

Глава 4. Люминесценция свободных экситонов и экситонно-примесных комплексов

Большую роль в формировании оптических свойств полупроводниковых кристаллов играют экситоны. Экситон — это двухчастичная система, состоящая из электрона и дырки, связанных кулоновским взаимодействием. Экситон может свободно перемещаться по кристаллу, его распространение в кристалле можно рассматривать, как распространение дипольной волны. В случае, когда расстояние между электроном и дыркой в экситоне много больше постоянной решетки, для его описания можно воспользоваться приближением эффективной массы, при этом структуру экситонных уровней можно получить в рамках водородоподобной модели.

Взаимодействие света с экситоном приводит к смешиванию световой и экситонной волны поляризации и появлению поляритонных состояний. Описание оптических процессов в экситонной области спектра в рамках поляритонной модели основывается на том, что светоэкситонные (поляритонные) состояния, будучи возбуждены в кристалле, взаимодействуют между собой и с другими электронными возбуждениями и несовершенствами кристаллической решетки. Результат взаимодействия существенно зависит от относительной доли электромагнитной и механической энергии, которой обладают светоэкситоны определенной частоты. Вероятность возбуждения в кристалле поляритонов светом, а также вероятность превращения поляритона в испускаемый кристаллом фотон (экситонная люминесценция) тем выше, чем больше доля электромагнитной энергии у данного поляритонного состояния. С другой стороны, вероятность рассеяния поляритонов на фонах и несовершенствах кристаллической решетки (истинное поглощение света) растет с увеличением доли в них механической энергии.

В случае прямого полупроводника взаимодействие поляритонов с акустическими фонами происходит в области $k \approx 0$, и в поглощении наблюдается линия конечной ширины. Положение максимума и форма линии экситонного поглощения при низких температурах обусловлена дисперсионной структурой в области резонанса, а при высоких — однородным уширением, связанным с рассеянием на фонах.

В спектре люминесценции высококачественных кристаллов при низких температурах контур линии экситонного излучения имеет вид дублета. Длинноволновый максимум линии излучения совпадает резонансной частотой экситонного осциллятора ω_0 , его положение обусловлено максимумом в функции распределения поляритонов. Коротковолновый максимум соответствует частоте продольного экситона ω_L , он связан с вкладом в излучение поляритонов верхней ветви дисперсионной зависимости светоэкситонов. Узость линий лю-

минесценции экситона в типичном полупроводниковом кристалле свидетельствуют о слабом взаимодействии экситонов с акустическими фононами (подробнее о свободных экситонах и поляритонных состояниях см. [18]).

Люминесценция свободных экситонов происходит не только в области линии резонансного экситонного поглощения. В спектрах люминесценции наблюдаются полосы излучения, обусловленные возможностью рождения и уничтожения оптических фононов, так называемые фононные повторения. Положение этих линий в спектре определяется законом сохранения энергии $\omega_{ph} = \omega_{exc} - m\omega_{LO}$, где m — целое число. В этом случае закон сохранения волнового вектора можно написать как $\mathbf{k}_{exc} = \mathbf{k}_{phon} + \mathbf{q}$, где \mathbf{k}_{exc} и \mathbf{k}_{phon} — волновые векторы экситона и фонона, \mathbf{q} — волновой вектор фотона.

Таким образом, в экситон-фононной люминесценции могут принимать участие экситоны с любым значением волнового вектора. В модельном кристалле CdS сильно проявляются фононные повторения с LO-фононом, имеющим в Γ -точке частоту $\omega_{LO} = 315 \text{ см}^{-1}$.

В поглощении экситон-фононным процессам соответствуют ступени, пороги которых отстоят от бесфононной линии поглощения на энергию соответствующего фонона, законы сохранения записываются в той же форме.

Форма бесфононной линии и фононных повторений

Экситон — квазичастица, обладающая одновременно корпускулярными и волновыми свойствами. Динамические процессы поглощения и излучения света должны определяться такими кинетическими (корпускулярными) параметрами, как групповая скорость, время и длина свободного пробега, сечение рассеяния, длина диффузии, плотность состояний. При этом поляритоны, принимающие участие в поглощении и излучении, могут иметь несколько различающуюся энергию, а максимумы соответствующих спектральных линий могут не совпадать. На форму бесфононной (резонансной) линии экситонной люминесценции оказывают влияние функция квазистационарного распределения экситонов по энергиям и вероятность превращения поляритонов в излучение на границе кристалла.

При определенных допущениях, форма линий фононных повторений соответствует кинетическому распределению экситонов. Как правило, время установления максвелловского распределения экситонов по энергиям мало по сравнению со временем жизни экситонов. В этом случае доля числа экситонов с энергией E_k

$$\frac{dN}{N} \sim E_{kin}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{kin}}{k_B T}\right) dE_k,$$

где $E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ — кинетическая энергия экситона.

Рассмотрим экситон-фононную люминесценцию экситона с излучением одного оптического фонона (первое фононное повторение). В соответствии с законом сохранения энергии кванта испускаемого света:

$$h\nu = E_g - G + E_{kin} - \hbar\omega_{LO},$$

где G — энергия связи экситона. Если пренебречь дисперсией фононов вблизи центра зоны Бриллюэна, то $\hbar\omega_{LO} \approx const$. Волновой вектор экситона, участвующего в процессе излучательной рекомбинации: $\mathbf{k}_{exc} = \mathbf{k}_{phon} + \mathbf{q}$. Известно, что волновой вектор фотона мал по сравнению с волновым вектором фонона в центре зоны Бриллюэна. В виду малости импульса фотона максимальный волновой вектор фонона, участвующего в формировании полосы фононного повторения приблизительно равен волновому вектору экситона, обладающего максимальной кинетической энергией.

Будем отсчитывать энергию от $E_g - G - \hbar\omega_{LO}$. Тогда $E = E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$.

Зависимость интенсивности люминесценции от энергии в области первого фононного повторения:

$$J(E) \sim \frac{dN}{N} E_{kin} \varphi_1(E_{kin}),$$

Здесь функция $\varphi_1(E_{kin})$ учитывает зависимость величины экситон-фононного взаимодействия от энергии (волнового вектора) экситона. Подставляя $\frac{dN}{N}$, получим:

$$J(E) \sim E_{kin}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{kin}}{k_B T}\right) \varphi_1(E_{kin}) dE_{kin}.$$

Рассмотрим экситон-фононную люминесценцию при взаимодействии экситона с двумя фононами $\hbar\omega'_{LO}$ и $\hbar\omega''_{LO}$ (второе фононное повторение). В этом случае:

$$h\nu = E_g - G + E_{kin} - \hbar\omega'_{LO} - \hbar\omega''_{LO},$$

$$\mathbf{k}_{exc} = \mathbf{q} + \mathbf{k}'_{ph} + \mathbf{k}''_{ph},$$

$$J(E) \sim E_{kin}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{kin}}{k_B T}\right) \varphi_2(E_{kin}) dE_{kin}.$$

Видно, что величины волновых векторов \mathbf{k}'_{ph} и \mathbf{k}''_{ph} по отдельности могут быть любыми, и, следовательно, второе фононное повторение должно быть шире первого и иметь более сложную форму. Однако если экситон слабо взаимодействует с фононами, имеющими большие значения k , отличие контура первого фононного повторения от контура второго фононного повторения невелико.

Таким образом, степень совпадения экспериментального контура с формой кинетического распределения экситонов определяется зависимостью $\varphi_n(E_{kin})$ от кинетической энергии. Если $\varphi_n(E_{kin})$ для n -ого фононного повторения слабо зависит от энергии, то форма фононного повторения точно отражает распределение экситонов по энергиям. Естественно, что изменение температуры сильно влияет на форму полос фононных повторений.

Вероятность излучения фононов $\varphi_n(E_{kin})$ определяется матричным элементом фрелиховского рассеяния экситонов на фононах. Фрелиховское взаимодействие есть взаимодействие экситона с колебаниями решетки, которое обусловлено макроскопическим электрическим полем продольных колебаний (фононов). Наиболее сильное взаимодействие имеет место при приблизительном равенстве радиуса экситона и так называемого радиуса фонона, определяемого его длиной волны (Λ_{phon}): $\Lambda_{phon} \approx r_{exc}$. Кроме того, на величину фрелиховского взаимодействия влияет соотношение эффективных масс электрона и дырки. Если массы одинаковы взаимодействие экситонов с продольными оптическими фононами отсутствует. При значительной разнице в массах экситон активно взаимодействует с фононами.

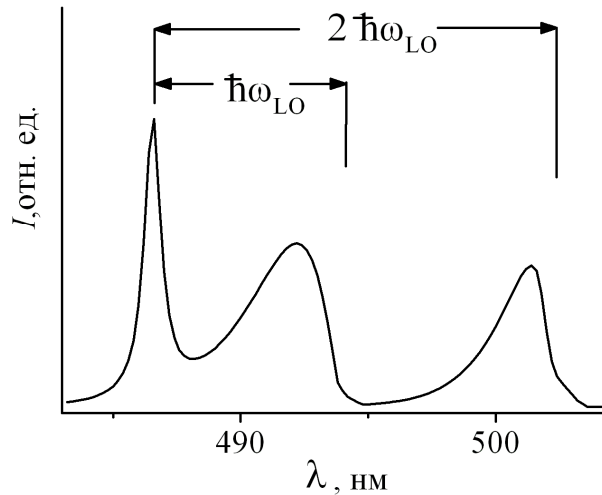


Рис. 4.1. Спектр люминесценции свободного экситона в кристалле сульфида кадмия с участием продольных оптических фононов $\hbar\omega_{LO} = 305 \text{ см}^{-1}$ ($T = 60 \text{ К}$).

Для первого фононного повторения в области $k \approx 0$ наблюдается линейная зависимость $\varphi_n(E_{kin})$ от кинетической энергии. Для второго фононного повторения $\varphi_n(E_{kin})$ практически не зависит от кинетической энергии, и, таким образом, форма полосы второго фононного повторения хорошо воспроизводит распределение экситонов по кинетическим энергиям (рис. 4.1).

Экситонно-примесные комплексы – основные типы

Рассмотрим влияние на движение экситона примесных центров. Взаимодействие экситона с примесью может привести к локализации экситона и образованию так называемого связанного экситона, или экситонно-примесного комплекса (ЭПК).

Существуют различные типы связанных экситонных состояний. К основным типам относятся: экситон, связанный на нейтральном доноре (или на нейтральном акцепторе), экситон, связанный на ионизированном доноре (или на ионизированном акцепторе), экситон, связанный на изоэлектронной примеси. Приняты следующие обозначения таких систем:

$[(+)eeh]$ — экситон, связанный на нейтральном доноре (акцепторе — $[(-)hhe]$)

$[(+)eh]$ — экситон, связанный на ионизированном доноре (акцепторе — $[(-)he]$)

$[(o)eh]$ — экситон, связанный на изоэлектронной примеси.

Вклад ЭПК в люминесценцию существенен при низких температурах. Характерной особенностью излучательной рекомбинации ЭПК является малая ширина линий.

Устойчивость ЭПК

Важным вопросом является вопрос о возможности существования многочастичной системы в стационарном состоянии, то есть вопрос об устойчивости ЭПК. Энергию связи экситона с примесным центром можно выразить через энергию связи электрона на доноре E_D (водородоподобная модель). Параметр, который определяет устойчивость экситонно-примесного комплекса, есть отношение эффективных масс электрона и дырки $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$. Энергия связи дырки на акцепторе дается выражением

$$E_A = \frac{m_h/m_0}{\epsilon_0^2} R_H = \frac{E_D}{\sigma}, \text{ где } R_H \text{ — постоянная Ридберга.}$$

Энергия связи электрона и дырки в свободном экситоне может быть представлена в виде: $G = \frac{E_D}{1 + \sigma}$.

Таким образом, можно получить энергию связи ЭПК E_i как функцию, зависящую от E_D или E_A для соответствующих типов ЭПК.

Расчет энергии связи – сложная вариационная процедура. Можно дать качественную оценку устойчивости ЭПК, опираясь на его сравнение с молекулой водорода. Экситон, связанный на нейтральном примесном центре, сопоставляют с нейтральной молекулой водорода, если же экситон связан на

ионизированном примесном центре, то его сопоставляет с ионизированной молекулой водорода.

Экситон, связанный на ионизированном доноре (акцепторе)

Одной из простых трехчастичных систем является ЭПК на основе ионизированного донора. Донор и электрон пространственно разделены и связаны кулоновским взаимодействием, поэтому реализуется потенциал, притягивающий дырку и спадающий как r^{-4} , подобно силам Ван-дер-Ваальса. Такие ЭПК могут образоваться только на однозарядных примесных центрах. Рассмотрим энергию связи и устойчивость системы экситон-ионизированный донор в зависимости от σ .

1) $\sigma = \frac{m_e}{m_h} \rightarrow 0$, то есть $m_e \ll m_h$. Такое соотношение эффективных масс

часто встречается в полупроводниках, например, в Ge, GaAs и др. Система, состоящая из донора, электрона и дырки с большой эффективной массой представляет собой аналог ионизированной молекулы водорода. Этот ион существует, он устойчив, и, следовательно, есть основания считать, что ЭПК [(+) eh] тоже может быть устойчивым. Гамильтониан системы (без учета спиновых состояний) запишем как

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + \frac{e^2}{\varepsilon} \left(-\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{eh}} \right).$$

Рассмотрим реакцию диссоциации ионизированной молекулы водорода H_2^+ : $H_2^+ \rightarrow H + H^+$. В ходе реакции выделяется энергия $W(H_2^+) = 2,791$ эВ. Полагая, что в связанном экситоне влияние экранирования дырки такое же, как в доноре можно написать:

$$\frac{E_{\text{ЭПК}}}{E_D} = \frac{W_{H_2^+}}{R_H} = \frac{2,791}{13,6} = 0,21,$$

где $E_{\text{ЭПК}}$ — энергия связи экситона на ионизированном доноре или акцепторе (такой ЭПК — аналог ионизированной молекулы водорода); E_D — энергия связи электрона на нейтральном доноре (аналог атома водорода).

2) $\sigma = \frac{m_e}{m_h} \rightarrow \infty$, то есть $m_e \gg m_h$. При таком соотношении масс радиус

орбиты дырки должен быть большим, и, следовательно, ее энергия связи мала. Естественно, встает вопрос о существовании критического значения параметра σ , такого, что, если $\sigma > \sigma_{\text{крит}}$, то ЭПК неустойчив. Различные расчеты давали $\sigma_{\text{крит}} < 1$. Экспериментально проверить справедливость таких оценок непросто, так как имеется лишь фиксированный набор значений эффективных масс электрона и дырки в кристаллах конкретных соединений.

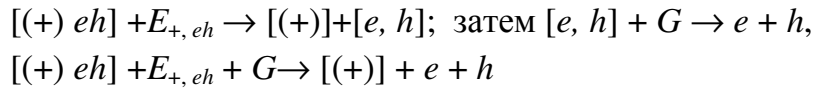
Все эти рассуждения верны и для ЭПК с ионизированным акцептором, если $\sigma_{\text{крит}} = \frac{m_h}{m_e}$. Однако, как правило, $m_e > m_h$, так что практически «симметрии» в этом вопросе нет. Учитывая критерий устойчивости $\sigma_{\text{крит}} < 1$, можно утверждать, что в конкретном кристалле существует либо ЭПК с участием ионизированного донора, либо ЭПК с участием ионизированного акцептора, либо неустойчивы оба эти комплекса.

Рассмотрим возможность образования ЭПК на ионизированном примесном центре в кристалле сульфиде кадмия, в котором подробно изучались спектры поглощения и излучения ЭПК. Для CdS $\sigma = \frac{m_e}{m_h} = 0,2$, и, следовательно, устойчив ЭПК на основе ионизированного донора. Поскольку $\frac{1}{\sigma} = 5$, то ЭПК на ионизированном акцепторе не образуется. При $m_e \approx m_h$ ЭПК с ионизированной примесью вообще невозможны, такая ситуация реализуется, например, в кремнии и закиси меди (Cu_2O).

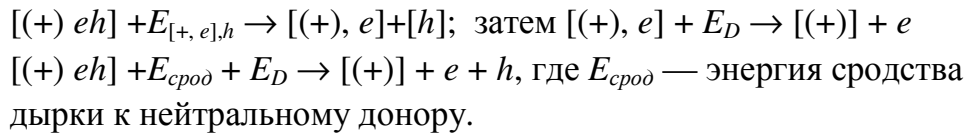
Распад ЭПК на ионизированном доноре

Можно показать, что экситон, связанный на ионизированном доноре, разрушается в результате последовательного отрыва от системы сначала дырки, а затем электрона. Другой вариант разрушения ЭПК – отрыв экситона как целого. Рассмотрим эти два случая, для которых начальным состоянием является экситон на ионизированном доноре, а конечным — ионизированный донор плюс свободные электрон и дырка.

Случай распада ЭПК, когда происходит отрыв экситона как целого идет по схеме:



Распад ЭПК с последовательным отрывом дырки и электрона:



Так как конечное и начальное состояния для обоих случаев одинаковы, можно написать: $E_{+, eh} + G = E_{\text{срод}} + E_D$. Откуда: $E_{\text{срод}} = E_{+, eh} + G - E_D = E_{+, eh} + E_D / (1 + \sigma) - E_D = E_{+, eh} - E_D [\sigma / (1 + \sigma)]$. Величина $E_D [\sigma / (1 + \sigma)]$ положительна, то есть $E_{\text{срод}} < E_{+, eh}$. А это означает, что энергия связи экситона на доноре больше энергии сродства дырки с ЭПК, что и требовалось доказать.

Экситон, связанный на нейтральном доноре (акцепторе)

ЭПК с участием нейтрального донора более сложная система, где с примесным ионом связаны три частицы: два электрона и одна дырка.

Если масса дырки много больше массы электрона (в пределе $\sigma = \frac{m_e}{m_h} \rightarrow 0$), то ЭПК с участием нейтрального донора подобен молекуле водорода. Примесный ион и тяжелая дырка являются аналогами двух ядер в молекуле H_2 , к ним добавляются два электрона. Энергия диссоциации молекулы H_2 равна 4,5 эВ. Для ЭПК можно написать следующее оценочное соотношение:

$$\frac{E_{\text{ЭПК}}}{E_D} = \frac{W_{H_2}}{R_H} = \frac{4,5}{13,6} = 0,33.$$

В другом предельном случае ($\sigma = \frac{m_e}{m_h} \rightarrow \infty$) дырка имеет большую орбиту, и ЭПК можно сопоставить с отрицательным ионом водорода H^- с энергией отрыва лишнего электрона $W_{H^-} = 0,75$ эВ. Тогда

$$\frac{E_{\text{ЭПК}}}{E_D} = \frac{W_{H^-}}{R_H} = \frac{0,75}{13,6} = 0,055.$$

Данный комплекс формально устойчив во всем интервале $0 < \sigma < \infty$ (рис. 4.2), так что одновременно существуют ЭПК, связанные как на доноре, так и на акцепторе. Следует отметить, что в случае несферических зон ($m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^*$) при усредненном значении величины $\bar{\sigma} = \frac{\bar{m}_e}{\bar{m}_h}$, связь в ЭПК сильнее, чем для σ в случае сферически симметричных зон. Зависимость энергии связи с нейтральным донором от значения параметра $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$ приведена на рис. 4.2.

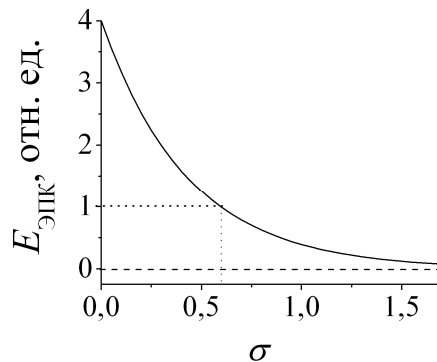


Рис. 4.2. Зависимость энергии связи экситона на доноре от соотношения эффективных масс электрона и дырки.

Характерный объем, занимаемый ЭПК в пространстве, определяется радиусом орбит носителей, движущихся вокруг примесного центра. ЭПК с нейтральным акцептором содержит две дырки и один электрон. Для характеристики относительного движения электронов и дырок в ЭПК с нейтральным акцептором введем радиус орбиты дырок (a) и радиус орбиты электрона (b). Боровский радиус дырки (электрона) определяется соотношением:

$$a^* = \frac{e^2}{2\epsilon E_i}.$$

Рассмотрим в качестве примера экситон, связанный на нейтральном акцепторе в кремнии. Значения параметров для ЭПК с участием различных нейтральных акцепторов в кремнии приведены в таблице.

Табл. 4.1. Энергии связи и радиусы для ЭПК в кремнии.

	E_i , эВ	a^*	a	b
Si:B	0.046	17.1	18.7	51.5
Si:Al	0.067	11.2	13.0	43.3
Si:Ga	0.071	11.1	12.2	42.1
Si:Jn	0.154	5.1	7.7	34.9

Поглощение и люминесценция ЭПК

Спектральные проявления связанных экситонов были впервые обнаружены при исследовании оптических свойств кремния. На экспериментальных спектрах были выявлены линии ЭПК, ширина которых оказалась меньше величины $k_B T$, что существенно отличает этот вид люминесценции от излучательной рекомбинации свободных носителей. Форма линии ЭПК немаксвелловская, при повышении температуры интенсивность этих линии уменьшается, одновременно становится заметной, а потом и доминирующей, линия излучательной рекомбинации свободных экситонов. Температурная устойчивость линий ЭПК определяется энергией связи.

Энергетическое положение линии в спектре определяется как энергией связи экситона на примеси, так и энергией связи электрона (дырки) на доноре (акцепторе). Поэтому положение линии ЭПК в оптических спектрах зависит от энергии связи примеси. Ввиду малой полуширины этих линий возможна уверенная индивидуализация образцов по спектрам люминесценции связанных экситонов.

Возможны два способа оптического возбуждения ЭПК. Первый способ резонансный, когда ЭПК образуется при поглощения кванта света с энергией $E_g - G - E_{\text{ЭПК}}$. Второй способ нерезонансный, когда при поглощении кванта света рождаются либо электрон и дырка, либо свободный экситон, которые потом связываются с примесным центром, образуя ЭПК. Первый способ образо-

вания ЭПК проявляется непосредственно в спектре поглощения света кристаллом (узкие линии с низкоэнергетической стороны от линии свободного экситона), второй — только в излучательной рекомбинации ЭПК.

На рис. 4.3 а представлена схема переходов в полупроводнике с примесным центром с учетом взаимодействия между электроном и дыркой. Введены обозначения:

- 1 — основное состояние кристалла D^0 ;
- 1 → 2 — переход электрона с уровня донора в зону проводимости;
- 1 → 3 — переход с рождением связанного экситона.
- 1 → 4 — донор остается нейтральным, рождается свободный экситон (связывание свободных электрона и дырки);
- 1 → 5 — возбуждение второго электрона на уровень донора с рождением свободной дырки. (сплошной спектр начиная с порога $E_g - E_{срод}$);
- 1 → 6 — переход из валентной зоны в зону проводимости, $E_{min} = E_g$;

В качестве примера на рис. 4.3 б приведен спектр поглощения такого полупроводника.

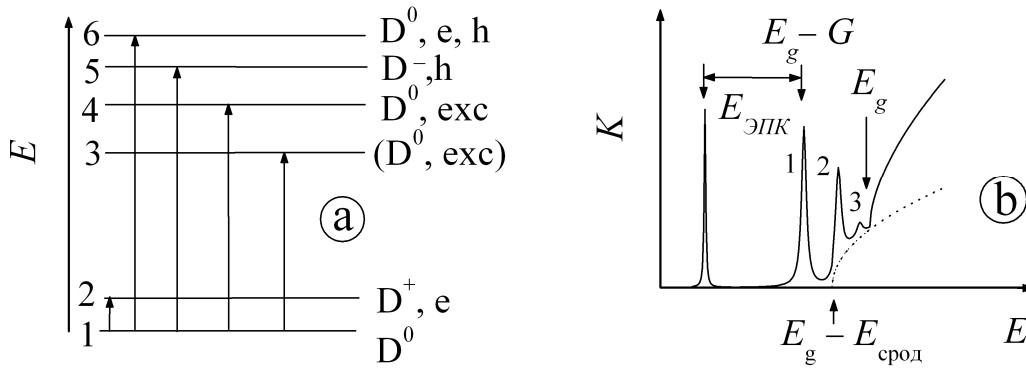


Рис.4.3. Схема оптических переходов (а) и спектр поглощения полупроводника с изолированным примесным центром вблизи края зоны (б).

Экситон может существовать около примеси и в возбужденном состоянии, соответствующие линии наблюдались в спектре поглощения CdS, и двуокиси олова SnO_2 .

Интенсивность спектральных линий ЭПК

Интенсивность линии поглощения (люминесценции) пропорциональна вероятности перехода с образованием связанного экситонного состояния и количеству осцилляторов на 1 см^3 (в данном случае примесных центров). Сила осциллятора такого оптического перехода может быть дана выражением

$$f \sim \left| \langle c | \hat{p} | v \rangle \right|^2 \left| \int \Phi(r_1, r_2) dr \right|^2.$$

Первый множитель в выражении для силы осциллятора $\langle c | \hat{p} | v \rangle$ — матричный элемент межзонного перехода для экситона, связанного на мелкой примеси, по-

сколькx волновую функцию мелкой примеси можно представить в виде линейной комбинации волновых функций зонных состояний. Следовательно, поглощение света с образованием ЭПК разрешено тогда, когда разрешен дипольный межзонный переход. Если межзонный переход запрещен, переходы в ЭПК также относятся к типу запрещенных и линии слабее. Во втором сомножителе $\Phi(r_1, r_2)$ — функция, описывающая относительное движение частиц в ЭПК. Величина $|\int \Phi(r_1, r_2) dr|^2$ зависит от устойчивости ЭПК. При неустойчивом ЭПК эта величина равна единице, но при уменьшении параметра σ сила осциллятора быстро возрастает.

Гигантская сила осциллятора в ЭПК

Величину силы осциллятора для ЭПК можно выразить и через параметры свободного экситона: радиус Бора, энергию связи, силу осциллятора. Волновая функция экситона, связанного на примеси, охватывает большую область пространства. Если переход в состояние свободного экситона разрешен, то сила осциллятора $f_i \sim E_i^{-3/2}$, где E_i — энергия связи экситона с дефектом.

Может показаться, что в отличие от свободных экситонов ЭПК не могут явиться причиной сильного поглощения (и люминесценции), так как количество примесных атомов на порядки меньше количества атомов основной решетки. В 60-е годы Рашбой и Гургенишвили была получена важная формула:

$$f_i = \left(\frac{E'_g}{G} \right)^{\frac{3}{2}} f_{f.ex.}, \text{ где } f_{f.ex.} \text{ — сила осциллятора свободного экситона. Параметр}$$

E'_g — величина порядка ширины экситонной зоны (0,1 – 1 эВ). Таким образом, если энергия связи экситона $G \approx 0,01$ эВ (это типичное значение), то разница для f_i и $f_{f.ex.}$ составляет 2 – 4 порядка. Отсюда следует, что при концентрации примеси 10^{16} см^{-3} интенсивность линии ЭПК лишь в 100 раз меньше, чем интенсивность линии свободного экситона. Это означает, что имеет место гигантская сила осциллятора перехода с резонансным рождением ЭПК.

С учетом кулоновского взаимодействия оптические переходы типа примесь-зона можно рассматривать как образование экситона около, например, нейтрального (ионизированного) донора, а обратные переходы с излучением света как аннигиляцию такого экситона. При низких температурах всё излучение должно идти через такой ЭПК (если $\sigma < \sigma_{\text{крит}}$), а не непосредственно с уровня, например, донора в валентную зону. При $k_B T > E_{\text{ЭПК}}$ — ЭПК диссоциирует и имеет место обычный переход примесь-зона. При высоком уровне возбуждения ЭПК насыщается, а свободный экситон насытить трудно, так что при сильной оптической накачке относительно усиливается излучение свободных экситонов.

ЭПК в непрямозонном кристалле

В непрямозонных полупроводниках, возможны прямые излучательные переходы с участием ЭПК, так же, как и в случае переходов примесь-зона (рис.2.9). Интенсивность таких переходов для мелких примесей мала, но она возрастает с увеличением глубины примесного уровня и энергии связи экситона на примеси. Как следует из соотношения неопределенности, чем меньше радиус ЭПК, тем больший набор различных значений волнового вектора k включает в себя соответствующий волновой пакет (из $\Delta p \Delta x = \hbar$ и $\Delta p = \hbar \Delta k$, следует $\Delta k \sim \frac{1}{\Delta x} \sim \frac{1}{r}$).

Первые наблюдения люминесценции ЭПК были проведены при сравнительном исследовании спектров нелегированного кремния и кремния, легированного мышьяком. На рис. 4.4 приведены спектры люминесценции

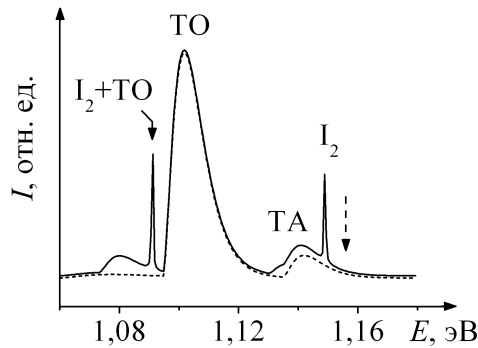


Рис. 4.4. Спектры люминесценции кремния, легированного мышьяком, (сплошная линия) и нелегированного кремния (пунктир) при $T = 25$ К. Пунктирной стрелкой указано положение свободного экситона при $T = 25$ К.

кремния, зарегистрированные при $T = 25$ К. Излучение свободных экситонов (пунктир) относится к непрямому переходу с участием фононов ТО и ТА. Эти переходы наблюдаются в чистом кристалле и при слабом легировании любыми примесями. В спектре люминесценции, кремния легированного мышьяком (сплошная линия) до 10^{16} см^{-3} , наблюдаются очень узкие линии с энергиями 1,091 и 1,149 эВ. Энергетический интервал между линиями $\Delta E = 0,058$ эВ, что совпадает с величиной энергии ТО-фонона.

Линия I_2 , наблюдаемая в спектре люминесценции легированного кремния, обусловлена прямым переходом ЭПК-валентная зона. Об этом свидетельствуют, во-первых, малая ширина линии – менее 4 см^{-1} ($5 \cdot 10^{-4}$ эВ), что соответствует инструментальному контуру прибора, и, во-вторых, форма линии. Эти линии не уширяются по Больцману, то есть имеет место рекомбина-

ция связанных носителей. Линии с такой энергией возникают только в Si:As, в чистом Si их нет, а при введении других примесей наблюдаются другие линии.

Природу наблюдаемых линий в чистом Si как излучение свободного экситона можно установить по их энергетическому положению и спектральной форме, обусловленной температурным распределением свободных экситонов. Положение фундаментального края поглощения $E_g^{25K}(Si) = 1,1698$ эВ, энергия связи донорного электрона на As $E_D(As) = 0,0537$ эВ (рис. 4.4). Энергия перехода донор-валентная зона $h\nu = E_g^{25K} - E_D + 0,5k_B T = 1,1179$ эВ, то есть энергия линии I_2 равная 1,149 эВ больше, чем возможный переход донор-валентная зона. Энергетический интервал между второй широкой полосой и известной энергией бесфононного свободного экситона ($E_{экс} = 1,156$ эВ) соответствует величине ТО-фонона. Следовательно, линии, наблюдаемые в спектре люминесценции нелегированного кремния, обусловлены излучательной рекомбинацией свободного экситона с рождением фононов (непрямой переход). Этот факт служит дополнительным подтверждением того, что узкие линии в спектре люминесценции легированного кремния обусловлены ЭПК.

Температурное тушение линий ЭПК. Энергия связи

При повышении температуры происходит уменьшение интенсивности линий излучения ЭПК с одновременным относительным увеличением интенсивности линии излучения свободного экситона. Под действием колебаний решетки ЭПК распадается. Этот процесс называется температурным тушением линии излучения ЭПК.

Исследуя процесс температурного тушения, можно определить энергию связи ЭПК. Для этого нужно найти соотношение интенсивностей излучения ЭПК и свободных экситонов при разных температурах. Интегральная интенсивность излучения свободного экситона пропорциональна $T^{3/2}$ ($J_{ex} = A T^{3/2}$), интегральная интенсивность излучения ЭПК пропорциональна $Ve^{\frac{E_{ЭПК}}{kT}}$. Отношение интенсивностей линий свободного и связанного экситонов при температурах T_1 и T_2 выглядит следующим образом:

$$\frac{J_{FE}}{J_{BE}} = R_1 = \frac{A}{B} T_1^{3/2} \exp\left(\frac{E_{ЭПК}}{k_B T_1}\right), \quad R_2 = \frac{A}{B} T_2^{3/2} \exp\left(\frac{E_{ЭПК}}{k_B T_2}\right),$$

$$\frac{R_1}{R_2} \cong \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_{ЭПК}}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right),$$

где значения R_1 и R_2 берутся из экспериментальных данных.

Для Si:Sb опыт дает $E_{ЭПК} = 0,0065$ эВ, то есть $E_{ЭПК} \approx 0,1E_D$, аналогичные результаты получаются для других доноров и акцепторов. Можно построить зависимость энергии связи $E_{ЭПК}$ для от энергии связи соответствующего донора

или акцептора. Для ЭПК с участием нейтральных доноров и акцепторов в кремнии и большинстве других полупроводников наблюдается прямая пропорциональная зависимость, известная как правило Хейнса (рис 4.5).

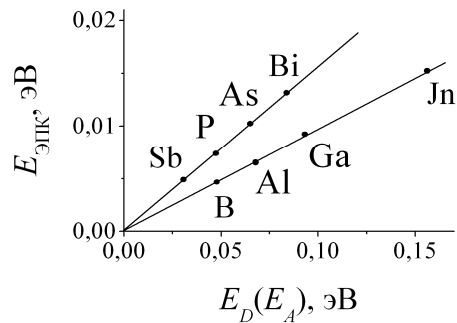


Рис. 4.5. Зависимость энергии связи ЭПК на нейтральной примеси от энергии ионизации донора (акцептора)

По результатам оптических исследований можно сделать определенные выводы о структуре ЭПК с участием ионизированных и нейтральных примесных центров.

1. В экситонно-примесном комплексе на основе ионизированного примесного центра дырка не связана с ионом донора через электрон. Экситон взаимодействует с ионизированным донором как целое и реализуется схема (+) + exc, а не [(+), e] + h. Если бы реализовывался последний вариант, то энергия связи такого ЭПК давалась бы выражением: $E_{\text{ЭПК}}^* = E_D + E_h - G$ или $E_{\text{ЭПК}}^* + G = E_D + E_h$, где E_h — энергия взаимодействия дырки с нейтральным донором. Обратимся к оценкам. Из эксперимента известно, что, например, для кремния $E_{\text{ЭПК}}^* \approx G$, то есть $E_D + E_h = 0$, следовательно E_h должна быть отрицательной величиной, то есть дырка отталкивается донором. Следовательно, комплекс состоит из экситона, связанного на ионизированном доноре как целое. В кремнии $m_e \approx m_h$, $\sigma = 1$, и согласно теории в нем не наблюдаются экситоны, связанных на ионизированных доноре или акцепторе.

2. ЭПК, связанный с нейтральным донором, должен иметь следующую структуру: ион донора, два электрона на первой (внутренней) орбите, одна дырка на следующей (внешней) орбите (рис 4.6). Такой ЭПК нельзя рассматривать как экситон, который связан на доноре как целое. Если бы экситон связывался на нейтральном доноре как целое, то связь определялась бы диполь-дипольным взаимодействием, то есть поляризационными силами, пропорциональными поляризуемости атома примеси. В таком случае $E_{\text{ЭПК}} \sim a_B^3$, и энергия связи быть больше для мелкого донора, что противоречит экспериментальным данным, в частности, для кремния, легированного бором и индием.

Эти выводы о структуре ЭПК, образованных на ионизированных и нейтральных примесных центрах, хорошо согласуются с экспериментальными результатами для Ge, Si, GaAs и некоторых других полупроводников. Следует

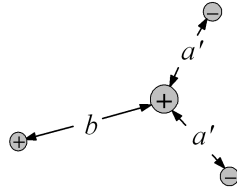


Рис. 4.6. ЭПК на нейтральном доноре.

отметить, что в кремнии по спектрам ЭПК была проведена идентификация неконтролируемых примесей, в частности, алюминия на уровне $10^{12} — 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, для кремния была реализована технология легирования при бомбардировке кристаллов быстрыми частицами. Например, при бомбардировке германия ядрами гелия (α -частицы) в результате ядерной реакции часть атомов Ge трансформируется в атомы P, что детектируется по появлению линий излучения соответствующего ЭПК. В некоторых полупроводниках трудно идентифицировать природу дефекта, на котором связывается экситон, если нет преднамеренного легирования.

В ряде кристаллов A_2B_6 , где $\sigma = 0,2$, для нейтральных акцепторов приблизительно выполняется соотношение $E_{\text{ЭПК}} = 0,1E_A$, а для нейтральных доноров $E_{\text{ЭПК}} = 0,2E_D$. Если воспользоваться теоретическим значением $\sigma = 0,2$, то для $E_{\text{ЭПК}}$ получим значения от 0,1 до 0,05 E_D . Однако точного согласия простой теории с экспериментом ожидать не следует, так как валентные зоны имеют сложную структуру.

Следует учесть, что выше мы не обсуждали о спиновые состояния частиц в ЭПК. В случае ЭПК с участием нейтрального донора у электронов согласно принципу Паули должны быть противоположно направленные спины, поскольку зона проводимости простая. Для экситона на нейтральном акцепторе ситуация сложнее, из-за того, что дырочная зона вырождена. Для ЭПК на ионизированном доноре возможны параллельная и антипараллельная ориентация спинов разноименных зарядов, которым вследствие спин-спинового взаимодействия соответствуют разные энергии (двойной уровень). Однако, оптически можно возбудить только одно спиновое состояние ЭПК с участием ионизированного донора, так как интеркомбинационные переходы запрещены.

Спектр кристаллов со слабым расщеплением зон кристаллическим полем

В кристаллах со структурой вюрцита верхняя валентная зона расщеплена за счет анизотропии внутрискристаллического поля (рис. 4.7). Энергетический интервал между этими зонами меньше энергии связи свободных экситонов и сравним с энергией связи экситона на примеси, поэтому в спектре наблюдается наложение линий ЭПК, образованных с участием А-экситонов и В-экситонов, образованных с участием дырок валентных зон А и В соответственно.

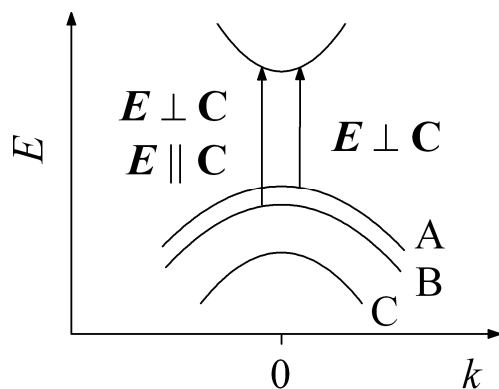


Рис. 4.7. Структура энергетических зон вблизи Г-точки для кристаллов со структурой вюрцита.

На рис. 4.8 представлены спектры поглощения кристалла сульфида кадмия, где реализуются ЭПК с участием экситонов А и В ($n=1$). Линии I_1 и I_2 — экситоны, связанные на нейтральном и ионизированном доноре.

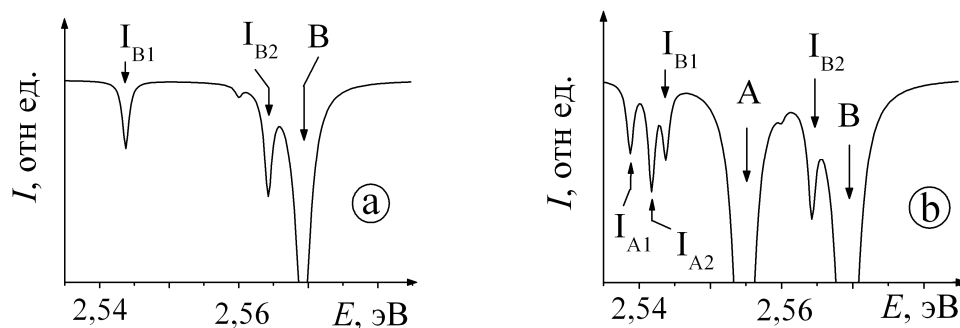


Рис. 4.8. Спектр люминесценции кристалла CdS в поляризации $E \parallel C$ (a) и $E \perp C$ (b).

При низкой температуре нет термической ионизации, и у ЭПК с А-экситоном есть один путь релаксации — излучательная рекомбинация с временем τ_1 . В этом случае полуширина линии в идеальном кристалле определяется соотношением $\Delta E \tau_1 = \hbar$. У ЭПК с В-экситоном, кроме излучательной рекомбинации (допустим, с тем же временем τ_1) есть возможность перейти с характерным временем τ_2 в состояние ЭПК с А-экситоном. Общее время жизни

определяется из соотношения для вероятностей переходов $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$. Переход из ЭПК с В-экситоном в ЭПК с А-экситоном происходит с излучением фононов, обычно $\tau_1 > \tau_2$, то есть линии ЭПК с В-экситоном должны быть шире, чем с А-экситоном, что и наблюдается в эксперименте. Ширина линий ЭПК с А-экситоном составляет 10^{-4} эВ, линий ЭПК с В-экситоном — 10^{-3} эВ.

Экситон у изоэлектронной примеси

Рассмотрим полупроводник, в котором часть атомов замещена изоэлектронной примесью. Электроотрицательность и ионный радиус примеси не такие, как у атомов основной решетки, вследствие чего искажается периодический потенциал и может возникнуть потенциальная яма. При достаточной величине возмущения, вносимого примесным центром, такая потенциальная яма может связать экситон и образуется ЭПК на изоэлектронной примеси. Типичный пример — кристалл GaP, легированный N, Sb, Bi и другими элементами групп III и IV.

Электронная структура экситона у изоэлектронной примеси представлена на рис. 4.9. Расщепление уровня Δ обусловлено существованием двух вариантов направлений спинов у электрона и дырки: параллельные спины (ортоконфигурация) и антипараллельные спины (параконфигурация).

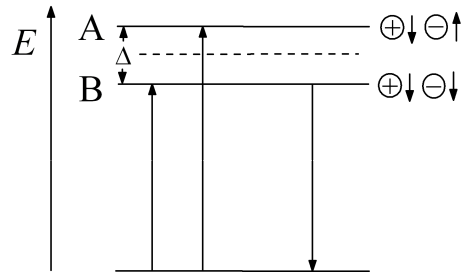


Рис. 4.9. Электронная структура экситона у изоэлектронной примеси с учетом различных ориентаций спинов в паре электрон-дырка.

В GaP:Sb $\Delta = 2,0$ мэВ, в спектре люминесценции при $T = 1,6$ К наблюдается только линия В, но уже при $T = 4,2$ К можно наблюдать линию А, причем даже более интенсивную, так как сила осциллятора линии А больше. В спектре поглощения при $T = 4,2$ К наблюдаются слабая линия В (параконфигурация) и сильная линия А (ортоконфигурация).

Разница электроотрицательностей для пары Р — Sb равна 0,2 эВ, для Р — Bi равна 0,3 эВ, поэтому энергия связи экситона на Bi больше (для Sb — 48 мэВ, для Bi — 97 мэВ). Вместе с тем разность электроотрицательностей для

пары P — N еще больше (0,9 эВ), но экситон связан слабо (только 11,4 мэВ). Это можно объяснить сильным искажением кристаллической ячейки вследствие большого различия ионных радиусов P и N (0,8 Å и 1,3 Å).

Экситон, связанный на двух дефектах

При достаточно сильном легировании большую роль начинают играть парные центры и более сложные группы близко расположенных центров — кластеры. Если легирование не слишком велико, и расстояние между примесными атомами варьируется в широких пределах, в спектрах излучения кристаллов наблюдаются экситоны, связанные на парах различного радиуса.

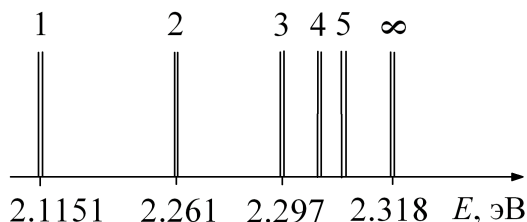


Рис. 4.10. Схема спектра поглощения экситона, связанного на парных дефектах, в кристалле GaP:N (радиус пары растет от 1 к ∞). T = 4,2 К.

Энергия связи экситона, локализованного на паре, зависит от расстояния между примесными центрами: для пары состоящей из ионов, расположенных в соседних ячейках, она экситона наибольшая, при увеличении радиуса пары стремится к $E_{\text{ЭПК}}$ — энергии связи экситона, локализованного на изолированном атоме. Каждая линия представляет собой дублет (рис. 4.10), так как возможно параллельное и антипараллельное выстраивание спинов электрона и дырки.

ДАП тоже может связать экситон, в принципе, система нейтральный донор – нейтральный акцептор может рассматриваться как экситон, связанный на заряженных доноре и акцепторе. В этом случае примеси заряжены противоположно, и серия соответствующих линий сходится в сторону низких энергий. Примером такого кристалла является GaP, легированный Zn и O.

При значительном увеличении концентрации изоэлектронной примеси следует говорить не о легированном кристалле, а о твердом растворе. В частности, азот хорошо растворяется в фосфиде галлия, образуя твердый раствор $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. В твердом растворе локализация экситонов происходит на флуктуациях состава, это явление, детально изученное экспериментально и теоретически, находится за рамками нашего пособия.

Экситон может связываться на структурных дефектах, дислокациях поверхностных потенциалах и других несовершенствах кристаллической решетки.

Оже-рекомбинация

Расчет времени жизни ЭПК по отношению к излучению дает большие значения порядка микросекунд. Это объясняется тем, что ЭПК — локализованное состояние. Измеренные экспериментально времена жизни отличаются от расчетного на 2 – 3 порядка в меньшую сторону (см. таблицу 4.2.). Основная причина такого различия — эффективные безизлучательные процессы с разрушением ЭПК. Оно может происходить, в частности, по механизму аналогичному Оже-эффекту в атомах. Поскольку Оже-процесс возможен лишь при наличии трех частиц, в случае ЭПК на ионизированной примеси этот механизм не реализуется.

Табл.4.2. Время затухания люминесценции ЭПК – расчетное и экспериментальное

примесь	τ_R (расчет)	τ_R (эксперимент)
GaP – S	10 мкс	21 нс
Si – As	750 мкс	80 нс

В ЭПК с участием нейтральной примеси при рекомбинации одного электрона с дыркой, высвободившаяся энергия может выделиться либо в виде кванта излучения, либо пойти на возбуждение второго электрона в область сплошного спектра (рис. 4.11). Вероятность передачи энергии второму электрону очень велика, сравнивая теоретические и экспериментальные времена затухания люминесценции ЭПК в фосфиде галлия, легированного серой, можно

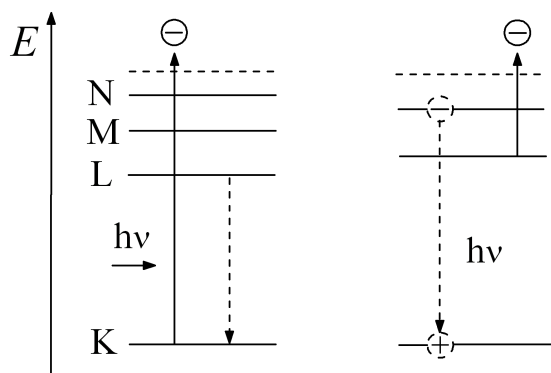


Рис.4.11. Оже-процесс в атоме (слева) и в ЭПК (справа).

сделать вывод, что на один акт излучательной аннигиляции ЭПК должно приходиться около 500 актов безизлучательной. Теоретическая оценка соотноше-

ния между процессами типа Оже и излучательной рекомбинацией для данной системы, в рамках модели, используемой в ядерной физике для коэффициента внутренней конверсии, показывает, что на один излучательный акт приходится 1200 безызлучательных.

Следует заметить, что при межзонном возбуждении происходит «подпитка» ЭПК через свободные экситоны, что увеличивает время затухания люминесценции ЭПК.

При Оже-рекомбинации возможно возбуждение второго электрона не только в зону, но и на дискретные уровни примесного центра. В этом случае энергия, передаваемая второму электрону при аннигиляции электронно-дырочной пары, дается выражением $E_n = E_D(1 - 1/n^2)$, где E_D — энергия ионизации донора (рис 4.12 а). Оставшаяся энергия выделяется в виде излучения и

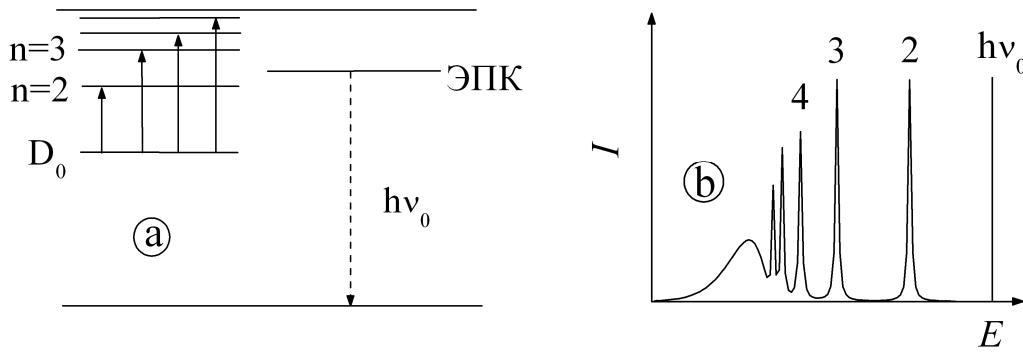


Рис.4.12. Возбуждение электрона на дискретные уровни донора при распаде ЭПК: схема переходов (а), спектр излучения (б).

образуется возбужденный донор. В этом случае энергия квантов излучения $h\nu_{изл}^{ЭПК} = h\nu_0 - E_D(1 - 1/n^2)$, где $h\nu_0$ — энергия кванта, излучаемого света при аннигиляции ЭПК в отсутствие Оже-процесса.

Интервал энергии излучения ЭПК, соответствующий одновременной ионизации донора и сообщению одному второму электрону кинетической энергии,

определяется выражением: $h\nu = h\nu_0 - E_D^{(n)} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

В спектре при этом (рис 4.12 б) наблюдается серия сбегающих к некоторому пределу линий и полоса, соответствующая непрерывной области спектра (ионизация донора).

Многоэкситонные комплексы

Связанный многоэкситонный примесный комплекс (МЭПК) содержит две или более электронно-дырочных пар. Такие комплексы описываются оболочечной моделью (в экспериментальных спектрах наблюдаются более десятка линий). Энергия связи МЭПК зависит от числа электронов и дырок, располо-

женных на оболочках, наибольшую энергию связи будут иметь МЭПК, оболочки которых полностью заполнены. Для Si:P МЭПК с двумя экситонами будет связан с примесным центром слабее, чем ЭПК, а МЭПК с четырьмя экситонами сильнее, чем ЭПК. В спектрах поглощения наблюдение линий МЭПК затруднено ввиду малых сил осцилляторов электронных переходов в этих комплексах. Наблюдать МЭПК можно в спектрах фотолюминесценции высококачественных кристаллов при правильно выбранных концентрации доноров (акцепторов) и уровне оптического возбуждения и очень низких температурах. В этом случае в спектрах люминесценции можно обнаруживаются группы узких линий, лежащих по энергии ниже линии излучения обычного ЭПК.

Определение типа центра, с которым связан экситон

Идентифицировать линии ЭПК в спектре поглощения (люминесценции), можно, учитывая их положение относительно линии свободного экситона, узость линий, резонансный характер поглощения и люминесценции, изменчивость положения линий в спектре от образца к образцу. Поляризация излучения мелких ЭПК соответствует поляризации излучения соответствующих свободных экситонов, для глубоких примесей это выполняется, поскольку происходит смешивание состояний различных зон. Определить природу линий можно по температурной зависимости — интенсивность линии ЭПК, быстро уменьшается с температурой, не испытывая температурного уширения, при одновременном увеличении интенсивности линии свободного экситона. Фононные повторения ЭПК узкие, поскольку у ЭПК нет распределения по кинетической энергии.

Химическую природу центра, на котором связан экситон, можно определить по данным легирования, для основных полупроводниковых кристаллов энергии связи для ЭПК на основе конкретных доноров и акцепторов надежно измерены.

Для определения электронной природы центра (ионизированный или нейтральный, донор или акцептор) существует несколько методик, используемых при регистрации спектра поглощения. Одна из них заключается в применении инфракрасной подсветки с энергией кванта $h\nu \approx E_A, E_D$, позволяющей изменить зарядовое состояние доноров и акцепторов. Напомним, что кванты света с $h\nu \gg E_A, E_D$, не могут возбудить электрон (дырку) с уровня донора (акцептора) в зону проводимости (валентную зону).

Рассмотрим для примера спектр поглощения кристалла CdS при $T = 2$ К. I_2 — экситон на нейтральном доноре, I_3 — экситон на ионизированном доноре. В отсутствие инфракрасной подсветки соотношение интенсивностей I_2 и I_3 определяется степенью компенсации. Предположим, что $N_D^+ = N_A$, тогда в обычных условиях $N_D^0 = N_D - N_A$, однако, если спектр регистрируется при

инфракрасной подсветке, соотношение интенсивностей I_2 и I_3 уже зависит от интенсивности подсветки (рис. 4.13). Если в отсутствие инфракрасной

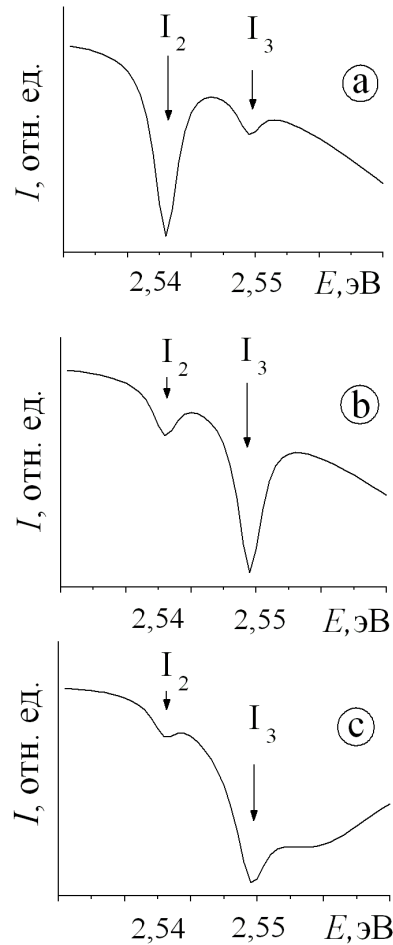


Рис.4.13. Спектр поглощения сульфида кадмия при $T = 2 \text{ К}$ в области ЭПК при различной интенсивности инфракрасной подсветки $I_{ИК}$ (а — $I_{ИК} = 0$; б — $I_{ИК} = J_1$; с — $I_{ИК} = J_2$ ($J_2 > J_1$)).

подсветки в спектре поглощения CdS преобладает линия I_2 (рис. 4.13 а), то при некотором значении интенсивности инфракрасной подсветке ($I_{ИК} = J_1$) соотношение интенсивностей линий поглощения меняется в пользу линии I_3 (рис. 4.13 б). Увеличение интенсивности инфракрасной подсветки ($I_{ИК} = J_2$, где $J_2 > J_1$) приводит к дальнейшему относительному уменьшению интенсивности линии поглощения I_2 и уширению структуры в спектре поглощения. В CdS $m_e/m_h = 0,2$, поэтому ЭПК на ионизированном акцепторе не образуется. Экситону на нейтральном акцепторе соответствует еще более длинноволновая линия I_1 . Этот ЭПК также разрушается при инфракрасной подсветке, поскольку дырка переходит в валентную зону.

Ионизация примесей может происходить и в электрическом внешнем или приповерхностном поле. При увеличении напряженности электрического поля,

приложенного к кристаллу, интенсивность линий ЭПК на основе нейтральных центрах уменьшается.

Магнитооптические исследования ЭПК

Дополнительную информацию о примесных центрах и параметрах кристалла можно получить, исследуя спектры ЭПК во внешнем магнитном поле (эффект Зеемана). Условием, при котором возможна надежная интерпретация экспериментальных данных, является малая глубина примесного центра. Тогда вкладом локализирующего потенциала (дополнительным расщеплением линий, изменением правил отбора) можно пренебречь. В этом случае отклик на внешние поля, определяется, в первую очередь, фундаментальными характеристиками кристалла.

Рассмотрим ЭПК на нейтральном доноре в магнитном поле. Схема основного и возбужденного состояний комплекса изображена на рис. 4.14.

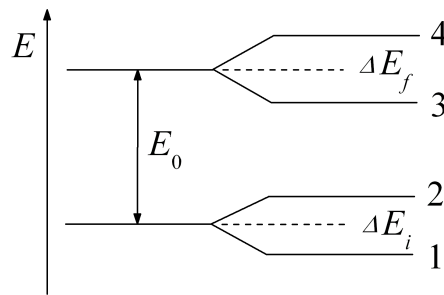


Рис. 4.14. Схема расщепления уровней ЭПК с участием нейтрального донора (акцептора) в магнитном поле: уровни основного состояния (1, 2) и уровни возбужденного состояния (3, 4).

Основное состояние расщепляется в дублет — это спиновое расщепление уровня электрона (дырки). Расщепление энергетических уровней ΔE_i и ΔE_f определяется напряженностью магнитного поля и соответствующим g -фактором:

$\Delta E_i = g_i \beta H$ (основное состояние), $\Delta E_f = g_f \beta H$ (возбужденное состояние), где g_i — факторы спектроскопического расщепления. Энергии переходов между возбужденными и основными состояниями выражаются через величины расщеплений ΔE_i и ΔE_f :

$$h\nu_{13} = E_0 + 1/2 \beta H(g_i - g_f), \quad h\nu_{14} = E_0 + 1/2 \beta H(g_i + g_f), \\ h\nu_{23} = E_0 - 1/2 \beta H(g_i + g_f), \quad h\nu_{24} = E_0 - 1/2 \beta H(g_i - g_f).$$

В частном случае, когда $g_i = g_f = g$, имеем:

$$h\nu_{13} = h\nu_{24} = E_0, \quad h\nu_{14} = E_0 + g \beta H; \quad h\nu_{23} = E_0 - g \beta H.$$

Схемы оптических переходов и соответствующих спектров поглощения и излучения при $T = 0$ приведены на рис. 4.15.

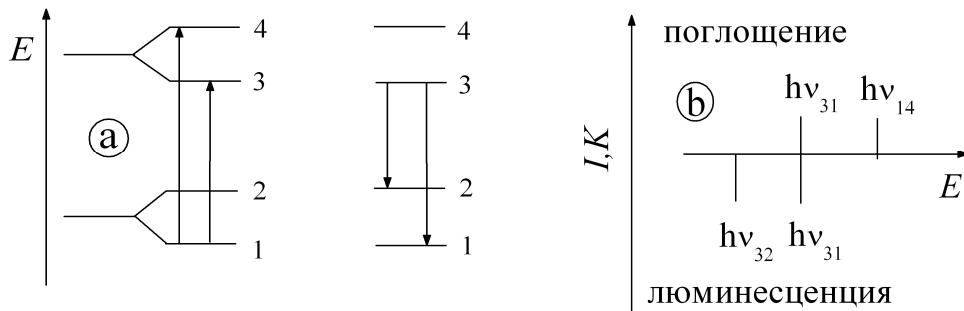


Рис. 4.15. Схемы оптических переходов (а) и спектров поглощения и излучения света для ЭПК с участием нейтрального донора (акцептора) при $T = 0$ К (b).

При более высоких температурах заселяются уровни 2 и 4, поэтому как в поглощении, так и в люминесценции наблюдаются четыре линии (рис. 4.16).

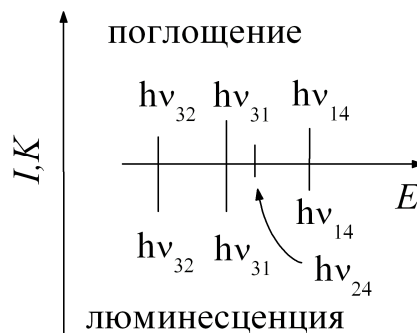


Рис. 4.16. Спектры поглощения и люминесценции для ЭПК с участием нейтрального донора (акцептора) при $T > 0$ К.

В магнитооптическом расщеплении линии ЭПК проявляется анизотропия g -фактора электронных зон кристалла. В CdS g -фактор электрона g_e почти изо-

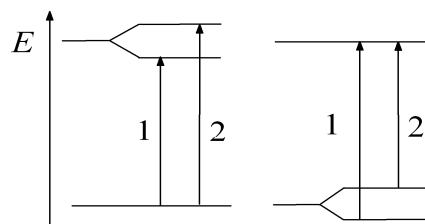


Рис.4.17. Кристалл CdS: схема переходов при поглощении и излучении света для ЭПК, связанного на нейтральном акцепторе (слева) и доноре (справа), в магнитном поле в геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$.

тропен ($g_{e\parallel} = 1,73 \pm 0,05$; $g_{e\perp} = 1,72 \pm 0,1$), но g -фактор дырки сильно зависит от угла между кристаллографической осью шестого порядка \mathbf{C} и направлением магнитного поля \mathbf{H} : $g_h = g_{h0} \cos \theta$, где θ - угол между \mathbf{C} и \mathbf{H} . По этой причине в

геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ для экситона, связанного на нейтральном акцепторе, расщепляется только уровень ЭПК, а в случае нейтрального донора — только уровень электрона на доноре (рис. 4.17).

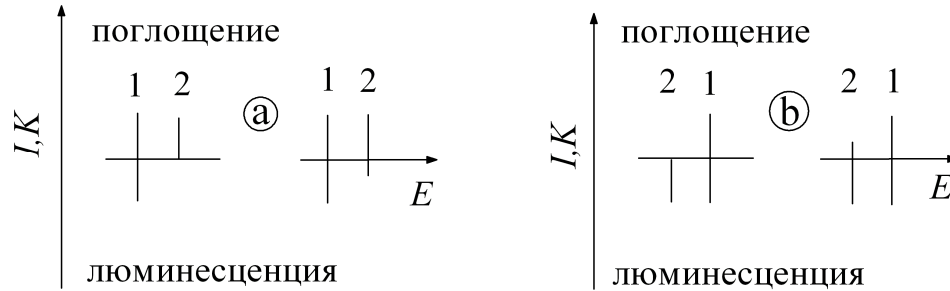


Рис. 4.18. Спектры поглощения и люминесценции для ЭПК, связанного на акцепторе (а) и доноре (б), в магнитном поле в геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$.

Это позволяет легко отличить два типа ЭПК по оптическим спектрам при низких температурах (рис. 4.18). В спектре поглощения экситона, связанного на доноре, проявляется одна интенсивная линия, а в спектре люминесценции две. Для экситона, связанного на акцепторе ситуация обратная.

Ионизированная примесь

Для ЭПК с участием ионизированного примесного центра основное состояние не расщепляется, возбужденное расщеплено обменными эффектами уже при $\mathbf{H} = 0$, так как возможны параллельное и антипараллельное спиновые состояния электрона и дырки (рис 4.19).

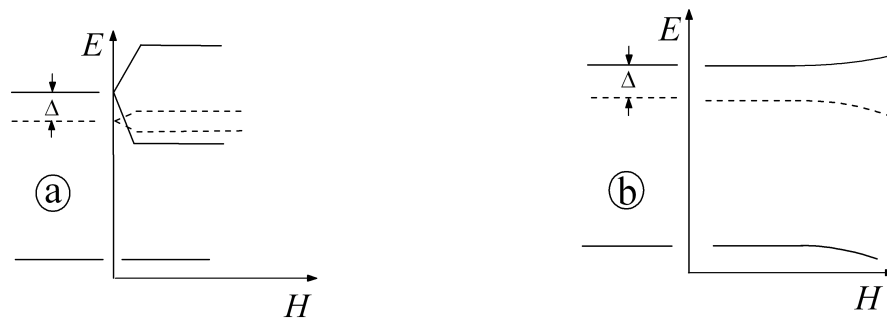


Рис.4.19. Схема расщепления линии ЭПК на ионизированном примесном центре в магнитном поле для кристалла CdS в двух геометриях: а) $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}$; б) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}$.

При $\mathbf{H} = 0$ переход в одно из этих состояний разрешен, в другое запрещен, расщепление компонент дублета в поле определяется g -факторами электрона и дырки. В кристалле сульфида кадмия в геометрии $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}$ расщепляется каждая компонента дублета, так как оба g -фактора не равны нулю. В геометрии

B **||** ***C*** в спектре поглощения при росте поля наблюдается только смещение линий. Изменение энергетического положения линии дается выражением

$$\Delta E = \Delta/2 \pm 1/2[\Delta^2 + (g_e\beta H)^2]^{1/2}.$$

При увеличении напряженности магнитного поля волновые функции различных состояний ЭПК, так что в спектрах проявляются новые линии.