



Санкт-Петербургский
Государственный
Университет

Приоритетный
национальный проект
«ОБРАЗОВАНИЕ»



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

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

Физический факультет

Кафедра Физики Твёрдого Тела

В.Ф. Агекян

ОСНОВЫ ФОТОНИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ И НАНОСТРУКТУР

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2007

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

Рецензент: д.ф.м.н. Смирнов М.Б.

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

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

ВВЕДЕНИЕ

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

Часть I.

ОБЪЕМНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ

1. СВЕДЕНИЯ О ЗОННОЙ СТРУКТУРЕ ВАЖНЕЙШИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

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

1.1. Кристаллы с непрямым межзонным переходом

Кремний, Si, структура алмаза:

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

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

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

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

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

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

Германий, Ge, структура алмаза:

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

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

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

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

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

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

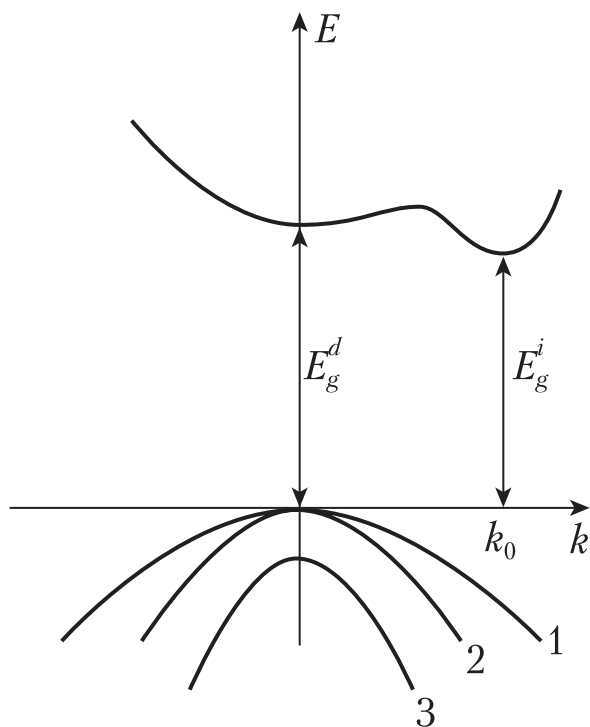


Рис. 1. Схема экстремумов энергетических зон в непрямозонном полупроводнике со структурой алмаза и сфалерита (Ge, Si, GaP, AlAs).

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Кристаллы с прямым межзонным переходом

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

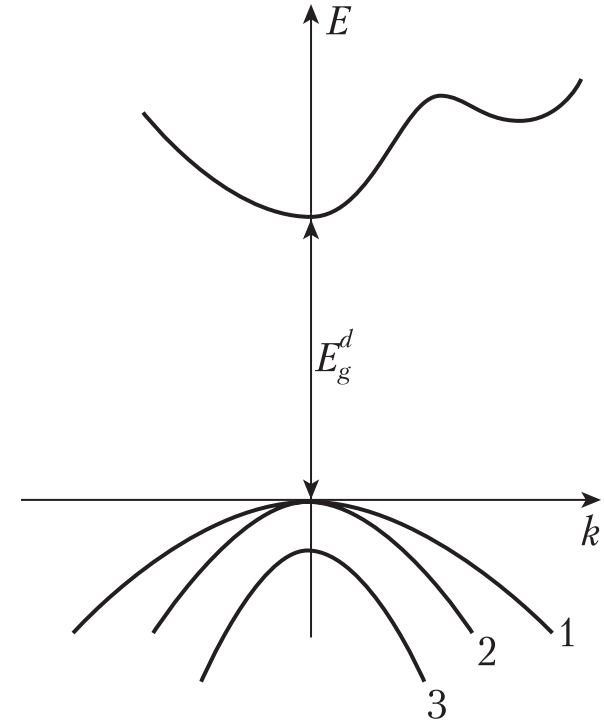


Рис. 2. Схема экстремумов энергетических зон в прямозонном полупроводнике со структурой сфалерита (GaAs, InAs, InP, InSb, CdTe и др.).

Гексагональные кристаллы с прямым межзонным переходом:

Нитрид галлия, GaN, структура вюртцита:

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

Сульфид кадмия, CdS, структура вюртцита:

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

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

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

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

Селенид кадмия, CdSe, структура вюрцита:

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

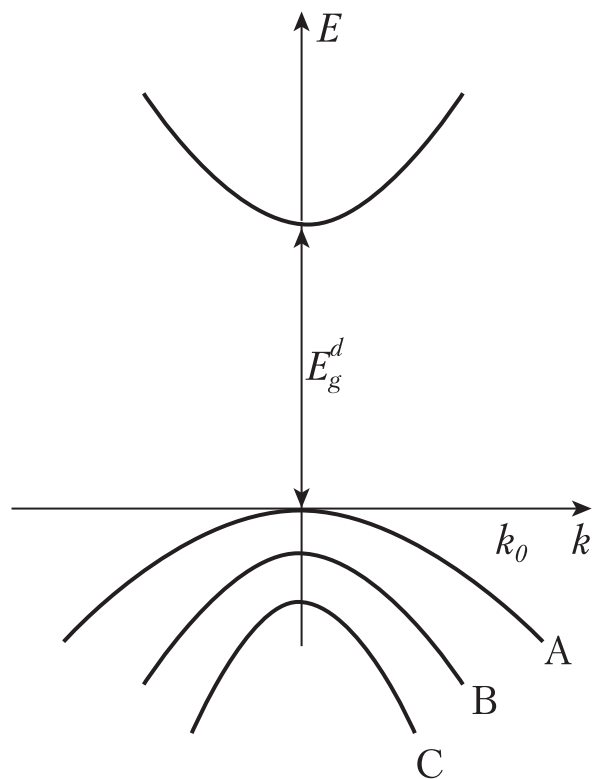


Рис. 3. Схема экстремумов энергетических зон в полупроводнике со структурой вюрцита (GaN, CdS, CdSe, ZnS и др.).

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

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

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

Оксид цинка, ZnO, структура вюрцита:

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

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

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

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

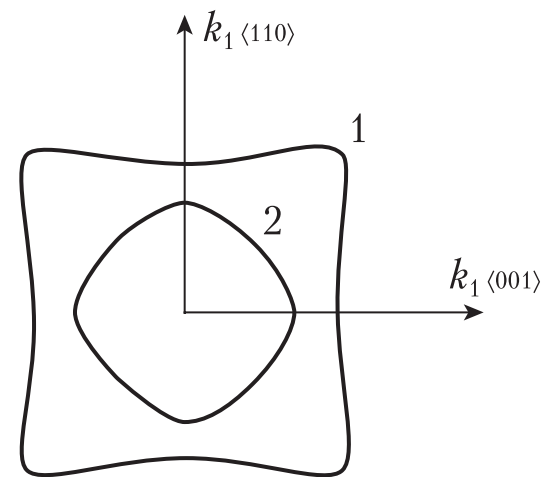


Рис. 4. Форма изоэнергетических сечений верхних валентных подзон кристаллов со структурой алмаза и сфалерита (тяжелые и легкие дырки).

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

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

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

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

2. ЭКСИТОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ — ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

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

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

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

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

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

и энергия кристалла изменится на величину

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

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

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

Энергия кристалла с учетом миграции представляется как

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

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

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

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

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

3.1. Модель экситона большого радиуса

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

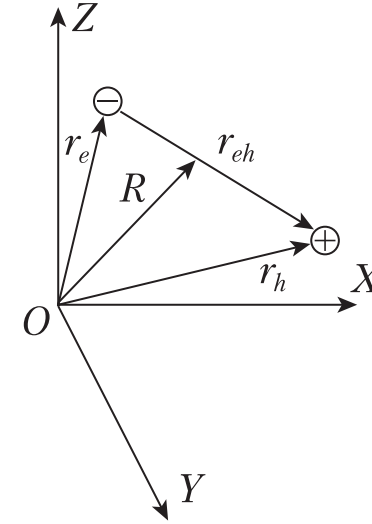


Рис. 5. Радиусы-векторы, используемые для описания экситонных состояний большого радиуса в полупроводниковых кристаллах (см. текст).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2. Параметры экситонов большого радиуса

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

Волновая функция основного состояния экситона

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

фурье-образ этой функции

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

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

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

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

3.3. Эффективная диэлектрическая проницаемость

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

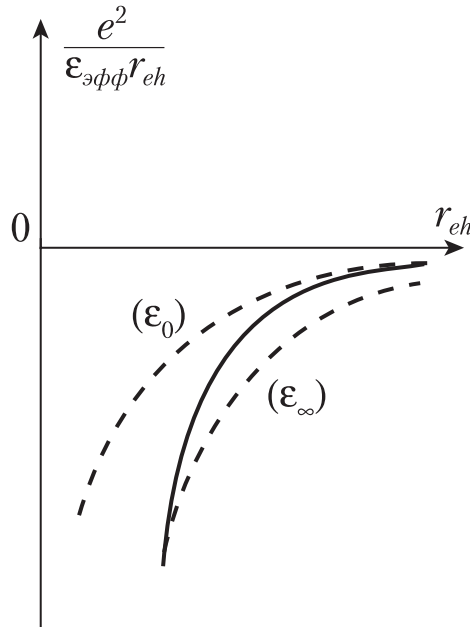


Рис. 6. Эффективный кулоновский потенциал, описывающий электронно-дырочное взаимодействие в экситоне (сплошная линия). Штриховыми линиями показаны кулоновские потенциалы с низкочастотным и высокочастотным значениями диэлектрической проницаемости.

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

$$1/\varepsilon(r_{eh}) = \{1/\varepsilon_\infty - (1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)[1 - \exp(-r_{eh}/\rho_e)/2 + \exp(-r_{eh}/\rho_h)/2]\}, \quad (4)$$

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

При больших r_{eh} $1/\varepsilon(r_{eh}) \rightarrow 1/\varepsilon_0$, при малых r_{eh} $1/\varepsilon(r_{eh}) \rightarrow 1/\varepsilon_\infty$, между этими значениями r_{eh} находится переходная область. Для экситонных уровней с большими n , естественно, годится значение ε_∞ , но, как увидим далее, не во всех полупроводниках это справедливо для основного состояния экситона с $n=1$. Графически кулоновский потенциал с эффективным значением $\varepsilon(r_{eh})$ (4) представлен на рис.6 сплошной линией.

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

3.4. Уровни энергии и спектр поглощения экситона

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

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

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

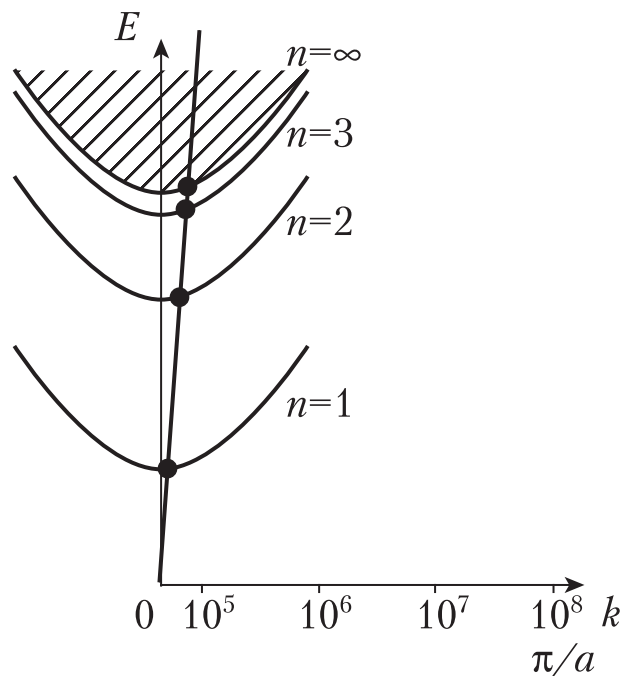


Рис. 7. Дисперсионные зависимости экситонных зон и фотона. Точки пересечения соответствуют линиям спектра поглощения экситона.

4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭКСИТОНА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.1. Кубические кристаллы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

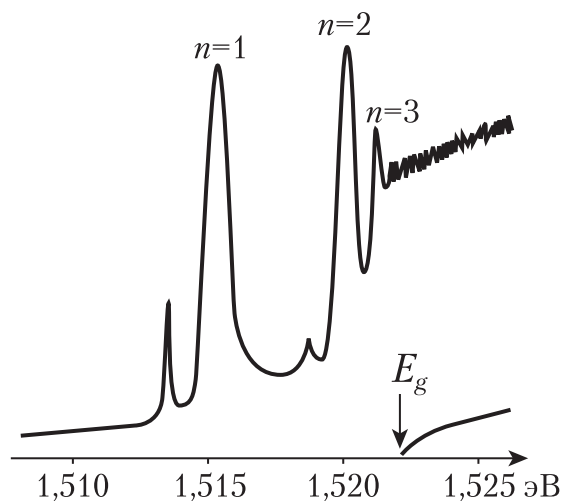


Рис. 8. Спектр поглощения арсенида галлия при $T=2$ К (экситонные резонансы с $n=1, 2, 3$).

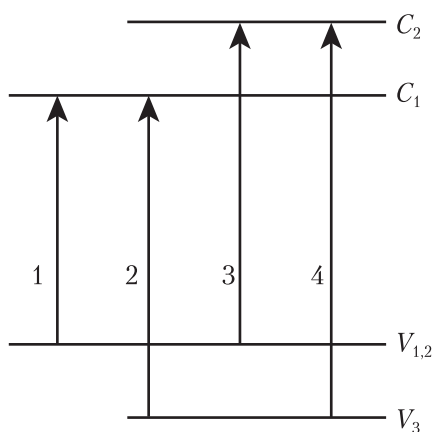


Рис. 9. Схема переходов между валентными подзонами и зонами проводимости в окиси меди Cu_2O . Переходам 1–4 соответствуют экситонные серии, в спектре поглощения желтой серии экситона (переход 1) наблюдается более 10 линий.

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

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

4.2. Анизотропные кристаллы

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

l -вырождения. Наиболее актуально рассмотрение гексагональных кристаллов с решетками типа вюртцита W (симметрия C_{3v}) — CdS и CdSe группы II–VI, нитридов группы III–V и тетрагональных кристаллов с решеткой рутила (симметрия D_{4h}) — SnO_2 , TiO_2 , GeO_2 . Экситонные спектры поглощения и люминесценции сульфида и селенида кадмия будут рассмотрены позже, сейчас мы ограничимся общей характеристикой. В кубических кристаллах групп IV, III–V и II–VI валентная зона расщеплена спин-орбитальным взаимодействием на две компоненты (верхняя дважды вырождена, нижняя невырождена). В гексагональном кристалле вырождение верхней компоненты снимается кристаллическим полем. Как говорилось выше, в кристаллах с симметрией вюртцита наблюдаются три близких по энергии межзонных перехода и, соответственно, три экситонных серии А, В и С. Межзонный переход и примыкающая к нему экситонная серия поляризованы одинаково: А перпендикулярно оси шестого порядка, В и С — параллельно этой оси. По изложенным выше причинам серия А содержит самые узкие линии, которые наблюдаются до $n=4$ и хорошо укладываются в водородоподобную серию. В двуокиси олова наблюдается одна водородоподобная серия линий до $n=6$, поляризованная перпендикулярно оси четвертого порядка, в поляризации параллельной этой оси край поглощения расположен выше по энергии и является бесструктурным. В обеих группах кристаллов уровни экситонов типа s ($l=0$), p_0 ($l=1$) и $p_{\pm 1}$ ($l=1$) имеют различные энергии, так что тонкая структура серий является сложной (вырождение уровня $p_{\pm 1}$ снимается только магнитным полем). В кубических кристаллах вырождение по l также снимается, но не кристаллическим полем, а вследствие других причин, в частности, экситон-фононным взаимодействием.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$E_s = 2,5753; \quad E_{p0} = 2,57508; \quad E_{p\pm 1} = 2,57575 \text{ эВ.}$$

5. МЕЖЗОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ БЕЗ УЧЕТА ЭКСИТОННОГО ЭФФЕКТА

5.1. Матричный элемент перехода зона-зона и коэффициент поглощения

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

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

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

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

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

Вероятность межзонного оптического перехода (частотная зависимость поглощения) определяется выражением

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таким образом, для коэффициента поглощения имеем:

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

и для ε_2 учетом (9):

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

5.2. Прямой разрешенный переход

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

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

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

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

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

5.3. Прямой запрещенный переход

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

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

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

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

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

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

5.4. Непрямой переход

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

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

взаимодействия электрона с фононом [переходы (1) и (2) на рис.10].

Для вероятности такого процесса в единицу времени имеем:

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

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

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

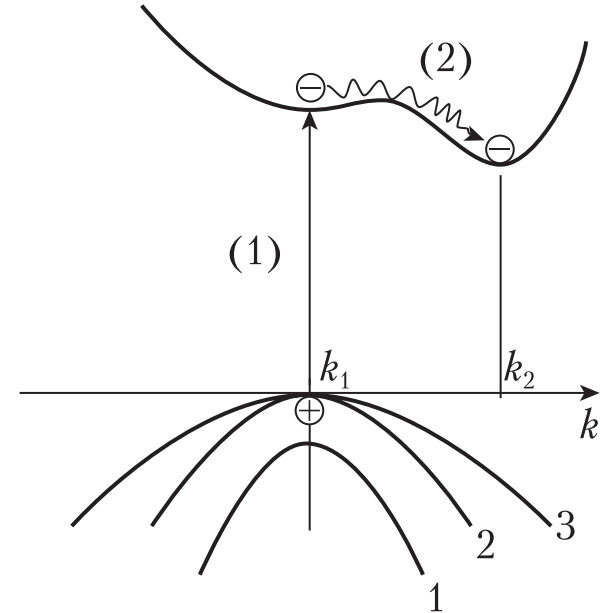


Рис. 10. Схема возбуждения электрона в зону проводимости в непрямоном кристалле. Прямой виртуальный переход (1) и рассеяние на фононе в не прямой минимум (2) соответствуют квантовомеханическому описанию процесса.

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

$$\times \left| \frac{\langle \Psi_{ck_2} | V_{eL}(k_{phon}, r) | \Psi_{\beta k_1} \rangle \langle \Psi_{\beta k_1} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{vk_1} \rangle}{E_{\beta}(k_1) - E_v(k_1) \pm \hbar \omega_{phon}} \right|^2 \times$$

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

Будем считать, что величина

$$C = \left| \frac{\langle \Psi_{ck_2} | V_{eL}(k_{phon}, r) | \Psi_{\beta k_1} \rangle \langle \Psi_{\beta k_1} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{vk_1} \rangle}{E_{\beta}(k_1) - E_v(k_1) \pm \hbar \omega_{phon}} \right|^2 \quad (18)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.1. Экситонный спектр кристаллов с прямым разрешенным межзонным переходом

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

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

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

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

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

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

6.2. Экситонный спектр кристаллов с прямым запрещенным межзонным переходом

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

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

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

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

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

6.3. Экситонный спектр кристаллов с непрямым разрешенным переходом

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7. ЭКСИТОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВЫСОКОЙ МУЛЬТИПОЛЬНОСТИ

Вероятность оптического перехода можно записать как

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

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

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

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

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

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

8. ЭКСИТОНЫ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

8.1. Экситон в магнитном поле

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

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

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

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

Преобразуем (25) следующим образом:

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

Учитывая, что дивергенция A равна нулю, получим:

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

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

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

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

$$\text{I} \quad | \quad \text{II} \quad | \quad \text{III} \quad | \quad \text{IV} \quad | \quad$$

Волновая функция экситона в магнитном поле имеет вид:

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

тогда как в нулевом магнитном поле волновая функция экситона

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

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

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

I — экситон в нулевом поле,

II — эффект Зеемана

III — диамагнитный сдвиг

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

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

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

где L — оператор орбитального момента. Если мы имеем дело, например, с p -типом экситона ($l=1$), то для магнитного квантового числа m возможны три значения $-1, 0, +1$, и наблюдается зеемановский триплет. Сдвиги боковых компонент в магнитном поле составляют $\Delta\nu = \pm \frac{\mu_B^{eh} H}{h}$, где μ_B^{eh} — магнетон Бора для экситона. Существенно,

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

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

где Δ — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

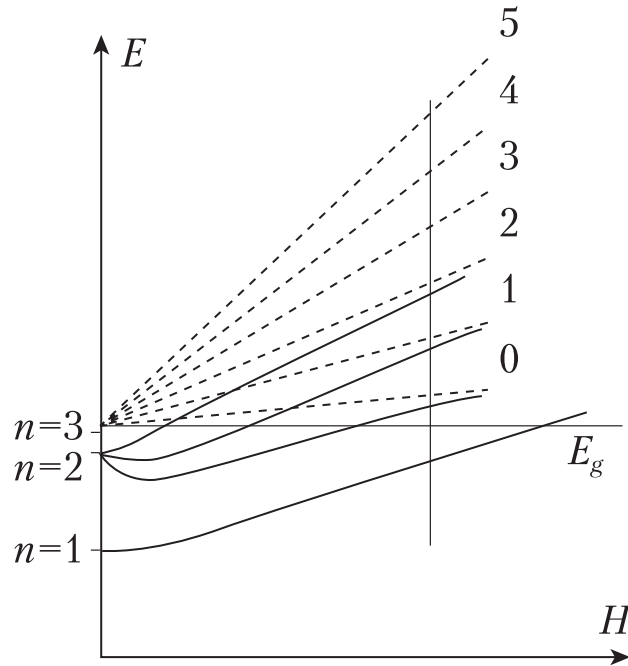


Рис. 11. Схема электронных уровней кристалла в магнитном поле. Веер сплошных прямых представляет уровни Ландау для зонных состояний, штриховыми линиями показаны зеемановские расщепления и диамагнитные сдвиги дискретных экситонных уровней.

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

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

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

Из соотношения (29) можно оценить значения магнитных полей, соответствующих условию $\hbar\omega(\omega_c^e + \omega_c^h) = R_{ex}$ для различных полупроводниковых кристаллов: Cu₂O — 2,106, GaAs — 105, Ge — 104 Гс и т. д. Приведенные значения относятся к уровню экситона с $n=1$, естественно, что для состояний с $n>1$ критическое поле ниже в n^{-2} раз. Вспомним, что по мере роста H от нуля энергия связи экситонных уровней возрастает (условно говоря, предел серии, которому соответствует $n=\infty$, смещается быстрее, чем ниже лежащие уровни), так что стабилизируются все новые и новые экситонные состояния, из уровней которых и формируются серии ДЭ. В поле $H||z$ движение электронов и дырок остается неограниченным в направлении z (кинетический член $\hbar^2 k_z^2 / 2m_{e,h}$), в перпендикулярной плоскости оно ограничивается циклотронными орбитами, радиусы которых не зависят от параметров кристалла и уменьшаются как $H^{-1/2}$. По этой причине в сильном магнитном поле по мере уменьшения циклотронных радиусов ДЭ становятся одномерными, поскольку о пространственном разделении электрона и дырки можно говорить лишь в направлении, параллельном вектору магнитного поля.

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

методами. Наиболее сложным для теории и эксперимента является случай «среднего» поля, когда трудно установить соответствие между конкретными зеемановскими компонентами экситонных уровней и УЛ. Экспериментально спектры магнитопоглощения наиболее подробно исследовались в кристаллах GaAs, Cu₂O, CdTe.

8.2. Экситон в электрическом поле

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

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

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

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

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

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

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

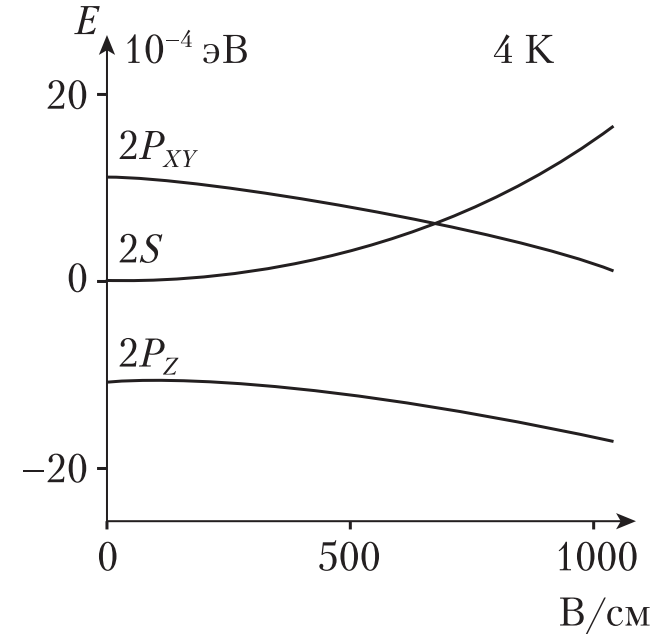


Рис. 12. Эффект Штарка на экситонных линиях поглощения в сульфиде кадмия (состояния с $n=2$ серии А).

существенно превышают первоначальное расщепление, они становятся линейными по полю.

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

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

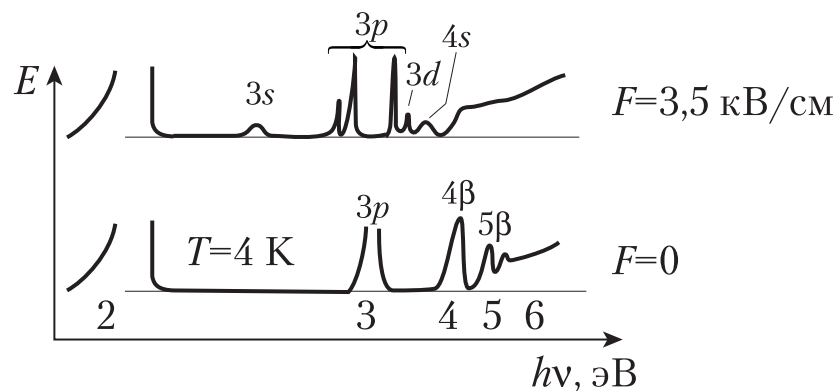


Рис. 13. Влияние электрического поля на экситонное поглощение в закиси меди (эффект Штарка на уровнях желтой серии с $n \geq 2$). Для сравнения приведен спектр поглощения в отсутствие электрического поля F . $T=4$ К.

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

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

9. ЭКРАНИРОВАНИЕ ЭКСИТОНОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

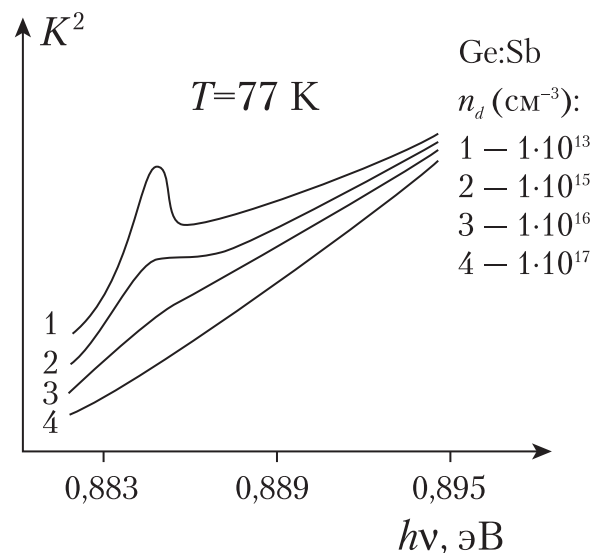


Рис. 14. Эффект экранирования экситона в спектре поглощения германия по мере возрастания концентрации донорной примеси (сурьмы). Уровень легирования указан справа.

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

На рис.14 видно, как в спектре поглощения германия происходит постепенное исчезновение линии прямого экситона с ростом концентрации доноров n_d от $1 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Зная параметры кристалла Ge, можно определить энергию и радиус прямого экситона и определить в классическом приближении значение экспоненциального множителя в (31) для различных значений n_d при 77 К, когда все доноры ионизированы. При 4 К доноры нейтральны, свободных электронов мало, и спектры Ge:Sb мало отличаются для малых и больших концентраций сурьмы. Если же приложить к кристаллу электрическое поле F с напряженностью 50 В/см, то доноры ионизируются, и в этом случае в сильно легированном кристалле экситоны экранируются (рис.15), а в слабо легированном спектр практически не изменяется. Напомним, что энергия связи «прямого» экситона в Ge намного больше энергии связи «непрямых» экситона и донора, именно это позволяет при 77 К наблюдать экситонную полосу в условиях, когда «непрямой» донор уже подвергся тепловой ионизации.

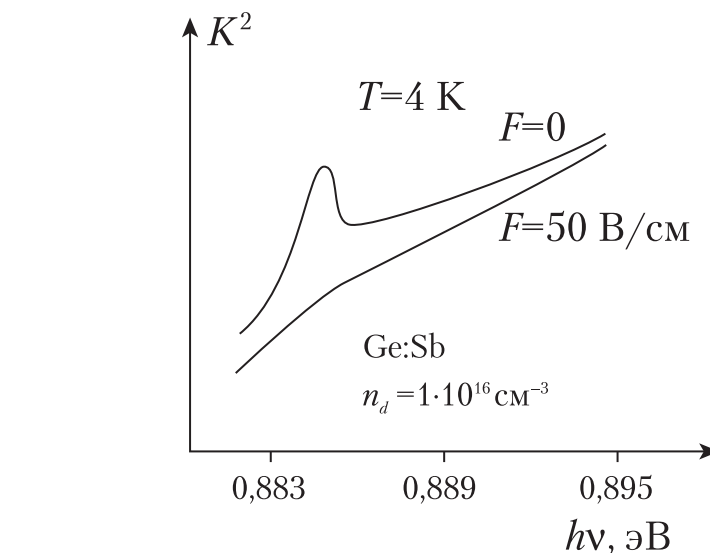


Рис. 15. Экранирование экситона в спектре низкотемпературного поглощения германия, легированного сурьмой, при приложении слабого электрического поля.

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

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

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

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

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

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

или

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

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

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

10. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ

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

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

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

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

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

11. ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЕГО СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

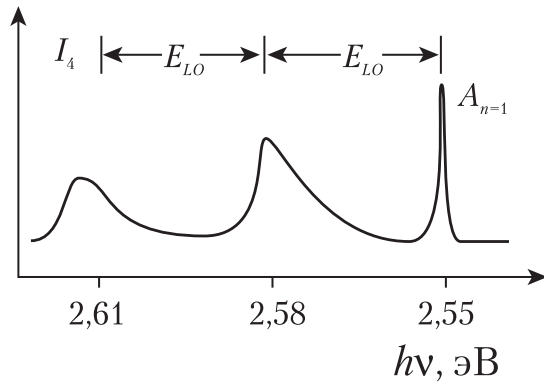


Рис. 16. Люминесценция кристалла CdS при $T=77$ К – свободный экситон $A_{n=1}$ и его реплики с излучением одного и двух LO-фононов.

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

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

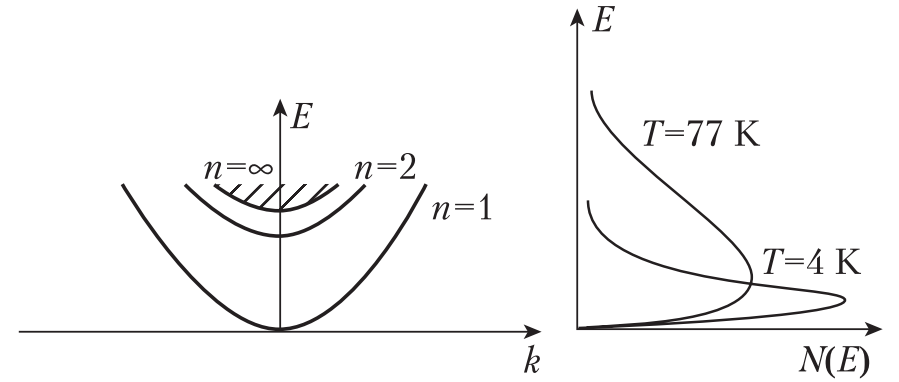


Рис. 17. Схематическое представление заселенности $N(E)$ нижней экситонной зоны $n=1$ в оптически возбужденном кристалле при различных температурах.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12. ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ

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

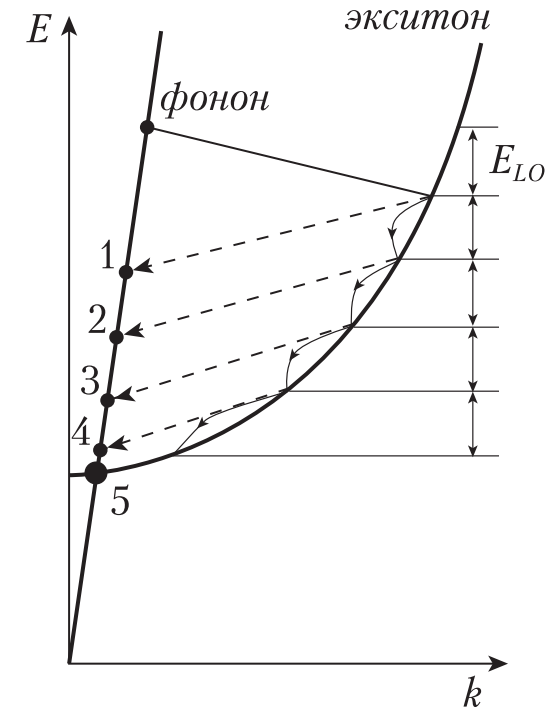


Рис. 18. Релаксация горячих экситонов, созданных при поглощении фотонов и рождении фононов. Показаны два возможных механизма — релаксация по экситонной зоне с испусканием ЛО-фононов и обратные переходы в фоновые состояния 1–4. В точке 5 происходит аннигиляция термализованных экситонов.

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

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

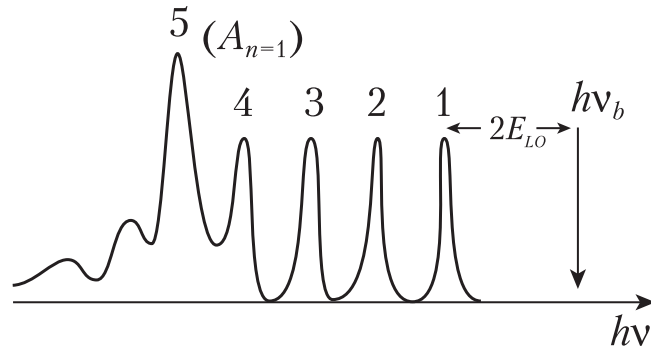


Рис. 19. Спектр излучения горячих (1–4) и термализованных экситонов (5), $h\nu_b$ – энергия возбуждающего фонона (см Рис. 18). Интенсивность полос горячих экситонов увеличена на схеме на порядки.

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:

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

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.

$$\begin{aligned}
\text{rot} \vec{H} &= \frac{\varepsilon}{c} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma \vec{A}, \\
\text{rot} \vec{A} &= -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \\
\text{div} D &= 0, \quad \text{div} H = 0, \\
\vec{H} &= \vec{H}_0 \exp i(\omega t - qr), \quad \vec{A} = \vec{A}_0 \exp i(\omega t - qr).
\end{aligned}$$

Из этих уравнений можно получить следующие соотношения:

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

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

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

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 .

$$\omega \gg \omega_0 \quad \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon^*, \quad \omega = \frac{ck}{\varepsilon^{*1/2}},$$

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, $\frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \gg 1$, откуда $\omega \rightarrow \omega_0$. Если k стремится к нулю,

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

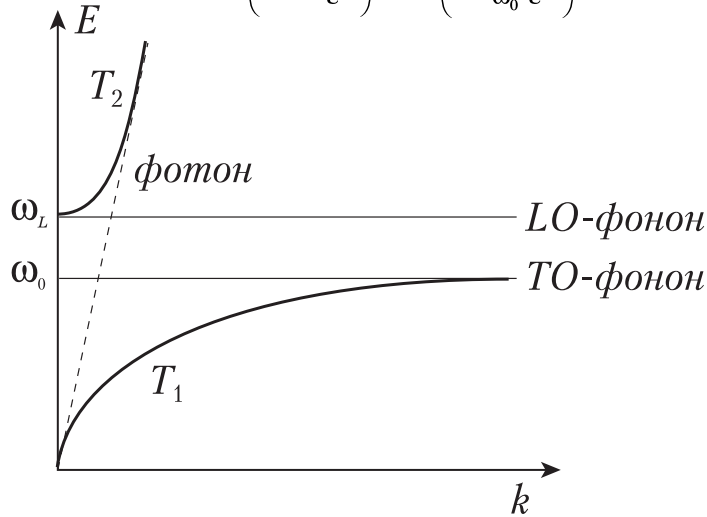


Рис. 20. Дисперсия поляритона (без учета пространственной дисперсии). ω_0 и ω_L — поперечная и продольная частоты экситона, T_1 и T_2 — нижняя и верхняя поляритонные ветви.

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,

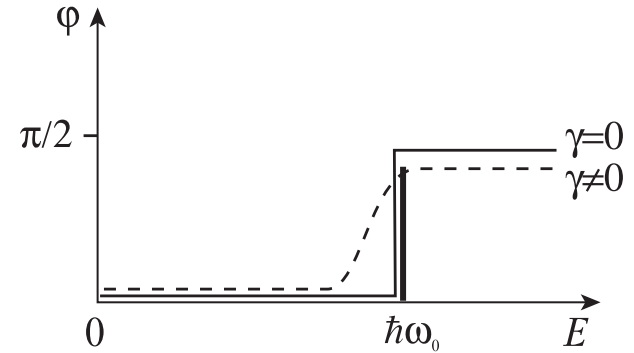


Рис. 21. Фазовый сдвиг между воздействием на среду и ее реакцией в зависимости от соотношения энергии (частоты) воздействия и энергии собственного резонанса среды ω_0 (γ — параметр, характеризующий внутреннее трение — затухание).

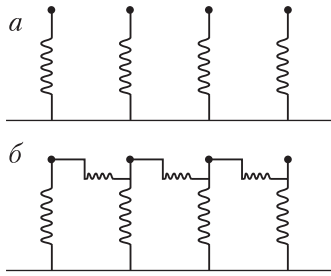


Рис. 22. Простейшее представление системы осцилляторов для демонстрации локальной (а) и нелокальной (б) связи.

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

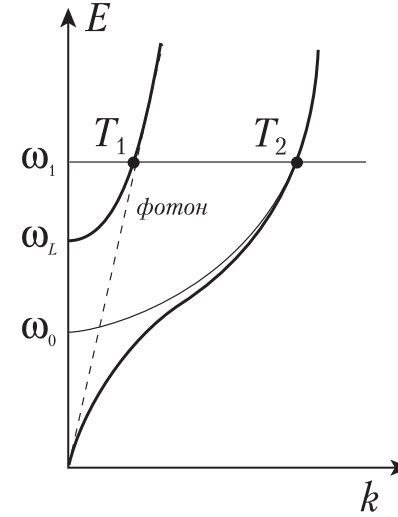


Рис. 23. Дисперсия экситонного поляритона с учетом пространственной дисперсии (частотам $\omega_1 > \omega_L$ соответствуют два типа волн с различными волновыми векторами).

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

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

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

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^- .

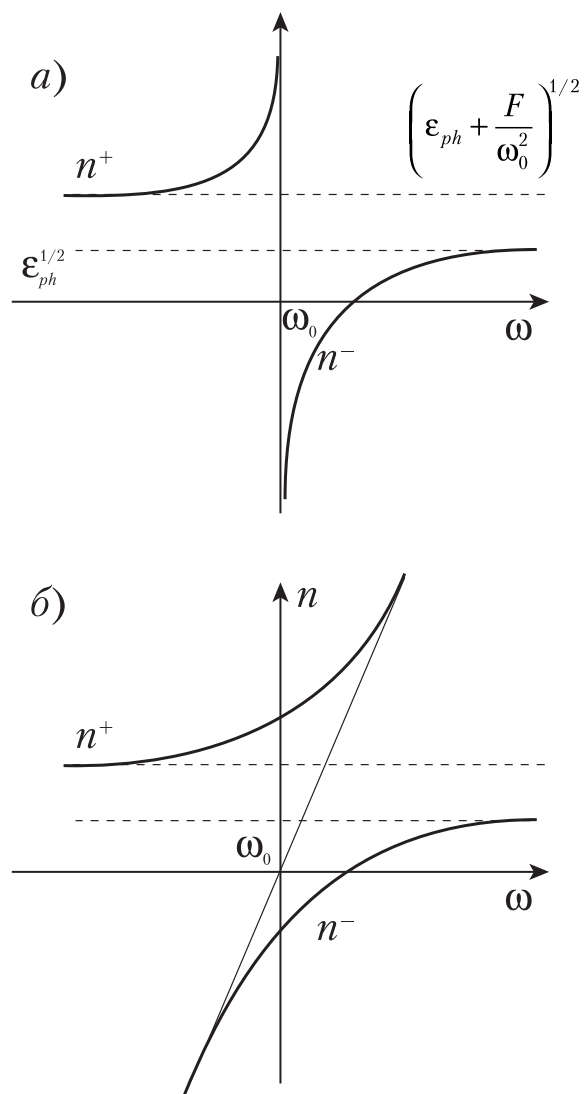


Рис. 24 Дисперсия показателя преломления кристалла в области собственного резонанса ω_0 без учета (а) и с учетом (б) эффекта пространственной дисперсии.

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 $E_{\text{ЭПК}}$. 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 $E_{\text{ЭПК}}$, модели

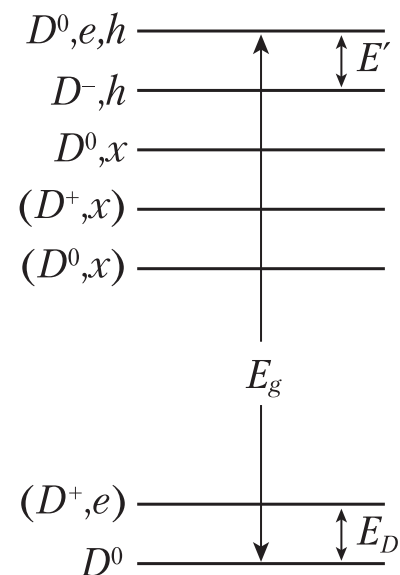


Рис. 25. Схема энергетических уровней кристалла, содержащего доноры — образование заряженных доноров, свободных и связанных экситонов, свободных электронов и дырок (обозначения см. текст).

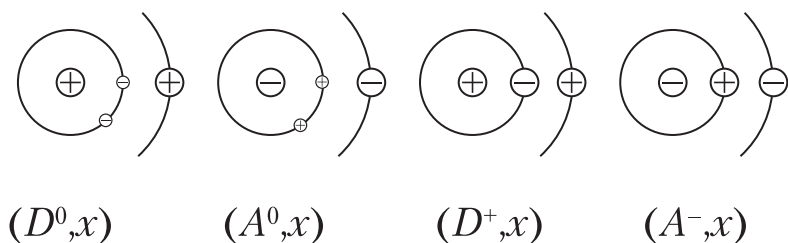


Рис. 26. Схемы строения экситонно-примесных комплексов на основе нейтральных и ионизированных доноров и акцепторов.

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-

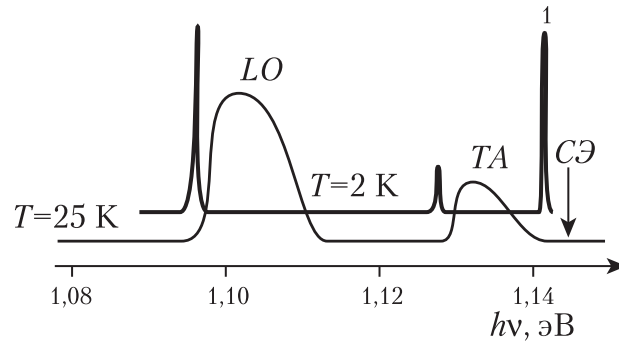


Рис. 27. Спектр излучения свободных ($T=25$ К) и связанных ($T=2$ К) экситонов в германии, легированном мышьяком. LO и TA — реплики с участием фононов.

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 фононные повторения люминесценции LO и TA имеют асимметричную максвелловскую форму, характерную для свободных экситонов (кинетическое распределение), бесфононное излучение свободных экситонов в непрямоугольном кристалле отсутствует (позиция указана стрелкой). При низкой температуре в излучении присутствуют очень узкая линия, которая интерпретируется как бесфононное излучение ЭПК, и ее фононные повторения, которые тоже являются узкими линиями, поскольку связанные экситоны неподвижны. Одновременно исчезают фононные 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 $E_{\text{ЭПК}}$ можно получить из температурной зависимости интенсивностей соответствующих излучательных переходов. Для Si:As экспериментальное значение $E_{\text{ЭПК}}$ оказалось равным 0,0065 эВ, т. е. $E_{\text{ЭПК}} \approx 0,1 E_D$.

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 $E_{\text{ЭПК}}$). 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

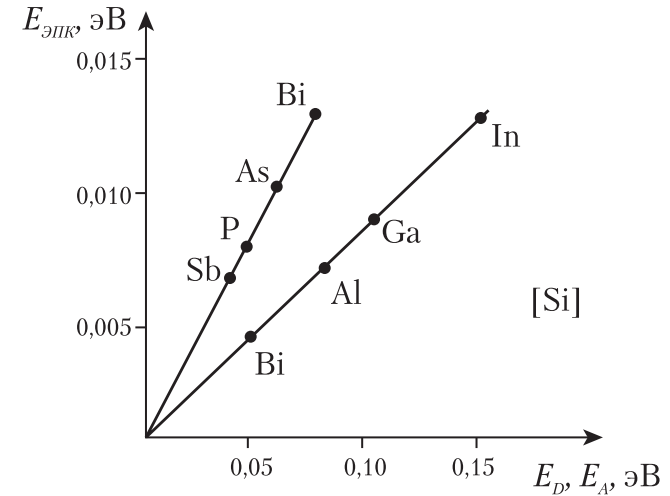


Рис. 28. Энергии связи электронов на донорах и дырок на акцепторах (горизонтальная ось) и экситонов на нейтральных донорах и акцепторах (вертикальная ось) для различных примесей в кремнии.

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 вюртцита 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-

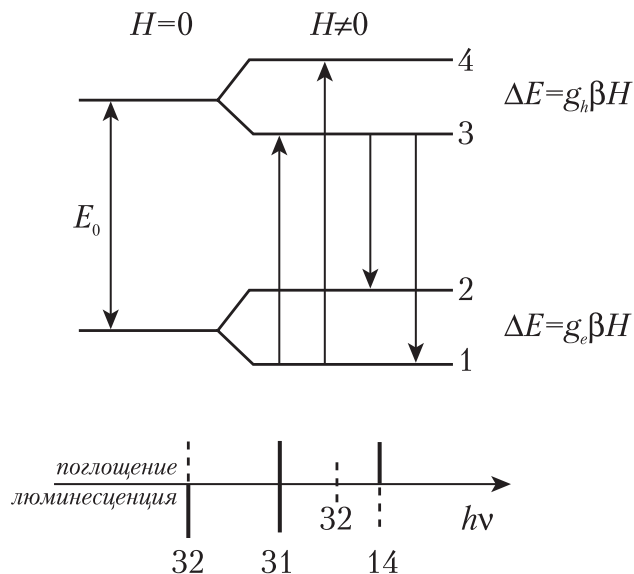


Рис. 29. Расщепление уровней нейтрального донора (1, 2) и экситонно-примесного комплекса с участием нейтрального донора (3, 4) в магнитном поле. Внизу приведена схема спектров поглощения и люминесценции этой системы для низкой (сплошные линии) и высокой (сплошные и штриховые линии) температур.

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

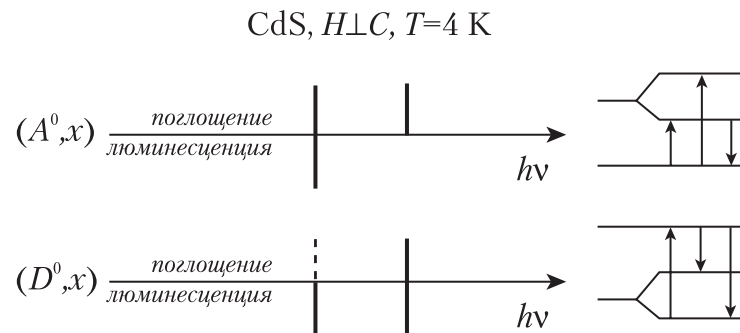


Рис. 30. Схемы расщепления энергетических уровней и спектров поглощения и люминесценции при низкой температуре в кристалле CdS. (A^0x) и (D^0x) — экситоны, связанные на нейтральных акцепторе и доноре. В магнитном поле, перпендикулярном оси кристалла, фактор спектроскопического расщепления для дырки равен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

приповерхностного слоя отличается, в худшую сторону от внутренних областей кристалла вследствие образования микрорельефа на естественной поверхности, загрязнения при обработки 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-

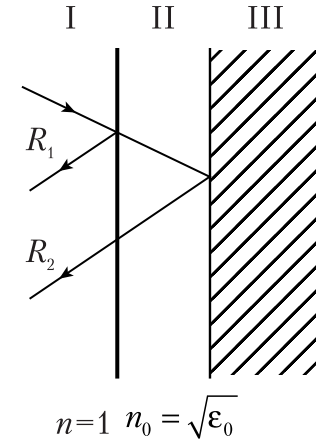


Рис. 31. Отражение света от кристалла с мертвым безэкситонным слоем. I — вакуум, II — мертвый слой, III — кристалл с экситонами (n_0 и ϵ_0 — показатель преломления и диэлектрическая проницаемость мертвого слоя).

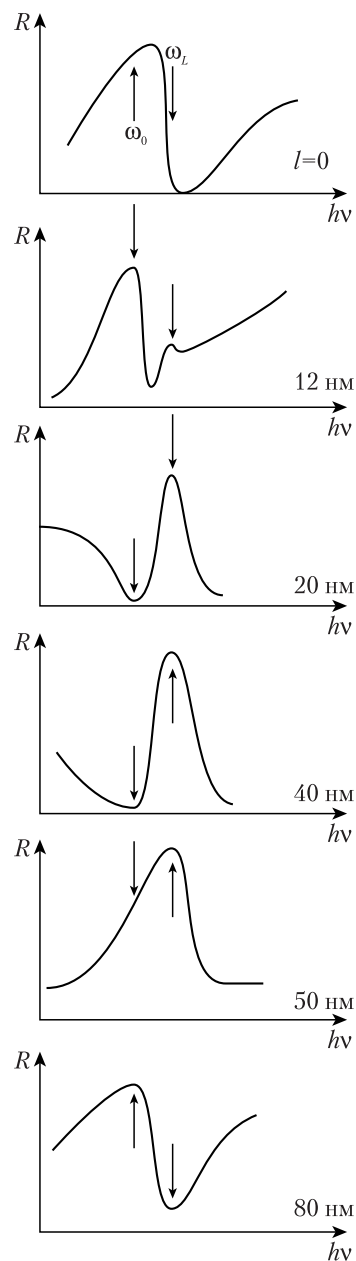


Рис. 32. Контур экситонного отражения для кристаллов с различными толщинами мертвого слоя; ω_0 и ω_L — поперечная и продольная частоты экситона.

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 биэкситонов 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 биэкситон.

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.

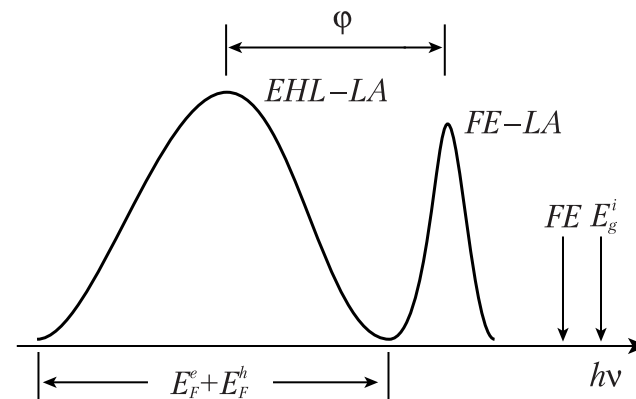


Рис. 33. Спектр люминесценции чистого кристалла германия при $T=2\text{ К}$, плотность возбуждения $50\text{ Вт}/\text{см}^2$. FE — положение свободного экситона, полосы излучения FE-LA и EHL-LA — реплики экситона и электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) с излучением продольного акустического фонона, ϕ —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

Резкое усиление рассеяния наблюдалось при уровне возбуждения, соответствующем появлению в люминесценции новой широкой полосы. Это свидетельствует о том, что эта полоса появляется при образовании в кристалле макроскопических неоднородностей. Из одной лишь зависимости интенсивности и углового распределения рассеяния от уровня межзонного возбуждения и температуры кристалла определить все параметры капель невозможно, однако в совокупности со всеми данными доступными из анализа спектров люминесценции это сделать в большой степени удастся. Установлено, что радиус капель слабо зависит от уровня возбуждения и, в основном, определяется температурой, при нагревании от 2 до 4 К он увеличивается от 4 до 10 мкм, после чего мало меняется вплоть до температуры испарения капли.

Диэлектрическая проницаемость капли

$$\varepsilon_d(\omega) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left(1 - \frac{i}{\omega \tau_p} \right),$$

где $\omega_p = (4\pi n e^2 / \mu \varepsilon_d)^{1/2}$ — частота плазменных колебаний, τ_p характеризует их затухание, для германия приведенная масса $\mu = \left(\frac{1}{m_h} + \frac{2}{3m_e^t} + \frac{1}{2m_e^l} \right)^{-1}$, где m_e^t и m_e^l — поперечная и продольная массы электрона. При $T = 1,7$ К в оптически возбужденном кристалле германии, в люминесценции которого наблюдалась полоса излучения ЭДЖ, была обнаружена полоса ИК поглощения, соответствующая возбуждению плазменных колебаний в ЭДЖ. Максимум полосы, энергия которого определяется энергией плазмона $\hbar\omega_p$, не сдвигается при изменении плотности мощности возбуждения. Это позволило определить концентрацию частиц в ЭДЖ в германии при $T = 2$ К $n_0 = 2,10^{17} \text{ см}^{-3}$ и сделать вывод о том, что уровень возбуждения мало влияет на концентрацию, т. е. при усилении возбуждения n_0 остается постоянным, но меняется объем ЭДЖ. Концентрация электронов и дырок в капле соответствует минимальной свободной энергии, т. е. энергетический выигрыш ϕ по сравнению с одиночным экситоном является максимальным. Рост температуры приводит к уменьшению n_0 .

Форма полосы излучения ЭДЖ определяется выражением

$$J(h\nu) = J_0 \int_0^{h\nu} D_e(E) D_h(h\nu - E) f(E, E_{Fe}) f(h\nu - E, E_{Fh}) dE,$$

где $h\nu = h\nu - E_g$ — превышение энергии фотона над шириной запрещенной зоны. Напомним, что в непрямозонном кристалле спектр смещен на энергию фонона, т. к. наблюдаются не сами бесфононные переходы, а их фононные повторения; E_{Fe} и E_{Fh} — энергии Ферми для электронов и дырок, от которых зависит распределение носителей в зоне проводимости и в валентной зоне:

$$f(E, E_{Fe, h}) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_{Fe, h}}{k_B T}} - 1}.$$

В оптически возбужденном кристалле германия энергия Ферми электронов меньше, чем энергия Ферми дырок, несмотря на то, что $m_e < m_h$. Причина заключается в том, что в зоне проводимости имеет четыре эквивалентных минимума, что, естественно, увеличивает плотность состояний электронов. Из рис. 34 видно, что ширина основания полосы излучения ЭДЖ определяется величиной $E_{Fe} + E_{Fh}$.

Важную роль в вопросах, связанных с ЭДЖ, играют фононы, в особенности, если речь идет о непрямозонных кристаллах. Рекомбинация электронов и дырок в ЭДЖ в германии и кремнии идет с излучением фононов (так называемый фононный ветер). Когда

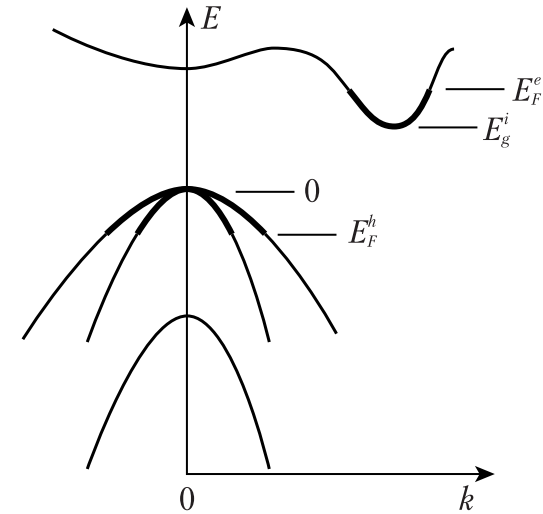


Рис. 34. Заполнение энергетических зон в германии при сильном возбуждении (жирные линии). E_F^h и E_F^e — квазиуровни Ферми для дырок и электронов.

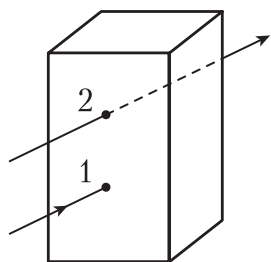


Рис. 35 Схема измерения диффузионной длины для ЭДЖ в кристалле германия. 1 — область возбуждения ЭДЖ, 2 — область регистрации плазменных колебаний ЭДЖ по поглощению света соответствующей частоты.

капля приближается к поверхности кристалла, излучаемые ею фононы отражаются и «отгоняют» каплю от поверхности. В момент межзонного возбуждения кристалла лазерным импульсом, сфокусированным на поверхности, кроме электронов и дырок генерируются фононы, которые распространяются вглубь и увлекают за собой электронно-дырочные капли. Скорость распространения фонона зависит от кристаллографического направления, поэтому индикатриса фононного увлечения ЭДЖ является сложной. Скорость движения капель в кристалле можно исследовать по схеме, приведенной на рис. 35. Лазерный луч (1) с энергией квантов $h\nu_1 > E_g^i$ создает в германии электронно-дырочные капли, которые распространяются по объему кристалла. Лазерный луч (2) является зондирующим, энергия его квантов находится в области прозрачности

невозбужденного кристалла ($h\nu_2 = 0,37 \text{ эВ} < E_g^i$). Когда в результате дрейфа капли достигнут точки 2, зондирующий луч начинает поглощаться (полоса плазменного поглощения ЭДЖ), т.е. появление ЭДЖ можно зафиксировать по уменьшению интенсивности прошедшего зондирующего света. Установлено, что скорость дрейфа капли составляет 10^3 см/с , время жизни — 40 мкс, т. е. за время жизни капля успевает пройти очень большое расстояние порядка 1 см.

Если в кристалле германия создать локальную деформацию, надавив на кристалл иголкой, в этой точке энергии экситона и ЭДЖ окажутся минимальными. В таком случае электронно-дырочные капли устремятся в точку деформации и образуют гигантскую каплю, размер которой достигает нескольких десятых сантиметра. Гигантскую каплю можно наблюдать прямыми методами, например, сфотографировать, поскольку она излучает свет в ИК области.

16.2. Биэкситоны

При сильном оптическом возбуждении возможно образование экситонных молекул — биэкситонов. Если продолжить аналогию с

водородом при условии, что $m_h \gg m_e$, и сопоставить энергии диссоциации атома (13,6 эВ) и молекулы (4,8 эВ) водорода, то энергия связи двух экситонов E_{be} окажется равной одной трети энергии связи электрона и дырки в экситоне. Вариационные расчеты показывают, что E_{be} уменьшается в четыре раза при росте отношения m_e/m_h от нуля до 0,5. Спектры поглощения и люминесценции биэкситонов подробно исследованы в кристалле CuCl, полученные результаты и их анализ являются общепризнанными. Кубический кристалл CuCl имеет при $T=2 \text{ К}$ ширину запрещенной зоны 3,3957 эВ, энергии продольного и поперечного экситонов E_T и E_L 3,2025 и 3,2080 эВ соответственно, $m_e=0,4m_0$, $m_h=2,1m_0$.

Создать биэкситон можно, например, резонансным возбуждением экситонов мощным источником света с одновременным просвечиванием кристалла лучом с энергией фотонов $E_g - R_{ex} - E_{bi}$. Если первый луч создает высокую концентрацию экситонов с энергией E_T (нижняя ветвь поляритона), то второй переводит систему в биэкситонное состояние — рождается второй экситон около уже существующего (подобно тому, как резонансно рождается светом связанный экситон около дефекта). Опыты в CuCl показали, что за время жизни экситонов они не успевают полностью релаксировать на нижнюю поляритонную ветвь, поскольку термализация в этой области поляритона является медленным процессом с излучением акустических фононов. При температуре решетки 2 К эффективная температура экситонов составляет 30 К, так что биэкситон может создаваться с участием обеих поляритонных ветвей — верхней и нижней. Дисперсионные зависимости $E(k)$ для экситона и биэкситона различны, поскольку их массы отличаются вдвое. Это приводит к сильной асимметрии полосы люминесценции биэкситона при его распаде на фотон и экситон, наблюдается резкий коротковолновый край и более медленный спад в сторону длинных волн.

17. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

17.1. Общие сведения

Твердые растворы типа $A_{1-x}C_xB$ для конкретных соединений могут существовать как во всем интервале значений x от 0 до 1, так и в ограниченных интервалах около 0 и 1. Образованию «хорошего»

раствора способствуют близость ионных радиусов A и C и постоянных решетки бинарных кристаллов AB и CB . Эмпирически было установлено, что разница не должна превышать 15 % для ионных радиусов, и 7 % для постоянных решетки. Другой важный параметр — энергия сродства к электрону E' атомов A и C , от нее зависит, в частности, насколько сильно будет флуктуировать ионность кристалла. В таблице приведены данные для важной группы полупроводников III–V.

Элемент	R , нм	P_e , эВ	Элемент	R , нм	E' , эВ
B	0,086	1,9	N	0,070	3,0
Al	0,126	1,5	P	0,110	2,1
Ga	0,126	1,6	As	0,118	2,0
In	0,144	1,5	Sb	0,136	1,9

Близость параметров для Ga и Al объясняет слабость случайных потенциалов в твердом растворе $Ga_{1-x}Al_xAs$ и отсутствие напряжений на интерфейсе в эпитаксиальной гетеросистеме $GaAs/AlAs$, которая широко используется в двумерных наноструктурах. Одной из главных задач оптоэлектроники является создание полупроводниковых лазеров на наноструктурах, поэтому вопрос о возможности вырастить хороший твердый раствор и его совместимости (или несовместимости) в эпитаксиальной гетероструктуре с другим твердым раствором или бинарным соединением той же группы является практически очень важным. Различные бинарные соединения групп III–V и II–VI имеют ширину запрещенной зоны E_g от 0 (или нескольких десятых долей электрон-вольта) до десяти электрон-вольт, так что для конструирования твердых растворов типа $A_{1-x}C_xB$, $A_{1-x}C_xB_{1-y}D_y$ и более сложных имеются широкие возможности в отношении создания структурно совместимых друг с другом веществ, которые имеют необходимые значения E_g .

17.2 Приближение виртуального кристалла

В качестве простой модели для расчетов энергетических параметров зонной структуры твердых растворов использовалось так называемое приближение виртуального кристалла. Катионные позиции в этой модели заменяются псевдоатомами, потенциалы которых являются усредненными потенциалами реальных атомов типа A и C в твердом растворе $A_{1-x}C_xB$. Этот потенциал имеет вид

$$\bar{V}(z) = (1-x) \frac{\Omega_{AC}}{\Omega_{ACB}} V_A(z) + x \frac{\Omega_{CB}}{\Omega_{ACB}} V_C(z),$$

где Ω_{AC} , Ω_{BC} и Ω_{ACB} — объемы элементарных ячеек, соединений AB , BC и $A_{1-x}C_xB$, z — координата,

$V_A(z)$ и $V_C(z)$ — потенциалы атомов A и C . (45)

Эта модель не отражает важные свойства реального твердого раствора, поскольку в ней нет случайного потенциала, который делает общий потенциал решетки твердого раствора непериодическим. Из модели (45) не следуют такие имманентные свойства твердого раствора как неоднородное уширение уровней энергии, образование хвостов плотности электронных состояний, локализация носителей и экситонов. Как мы увидим далее, эти свойства ярко проявляются в спектрах поглощения и люминесценции твердых растворов. В то же время величины $(V_A - \bar{V})$ и $(V_C - \bar{V})$ дают представление о величине случайного потенциала.

17.3. Реальные твердые растворы и их исследование оптическими методами

Самая простая концентрационная зависимость E_g является линейной:

$$E_g(A_{1-x}B_xC) = E_g(AC) - [E_g(AC) - E_g(BC)]x,$$

Это практически выполняется для $Ga_{1-x}Al_xAs$, однако в большинстве случаев используется выражение

$$E_g(A_{1-x}B_xC) = E_g(AC) + ax + bx^2,$$

где параметры a и b определяются экспериментально, обычно по смещению экситонной линии с $n=1$ в спектрах поглощения твердых растворов в зависимости от x . Величина b соответствует изменению свободной энергии системы, поэтому для образования твердого раствора b должно быть отрицательным, иначе образование раствора термодинамически невыгодно, в этом случае система распадается на два бинарных соединения. Зависимость $E_g(x)$ для идеального (1), устойчивого (2) и неустойчивого (3) твердых растворов приведена на рис. 36.

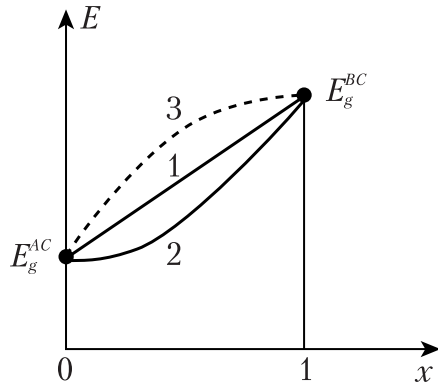


Рис. 36. Зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора (ТР) $A_{1-x}B_xC$ от значения x . 1 — идеальный случай, 2 — устойчивый ТР, 3 — неустойчивый ТР.

Существование случайного неперриодического потенциала существенно сказывается на оптических переходах в твердых растворах непрямозонных кристаллов, поскольку отсутствие строгой периодичности ведет к нарушению закона сохранения импульса и к снятию запрета на не прямые бесфононные оптические переходы. Степень беспорядка можно выразить величиной $x(1-x)$, было показано, что концентрационная зависимость интенсивности оптических не прямых бесфононных переходов $I(x)$ дается соотношением

$$I(x) = I_0 x(1-x) \left(\frac{E_g^x + \Delta_{GX}}{\Delta_{GX}} \right)^2 \approx I_0 \cdot x(1-x) \frac{1}{\Delta_{GX}^2},$$

где Δ_{GX} является энергетическим расстоянием между прямым (G) и непрямым минимумами зоны (прямой минимум расположен в точке X), E_g^x — энергетическое расстояние между потолком валентной зоны и непрямым (абсолютным) минимумом зоны проводимости. Экспериментально наблюдалось не прямое бесфононное поглощение света в твердом растворе $Si_{1-x}Ge_x$.

В реальном твердом растворе возникают хвосты плотности электронных состояний $N_e(E)$ валентной зоны v и зоны проводимости c , простирающиеся в запрещенную зону (рис. 37). Причиной их появления является беспорядок, а точнее, локальные флуктуации относительных концентраций компонент твердого раствора. Подчеркнем, что речь идет не о погрешностях технологии выращивания кристаллического твердого раствора и не о тенденции компонент A

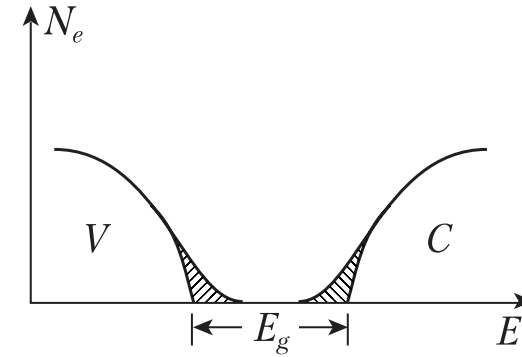


Рис. 37. Хвосты плотности состояний электронных зон (заштрихованы) в реальном твердом растворе.

и C образовывать кластеры (считается, что она отсутствует), а о статистических флуктуациях, обусловленных случайным характером замещения катионной позиции атом A или C . Измерение спектров поглощения позволяет детально исследовать плотность электронных состояний твердых растворов.

Если флуктуация достаточно сильная, то образуется уровень локализованного электронного состояния, и если каким-либо способом увеличивать заполнение электронных уровней, т. е. сдвигать вверх по шкале энергий уровень Ферми E_F , то в определенный момент произойдет изменение типа электронного транспорта от прыжкового к блоховскому (переход Андерсона). Радиус локализации частицы с массой m определяется как $R_l = \frac{\hbar^2}{(2mE_0)^{1/2}}$, где

E_0 — энергетическое расстояние от локального уровня до нижней границы блоховских состояний. Отклонение локальной концентрации от среднего значения x дается зависимостью

$$\Delta x = \frac{[xN(\Delta a)^3]^{1/2}}{N(\Delta a)^3},$$

здесь N — число молекул в единице объема кристалла, $(\Delta a)^3$ — объем флуктуации.

Если $\Delta E_{c,v} = \alpha_{c,v}$, где $\alpha_{c,v} = \frac{dE_{c,v}}{dx}$ определяет концентрационную зависимость сдвига края соответствующей зоны в твердом растворе, то энергетическая флуктуация

$$\Delta E_{c,v} = \alpha_{c,v} \frac{[xN(\Delta a)^3]^{\frac{1}{2}}}{N(\Delta a)^3}, \quad (46)$$

т. е. чем сильнее отклонение концентрации от среднего значения, тем глубже уровень флуктуации. Однако, чем сильнее отклонение, тем обычно меньше вероятность его появления. Можно показать, что наиболее вероятной флуктуации соответствует энергетический сдвиг

$$\Delta E_{c,v} = \frac{\hbar^2}{m_{c,v}(\Delta a)^2}, \quad (47)$$

и тогда, исключая Δa из (46) и (47), получим:

$$\Delta E_{c,v} = \frac{\alpha_{c,v} m_{c,v} x^2}{\hbar^6 N^2}, \quad (48)$$

$\Delta E_{c,v}$ дает оценку размытия краев зон в твердом растворе [(48) справедливо при не очень больших значениях x , иначе вместо x^2 надо подставить $x(1-x)$]. Это так называемая континуальная модель, где считается, что Δa достаточно велико, чтобы отклонение локального значения x_i от среднего было малым и подчинялось гауссовскому распределению. В таком случае вероятность отклонения по энергии от наиболее вероятного значения описывается как

$$A(\Delta E_{c,v}) = \frac{1}{(2\pi\gamma_{c,v})^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{c,v}^2}{2\gamma_{c,v}^2}\right),$$

где $\Delta E_{c,v}$ отсчитывается соответственно от края зоны проводимости или валентной зоны твердого раствора (от их положения в модели виртуально кристалла). Для крупномасштабных флуктуаций плотность электронных состояний в хвостах локализованных состояний убывает как

$$N_{c,v} = N_{c,v}(0) \exp\left(-\frac{\Delta E}{E_{0c,v}}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$E_{0c,v} = \frac{1}{178} \frac{\alpha_{c,v} m_{c,v} [x(1-x)]^2}{\hbar^6 N^2}.$$

Здесь ΔE отсчитывается от края зоны, формула справедлива для любых x , численный множитель определяется значением корня функции Бесселя. Следует отметить, что в реальной ситуации локализация часто происходит не на крупномасштабных флуктуациях, а на кластерах, состоящих из небольшого числа атомов узко-

зонной компоненты. В этом случае форма хвоста становится иной (в экспоненте степень $\frac{1}{2}$ следует заменить на 1). Локализация носителей на кластерах, в частности, хорошо описывает оптические свойства твердых растворов группы II–VI, особенно при анионном замещении.

Локализация экситонов на потенциалах, образованных статистическими неоднородностями полупроводниковых твердых растворов, ярко проявляется в спектрах излучения, она была обнаружена при анализе спектров низкотемпературной люминесценции $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ — соответствующая полоса наблюдается одновременно с полосами экситонов, связанных на точечных дефектах (доноры, а кцепторы). Очень ярко локализованные экситоны проявляются в твердых растворах группы II–VI при анионном замещении. В $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ уже при относительной концентрации селена порядка

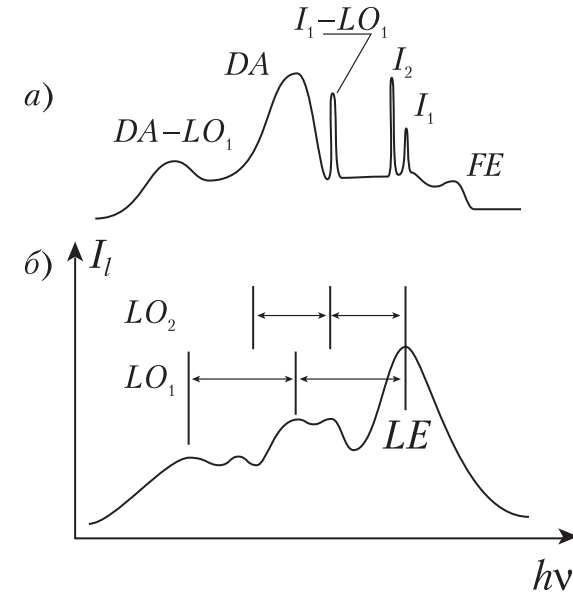


Рис. 38. а — Спектр люминесценции кристалла CdS (FE — свободный экситон, I_1 и I_2 — экситонно-примесные комплексы, DA — донорно-акцепторное излучение, I_1-LO_1 и $DA-LO_1$ — реплики с участием продольного оптического фонона); б — Спектр излучения кристалла $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ [локализованный экситон LE и его фононные реплики с участием одного и более фононов типа CdS (LO_1) и CdSe (LO_2)]. $T=2$ К.

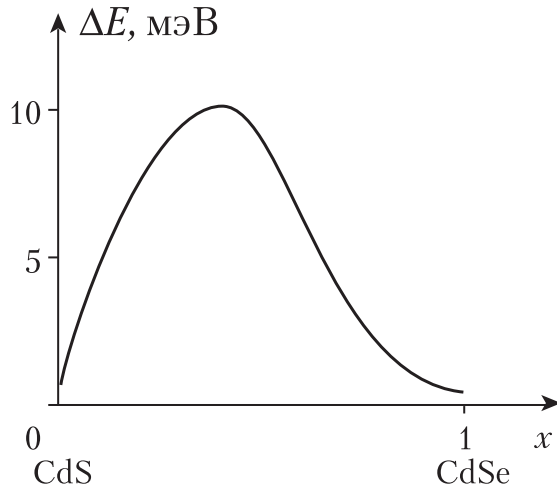


Рис. 39. Концентрационная зависимость ширины полосы поглощения экситона A_{n-1} в твердом растворе $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, $T=2$ К.

одного процента спектр излучения при гелиевых температурах сильно упрощается по сравнению со спектром CdS . В сульфиде кадмия наблюдаются полосы свободного экситона **FE**, связанных экситонов различного типа I_1 и I_2 , полосы межпримесных (донорно-акцепторных) переходов **DA** и их **ЛО-фононных реплик**, но в $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ спектр излучения состоит лишь из полосы излучения локализованных экситонов **LE** и ее **ЛО-фононных реплик типа CdS и CdSe, т. е.** остается один доминирующий механизм излучения (рис. 38). При постепенном изменении значения x от 0 до 1 наблюдается сильное уширение ΔE экситонной полосы и ее последующее сужение (рис. 39), причем уширение при анионном замещении значительно сильнее, чем при катионном, например, в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Примечательно, что максимальное уширение имеет место не при $x=0,5$, а при меньшем значении, это согласуется с теоретическими результатами в случае связывания экситонов на малых кластерах, образующих при больших относительных концентрациях обоих анионов суперкластер. Установлено, что в твердых растворах **II–VI с анионным замещением** при неселективном возбуждении зона-зона экситон не локализуется как целое — сначала на сильные флуктуации энергии

валентной зоны захватывается дырка, после чего ее кулоновский потенциал присоединяет электрон.

Энергия локализации экситона дается выражением, аналогичным (48), где вместо масс свободных носителей фигурирует полная масса экситона $M = m_e + m_h$:

$$E_{0ex} = \frac{1}{178} \frac{\alpha_g M [x(1-x)]^2}{\hbar^6 N^2},$$

здесь $\alpha_g = dE_g/dx$ характеризует концентрационную зависимость ширины запрещенной зоны. Ниже приведены зависимости радиуса свободного экситона от величины экситонного Ридберга R_{ex} и радиуса локализации экситона r_l от энергии локализации:

$$r_{eh} = \frac{\hbar}{(2\mu R_{ex})^{\frac{1}{2}}}, \quad r_l = \frac{\hbar}{(2ME_{0ex})^{\frac{1}{2}}}.$$

Дополнительные данные о динамике локализованных экситонов можно получить, изучая изменение спектра люминесценции при сканировании энергии возбуждения внутри контура экситонного поглощения твердого раствора (селективное возбуждение), а также по спектральной зависимости кинетики затухания люминесценции в пределах того же контура (аннигиляция экситонов с различной энергией локализации).

Часть II. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ С ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ

В последние два десятилетия основное внимание уделяется кристаллическим системам с пониженной размерностью, в которых движение электронов и дырок имеет пространственное ограничение — это двумерные 2D (квантовые ямы — КЯ, сверхрешетки — СР), одномерные 1D (квантовые нити) и нульмерные 0D (нанокристаллы, или квантовые точки) системы. Зонные электронные состояния испытывают ограничение в том случае, когда геометрический размер кристалла становится порядка длины волны де Бройля. В этих условиях наблюдается так называемый квантово-размерный эффект суть которого заключается в том, что структура электронных уровней зависит от размеров и формы кристаллического слоя, нити или точки (вспомним, что энергии уровней в потенциальной яме зависят от ее ширины). Важным моментом является то, что зависимость плотности электронных состояний от энергии в тех направлениях, вдоль которых движение остается неограниченным, резко изменяется при уменьшении мерности системы (переход от 3D к 2D и 1D), а в квантовой точке, где движение полностью ограничено, эта зависимость является набором дельта-функций для всех направлений.

1. ДВУМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ 2D-СИСТЕМЫ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ И СВЕРХРЕШЕТКИ

1.1. Электронные волновые функции, плотность состояний и энергетические уровни 2D-системы

Двумерные структуры тесно связаны с идеей сверхрешетки, суть которой заключается в том, чтобы наложить на периодический потенциал кристалла еще один потенциал со значительно большим периодом. Добиться этого можно, например, чередованием легированных и нелегированных слоев или периодическим изменением химического состава кристаллических слоев. В последнем случае сверхрешетки называют композиционными. Изменение состава ведет к появлению в направлении роста периодически чередующихся потенциальных ям и барьеров в валентной зоне и в зоне проводимости, так как ширина запрещенной зоны в слоях с различным химическим составом разная. Если барьеры проницаемы для электронов и/или дырок, то движение носителей заряда в направлении роста z сохраняется, однако его характеристики могут существенно отличаться от движения в плоскости слоя xy . Такие структуры называются короткопериодными сверхрешетками (СР, superlattice — SL). Если же барьеры не позволяют носителям туннелировать из одной КЯ в другую, образуются изолированные КЯ. Следует подчеркнуть, что для научных исследований и практических применений представляют интерес двумерные (квазидвумерные) эпитаксиальные структуры, в которых при наращивании одного слоя на другой не нарушается кристаллическая структура (плоскость перехода называется интерфейсом). Именно в том случае, когда период СР или ширина потенциальной ямы таковы, что от их размера зависят параметры электронных уровней, т. е. имеет место квантово-размерный эффект, двумерную потенциальную яму называют квантовой ямой (КЯ, quantum well — QW). В зависимости от того, каким образом располагаются друг относительно друга экстремумы валентной зоны и зоны проводимости в КЯ и барьеров, двумерные квантовые структуры можно разделить на три типа, профили энергии для которых представлены на рис. 40. Наиболее часто встречаются типы I и II, принципиальным отличием которых друг от друга является то, что в структурах типа I электро-

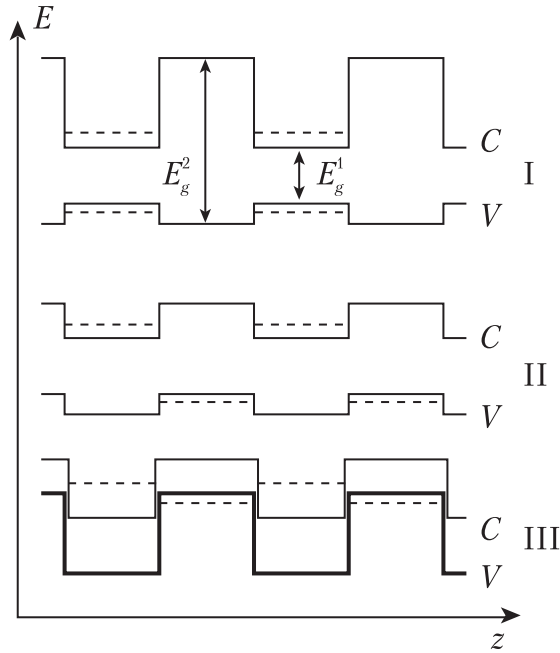


Рис. 40. Профили энергии дырочной и электронной зон для трех типов двумерных структур (z — направление роста структуры).

ны и дырки собираются в одном слое, в то время как в **структурах типа II они оказываются в разных слоях, т. е. пространственно разделены**. Это, в свою очередь, приводит к сильным различиям в транспортных и оптических свойствах структур. Расположение энергетических зон КЯ и барьера друг относительно друга зависит от разницы работ выхода электрона с потолка валентной зоны (или дна зоны проводимости) из кристаллов, образующих КЯ и барьеры. Важно не только установить тип квантовой структуры, но и определить как распределится разность ширины запрещенных зон КЯ E_g^{QW} и барьерного вещества E_g^B между КЯ для электронов (ΔE_c) и дырок (ΔE_v): $\Delta E_g = E_g^B - E_g^{QW} = \Delta E_v + \Delta E_c$. От этого зависят число и энергетическое положение уровней в электронных и дырочных КЯ, а также прозрачность барьеров для электронов и дырок. Если параметры барьера (высота и толщина) таковы, что волновые функции электронов (дырок) проникают в барьер достаточно далеко, чтобы

существенно перекрываться с волновыми функциями соседних КЯ, имеет место вертикальный транспорт носителей вдоль оси роста z , характерный для СР. Если такого перекрытия нет, то носитель заряда или экситон не может перейти из одной КЯ в другую. Эффективность вертикального транспорта определяется параметрами барьера и КЯ и эффективной массой электрона и дырки.

Рассмотрим уровни энергии частицы, полностью локализованной вдоль направления роста структуры z в пределах КЯ с шириной L_z , полная локализация означает, что барьеры, ограничивающие потенциальную яму являются бесконечно высокими. Огибающая волновой функции имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i(q_x x + q_y y)} \Psi(z),$$

где q_x , q_y — волновые векторы, определяющие движение частицы в плоскости КЯ (двумерные параболические зоны), S — нормировочный множитель. Уравнение, из которого определяются $\Psi(z)$ и соответствующие ей уровни энергии относительно дна КЯ, и его решения приведены ниже:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}} \frac{d^2 \Psi(z)}{dz^2} = E_n \Psi(z),$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e,h}} \left(\frac{n}{L_z} \right)^2,$$

$$\Psi(z) = A \cos \frac{n\pi z}{L_z}, \quad \left(-\frac{1}{2}L_z < z < \frac{1}{2}L_z \right) \quad \text{для } n=1,3,\dots$$

$$\Psi(z) = A \sin \frac{n\pi z}{L_z}, \quad \left(-\frac{1}{2}L_z < z < \frac{1}{2}L_z \right) \quad \text{для } n=2,4,\dots \quad (49)$$

Эти результаты следуют из граничного условия для огибающей волновой функции $\Psi(-\frac{1}{2}L_z) = \Psi(\frac{1}{2}L_z) = 0$, которое означает, что при бесконечно высоких барьерах частица не проникает в барьер. Полная энергия частицы в двумерном слое равна $E_n + \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}} (k_x^2 + k_y^2)$. Разрешить спектрально дискретные уровни E_n удается в том случае, когда $\delta E = \hbar/\tau < \Delta E_n$, где τ — время релаксации импульса частицы, ΔE_n — расстояние между соседними уровнями в КЯ. Это условие можно выполнить, если длина свободного пробега частицы превышает L_z .

На практике мы всегда имеем дело с КЯ, ограниченными конечными барьерами. В случае барьеров с **конечной высотой** V_b волновая функция электрона (дырки) проникает в барьер, и граничные условия, используемые в (49), естественно, нарушаются. Можно выбрать надлежащим образом граничные условия на интерфейсе и показать, что

$$\Psi(z) = C \cos nz \quad \text{при} \quad -\frac{L_z}{2} < z < \frac{L_z}{2},$$

$$\Psi(z) = D \exp[\chi(z/\frac{L_z}{2} - \frac{L_z}{2})] \quad \text{при} \quad |z| > \frac{L_z}{2},$$

$$\text{где } \chi = [2m_e(V_b - E_z)/\hbar^2]^{\frac{1}{2}}$$

В барьере волновой вектор электрона мнимый: $k_b = i\chi$. Энергии электрона для четных и нечетных состояний **получаются из трансцендентных уравнений**, не имеющих аналитического решения:

$$\operatorname{tg} k \frac{L_z}{2} = \frac{m_{eL_z}}{m_{eb}} \frac{\chi}{k} \quad \text{и} \quad \operatorname{ctg} k \frac{L_z}{2} = -\frac{m_{eL_z}}{m_{eb}} \frac{\chi}{k},$$

$$\text{где } k = \left[\frac{2m_{eL_z}E}{\hbar^2} - q^2 \right], \quad \chi = \left[\frac{2m_{eb}(V_b - E)}{\hbar^2} + q^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Здесь q — волновой вектор в плоскости КЯ, m_{eL_z} и m_{eb} — эффективные массы электрона в КЯ и в барьере.

Показано, что в случае высокого барьера, т.е. при $V_b \gg \frac{\hbar^2}{2m_{eL_z}} \left(\frac{\pi}{L_z} \right)^2$, первый уровень размерного квантования определяется выражением

$$E_{e1} \approx \frac{\hbar^2}{2m_{eL_z}} \left(\frac{\pi}{L_z} \right)^2 \left(1 - \frac{m_{eL_z}}{m_b} \cdot \frac{4}{\chi_0 L_z} \right), \quad \text{где } \chi_0 = (2m_{eL_z} V_b / \hbar^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (50)$$

Поскольку m_{eL_z} и m_b обычно близки по величине, формула (50) применима при $\chi_0 L_z \gg 4$, так что для широких КЯ эта формула может использоваться даже при небольшой разнице значений запрещенных зон КЯ и барьера.

Рассмотрим конкретный пример структуры с КЯ на основе важной и хорошо исследованной пары КЯ/барьер $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$, для которой структура уровней схематически представлена на рис. 41. В приближении бесконечно глубокой КЯ с шириной $L_z = 10$ нм для электрона с эффективной массой равной $0,067m_0$ $E_1 = 50$ мэВ. Если $x=0$, $\Delta E_g = 0,9$ эВ, и можно ожидать, что КЯ достаточно глубока для того, чтобы расчетное значение E_n при $n=1$ не разошлось сильно с полученным экспериментально. Естественно, что при рассмотре-

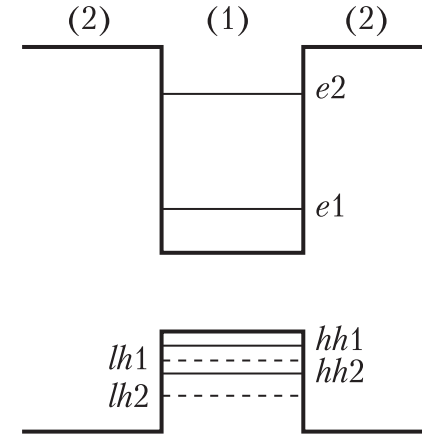


Рис. 41. Уровни энергии электронов (e) и тяжелых и легких дырок (hh и lh) в структуре с КЯ GaAs(1)/GaAlAs(2).

нии реальной КЯ возникает вопрос о том, насколько будут отличаться друг от друга экспериментальные и вычисленные по (49) или (50) значения E_n при $n > 1$ и сколько электронных и дырочных уровней будет содержать реальная КЯ в зависимости от параметров образующих ее материалов (ΔE_g , m_e , m_h) и значения L_z . Отметим, что в реальной КЯ уровни сгущаются с ростом энергии, в отличие от зависимости (49). Определение по отдельности величин ΔE_v и ΔE_c является непростой задачей, теория и эксперимент дают для пары $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$ отношение $\Delta E_v / \Delta E_c \approx 2/3$. Следует учесть, что в КЯ GaAs существуют две системы уровней легкой и тяжелой дырок с $m_{lh} = 0,094m_0$ и $m_{hh} = 0,34m_0$. Поскольку $m_e = 0,067m_0$, расстояния между электронными уровнями намного больше, чем между дырочными, по этой причине число электронных уровней N , помещающихся в реальной КЯ $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$, меньше, чем число дырочных уровней (рис. 42).

Важно то, что периодический потенциал сверхрешетки является гораздо более слабым, чем кристаллический потенциал, имеющий период постоянной решетки. Это, в частности, позволяет принять для эффективных масс носителей в центре зоны Бриллюэна в КЯ те же значения, что и в объемных кристаллах. Распределение в направлении z амплитуды волновой функции частиц в КЯ таково, что оптические переходы разрешены между парами уровней с

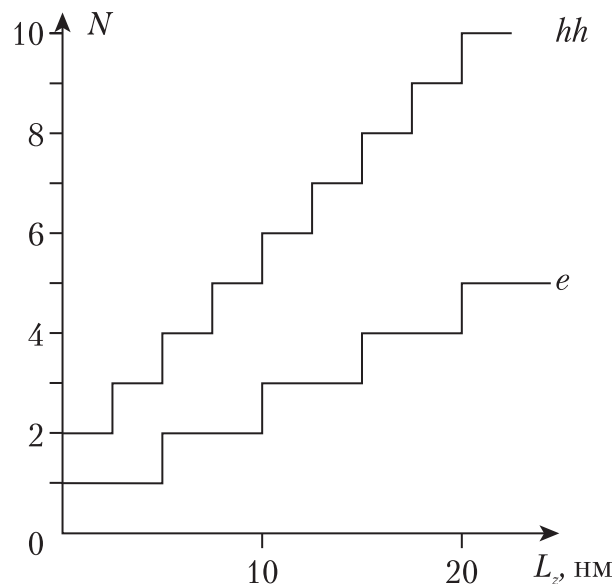


Рис. 42. Количество дискретных состояний N для электронов (e) и тяжелых дырок (hh) в КЯ $\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ в зависимости от ширины КЯ L_z (высота барьеров для электронов и дырок $\Delta E_c = 224$ мэВ и $\Delta E_v = 150$ мэВ соответственно).

одинаковым n (правило отбора $\Delta n = 0$). Таким образом, спектр поглощения должен состоять из двух серий переходов $en-lhn$ (иногда их записывают как lnn) и $en-hhn$ (hnn). Однако, вследствие сильной локализации частиц в КЯ заметную интенсивность имеют и некоторые запрещенные переходы с $\Delta n \neq 0$, в частности переходы между уровнями с $n=1$ и $n=3$ (см спектр дифференциального электроотражения на Рис. 43). В люминесценции при низких температурах и слабом возбуждении доминирует переход между уровнями электрона и тяжелой дырки с наименьшими энергиями: $e1-hh1$.

Рассмотрим плотность состояний носителей заряда $G_{2D}(E)$ в двумерной электронной зоне, которая соответствует движению электронов и дырок в плоскости КЯ xy . В приближении эффективной массы эта величина постоянна в пределах одной зоны с определенным квантовым числом n :

$$G_{2D}(E) = \frac{m_{e,h}}{\pi \hbar^2} \theta(E - E_n),$$

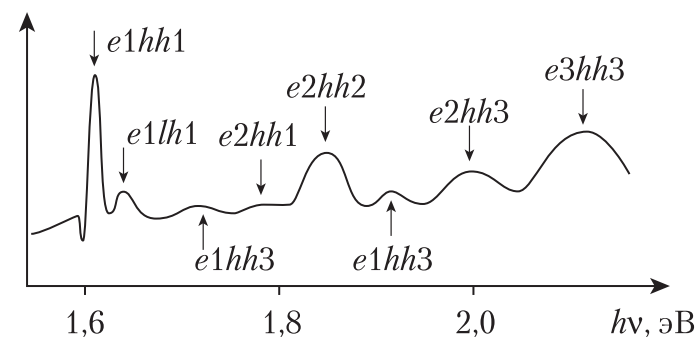


Рис. 43. Спектр электроотражения структуры $\text{GaAs}(4,5 \text{ нм})/\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}(3,6 \text{ нм})$ при комнатной температуре.

где $\theta(E - E_n)$ — ступенчатая функция, принимающая значение 1 при положительном аргументе и 0 при отрицательном. Таким образом, общая плотность состояний двумерных зон является последовательностью ступеней, соотношение которых с плотностью состояний трехмерного кристалла схематически показана на рис. 44. Пороги ступеней для глубокой изолированной КЯ определяются энергиями уровней размерного квантования вдоль оси структуры z (49) [плотность состояний для СР показана тонкой линией]. При сравнении эксперимента и теории, не учитывающей экситонный эффект, выявилось **существенное расхождение — на краях ступе-**

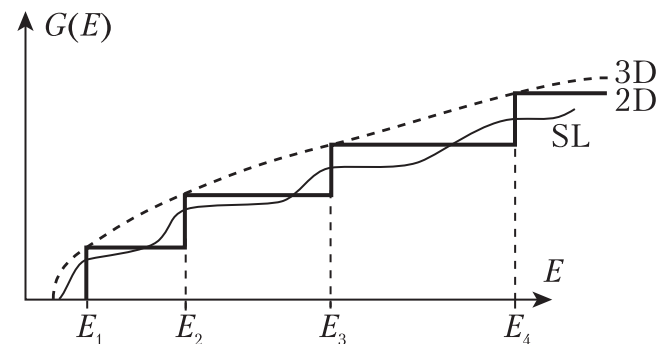


Рис. 44. Плотность состояний в электронных зонах для трехмерной (3D) и двумерной (2D) систем и сверхрешетки (SL). E_n — уровни размерного квантования двумерной системы.

ней поглощения, соответствующих переходам между двумерными дырочными и электронными зонами, наблюдаются пики поглощения. Эти особенности были интерпретированы как оптические переходы с возбуждением двумерных экситонов.

1.2. Экситонные состояния в двумерных квантовых ямах

При одинаковых параметрах кристалла (m_e , m_h , ε) энергия связи экситона E_n^{2D} в двумерном слое в четыре раза больше, чем в трехмерном:

$$E_n^{2D} = R_{ex}/(n+1/2)^2, \text{ где } n=0, 1, 2, \dots \quad (51)$$

Следует обратить внимание на то, что значения n в двумерном случае начинаются с 0, а не с 1. Увеличение энергии связи экситона при понижении мерности системы очевидно, поскольку в направлении z максимальное расстояние между электроном и дыркой ограничивается шириной КЯ. При конечной ширине КЯ система квазидвумерна, R_{ex} постепенно увеличивается при увеличении отношения радиуса трехмерного экситона к ширине КЯ L_z . Однако при сужении КЯ электронные и дырочные уровни выталкиваются вверх, и барьер (который не является бесконечно высоким) становится для них все более низким. Это приводит к тому, что волновые функции электронов и дырок все сильнее входят в барьер, т. е. система снова становится трехмерной. Таким образом, для конкретной КЯ существует некоторое оптимальное значение L_z , при котором достигается «максимальная двумерность», в частности, максимальная энергия связи экситона, которая при дальнейшем сужении КЯ начинает уменьшаться, приближаясь к своему значению R_{ex} в трехмерном слое. Это показано на рис. 45 для тяжелого ($e1-hh1$) экситона в КЯ GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs с различными значениями x , определяющими высоту барьеров [пунктир соответствует предельному переходу к (51)].

Квантово-размерный эффект, т. е. зависимость энергии уровня от ширины КЯ делает оптические методы исследования наноструктур очень плодотворными. Например, асимметричная двойная структура с КЯ (две КЯ разной ширины) позволяет детально изучить прозрачность барьеров в зависимости от толщины для конкретной элементного состава КЯ и барьера. Если барьер непрозрачный, то носители, попавшие в одну из КЯ, остаются в ней

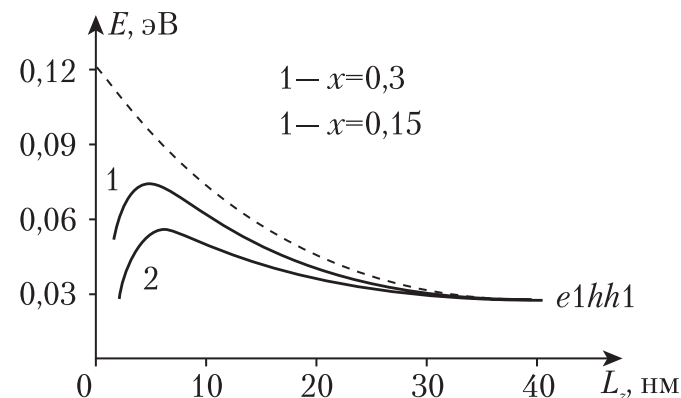


Рис. 45. Зависимость энергии связи экситона $e1hh1$ в КЯ GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs от ширины КЯ L_z для $x=0,3$ (1) и $x=0,15$ (2). Штриховой линией показана теоретическая зависимость для перехода от 3D к 2D (бесконечно высокий барьер).

до момента рекомбинации. По мере уменьшения толщины барьера носители (в первую очередь, электроны) до акта рекомбинации успевают перейти из узкой КЯ в широкую (уровни энергии в широкой КЯ ниже). На опыте это проявляется как ослабление излучения из узкой КЯ (коротковолновая полоса) и усиление излучения из широкой КЯ (длинноволновая полоса). Измерение временных характеристик люминесценции показывает, что то по мере увеличения прозрачности барьера люминесценция из узкой КЯ затухает все быстрее, поскольку в излучении носитель может участвовать лишь до момента ухода в широкую КЯ.

1.3. Интерфейсы в 2D-системах

Важным отличием реальных двумерных структур от идеальных являются флуктуации ширины КЯ, связанные с шероховатостью интерфейсов. Это вызывает неоднородное уширение уровней размерного квантования и локализацию экситонов в уширениях КЯ, т. е. там, где уровни энергии ниже. Такая локализация, в частности, приводит к сдвигу полосы излучения экситона относительно контура поглощения (стоксовы потери). С ростом температуры локализация ослабляется, и стоксовский сдвиг уменьшается.

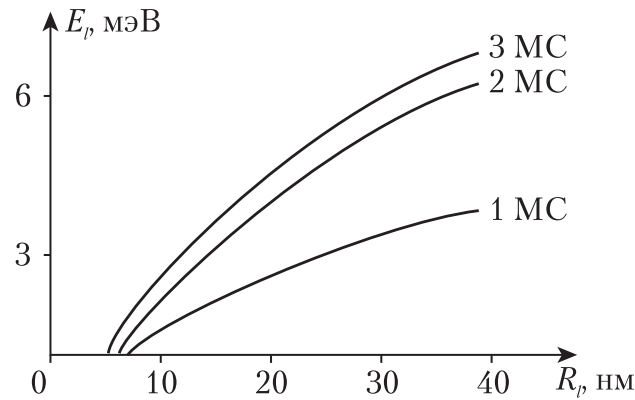


Рис. 46. Зависимость энергии локализации экситона на островковых уширениях КЯ GaAs в зависимости от глубины уширения (указана в монослоях) и его латерального размера R_l .

Для структур с КЯ GaAs/GaAlAs была определена энергия локализации экситона E_l при низких температурах в зависимости от глубины островковой флуктуации (1, 2, 3 монослоя — МС) и ее латерального размера — радиуса R_l (рис. 46). Важную роль играет соотношение радиуса экситона r_{eh} и характерного латерального размера неоднородностей r' . Если $r_{eh} \gg r'$, интерфейс является квазигладким, если $r_{eh} \ll r'$ — гладким. Наиболее сильно неоднородности проявляются при $r_{eh} \approx r'$. Если регулярное значение L_z имеет протяженные расширения в один, два и т.д. монослоев (толщина монослоя в GaAs равна 0,28 нм), можно наблюдать несколько близких по энергии пиков люминесценции. В случае низких температур все экситоны локализируются в расширениях, так что линия излучения экситона, соответствующая номинальной ширине КЯ, появляется лишь при возбуждении, достаточно сильном для насыщения локализованных состояний (излучение КЯ GaAs с шириной 13,5 нм, рис. 47).

Если подложка, на которой осуществляется эпитаксиальный рост, ориентирована таким образом, что ее поверхность отклонена на малый угол от плоскости преимущественного роста кристалла, растут так называемые *вицинальные* структуры, для которых характерно образование ступеней (террас). Изменяя величину отклонения (например, от плоскости $\langle 100 \rangle$) и/или его направление

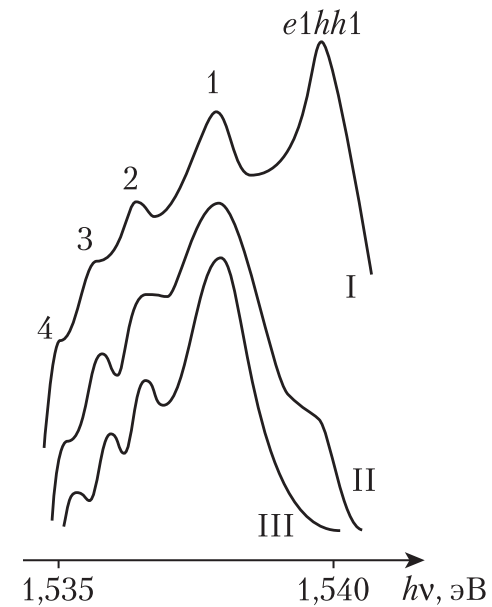


Рис. 47. Спектр люминесценции экситонов структуры с КЯ GaAs с сильными флуктуациями ширины КЯ при уровнях возбуждения 50 (I), 150 (II) и 300 (III) Вт/см². Пик $e1hh1$ — излучение экситона, соответствующего номинальной ширине КЯ, пики 1, 2, 3, 4 — излучение экситонов, локализованных уширениями в 1, 2, 3 и 4 монослоя.

относительно кристаллографических осей, можно изменять длину (рис. 48) и профиль образующихся при росте ступенек, а также получать фасетированные поверхности других типов. Возможность получения вицинальных структур является очень важной, поскольку это позволяет плавно и целенаправленно управлять свойствами двумерных структур, а также использовать вицинальные поверхности для выращивания на них одномерных и нульмерных структур. Для характеристики вицинальных структур эффективно используется люминесценция экситонов вследствие ее чувствительности к высоте и латеральным размерам элементов, образующих вицинальную поверхность.

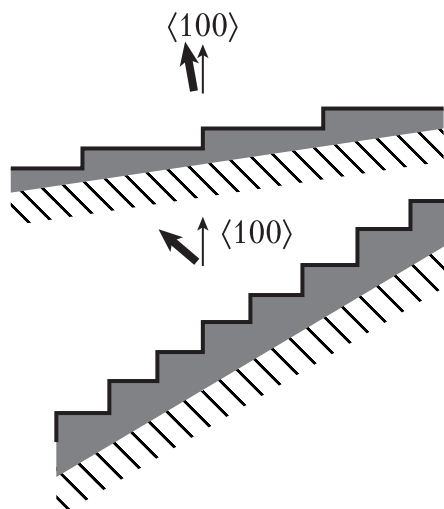


Рис. 48. Профили поверхностей эпитаксиальных слоев, выращенных на подложках GaAs с различными углами отклонения нормалей подложек (жирные стрелки) от оси четвертого порядка $\langle 100 \rangle$ (углы отклонений преувеличены).

2. ОДНОМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ 1D – КВАНТОВЫЕ НИТИ (КВАНТОВЫЕ ПРОВОЛОКИ)

Структуры с квантовыми нитями (КН) сложны в изготовлении, количество публикаций относительно их оптических свойств мало по сравнению с 2D и 0D системами. Вырастить структуры с КН удается методами МВЕ и VOCVD на вицинальных поверхностях 2D систем (в углах ступеней) или в канавках, протравленных на плоских поверхностях фотолитографическим способом. После выращивания КН могут быть закрыты от внешних воздействий широкозонным кристаллическим слоем. Для одномерной КЯ с квадратным сечением и бесконечно высокими потенциальными барьерами при слабом размерном квантовании, когда потенциал КЯ еще не ограничивает существенно движение электрона или дырки в отдельности, но уже воздействует на их относительное движение, следует рассматривать квантование движения экситона как целого. В этом случае энергия размерного квантования, которая на опыте соответствует величине коротковолнового сдвига экситонных линий, равна

$$E_{cm} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \cdot \frac{n_{cm}^2}{L_{x,y}^2},$$

где $n_{cm} = 1, 2, \dots$ — квантовое число, описывающее движение центра масс экситона, $L_{x,y}$ определяет прямоугольное сечение КН, M — сумма масс электрона и дырки. Измерения обычно ограничиваются нижним экситонным состоянием с $n_{cm} = 1$. При сопоставлении измерений и расчетов для толстой КН следует делать поправку на «мертвый» безэкситонный слой на ее поверхности, который обсуждался выше для объемного кристалла. Если толщина КН составляет более несколько десятков нм, то даже с учетом «мертвого» слоя расстояние между уровнями размерного квантования слишком мало, чтобы разрешить эти уровни на фоне их неоднородного уширения, составляющего обычно несколько миллизектрон-вольт. Зарегистрировать спектр поглощения КН технически сложно, но его форму можно определить по спектру возбуждения люминесценции. Такой спектр в s - и p -поляризациях (вдоль КН и в плоскости ее сечения) для полоскообразной КН GaAs/Ga_{0.3}Al_{0.7}As с толщиной $L_z = 10$ нм и латеральной шириной $L_y = 70$ нм представлен на рис. 49 (длина нити во много раз превышает L_y). Видно, что переходы с уровней тяжелых и легких дырок $hh1e1$ и $lh1e1$ поляризованы противоположным образом (длина волны детектирования равна 800 нм).

Энергия электрона (дырки) в подзоне с квантовыми числами n_x и n_y для КН с высокими барьерами и с сечением $L_x L_y$ представляется как

$$E_{n_{x,y}} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}} \left[k_z^2 + \left(\frac{\pi n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{\pi n_y}{L_y} \right)^2 \right],$$

где волновой вектор k_z соответствует инфинитному движению частиц вдоль оси нити. Плотность электронных (дырочных) состояний в КН описывается выражением

$$G_1(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m_{e,h}}{\hbar^2 E} \right)^{\frac{1}{2}} \theta(E - E_{n_{x,y}}),$$

где $\theta(E - E_{n_{x,y}})$ ступенчатая функция, равная 1 при положительном аргументе и 0 при отрицательном. Таким образом, плотность электронных состояний в КН имеет вид равноотстоящих друг от друга пиков с вертикальным краем со стороны низких энергий и затянутых в высокоэнергетическую сторону. Аналогичный вид имеет

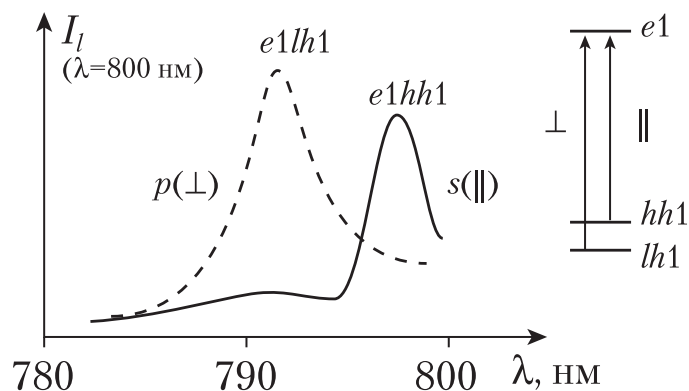


Рис. 49. Поляризованные спектры возбуждения люминесценции при регистрации на длине волны 800 нм в квантовой нити GaAs/GaAlAs с сечением $10 \times 70 \text{ нм}^2$. s- и p- поляризации соответствуют переходам с уровней тяжелой дырки (поляризация вдоль нити) и легкой дырки (поляризация поперек нити).

плотность состояний для электронов и дырок в трехмерном кристалле, помещенном в магнитное поле. Это естественно, так как в обоих случаях мы имеем квазиодномерный тип движения с квантованием энергии электрона в плоскости, перпендикулярной направлению этого движения.

3. НУЛЬМЕРНЫЕ КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ 0D — КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Исторически первое наблюдение квантово-размерного эффекта в 0D системах было сделано на нанокристаллах CuCl. Порошок CuCl добавлялся в стеклянный порошок, затем смесь расплавлялась и остывала до затвердевания. После этого проводился отжиг — выдерживание образца при высокой (но ниже точки плавления) температуре. Во время отжига атомы меди и хлора собираются вместе и образуют нанокристаллы, сначала идет их независимый рост, потом конкурентный, при котором малые нанокристаллы поглощаются большими. Таким образом, варьируя температуру и время отжига, можно изменять средний размер нанокристаллов.

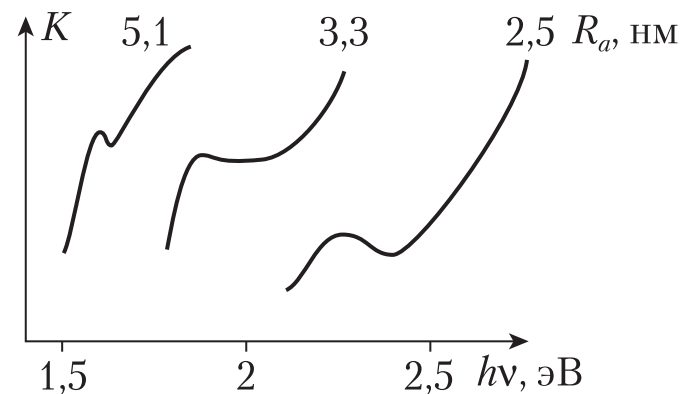


Рис. 50 Спектры поглощения стеклянных матриц, содержащих нанокристаллы CdTe. Образцы имеют различные средние радиусы нанокристаллов R_a .

На рис. 50 представлены спектры поглощения образцов стеклянных матриц, содержащих нанокристаллы CdTe, с различными режимами обработки, и соответственно, разными средними радиусами нанокристаллов R_a . Увеличение времени отжига сдвигает полосу поглощения в длинноволновую сторону вследствие укрупнения нанокристаллов (R_0 — радиус нанокристалла, соответствующего максимуму полосы). Этот процесс носит статистический характер, распределение нанокристаллов по размерам подчиняется распределению Лифшица–Слезова, описывающего, в частности, процесс образования капель при конденсации пара.

Наиболее важными для научных исследований и приборных приложений являются нанокристаллы, выращенные методом МПЭ, отличительным свойством которых является самоорганизация — при правильно подобранных веществах (подложка и материал нанокристаллов) и режимах роста образуются упорядоченно расположенные на плоскости нанокристаллы определенной формы. Для получения строго упорядоченных массивов КТ и КН с очень малой размерной дисперсией применяется фотолитография, позволяющая «нарезать» нужным образом тонкий двумерный полупроводниковый слой на квадраты или полосы. Минимальные латеральные размеры таких квантовых точек определяются ограничениями, характерными для волновой оптики, поэтому актуально использование источников света в малой длине волны.

Нанокристалл является квазиульмерной системой, где движение электронов и дырок ограничено во всех направлениях. Вырачиваются и теоретически исследуются КТ в форме шара, диска, четырехгранной пирамиды, прямоугольного параллелепипеда (в частности, тонкой квадратной или прямоугольной пластинки). Огибающая волновой функции и уровни энергии электрона для квантовой точки (КТ) в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами l_x, l_y, l_z имеют следующий вид:

$$\psi(r) = \psi_{n_x}(x, l_x) \psi_{n_y}(y, l_y) \psi_{n_z}(z, l_z),$$

$$\text{где } \psi(x, l_x) = \sqrt{\frac{2}{l_x}} \cos \frac{n_x x}{l_x} \text{ при нечетном } n_x \text{ и т. д.}$$

$$\text{и } \psi(x, l_x) = \sqrt{\frac{2}{l_x}} \sin \frac{n_x x}{l_x} \text{ при четном } n_x \text{ и т. д.,}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e,h}} \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{n_i}{l_i}\right)^2. \quad (52)$$

Плотность состояний для электронов и дырок в КТ представляется в виде дельта-функции:

$$G_0(E) = 2\delta(E - E_{n_x, n_y, n_z}). \quad (53)$$

Положение уровней энергии определяется размерами и, что важно, формой КТ, поскольку она определяет граничные условия для значений волновой функции.

Из приведенных зависимостей следует, что спектры поглощения и излучения одной КТ являются набором узких линий, однако спектр реального образца оказывается существенно иным. Область, участвующая в формировании спектра, особенно если речь идет о поглощении (отражении), обычно содержит много КТ, которые отличаются друг от друга по величине (размерная дисперсия) и, следовательно, по положению электронных уровней энергии. Если концентрация КТ мала, а возбуждающий свет фокусируется настолько остро, что в пятно попадают несколько (или даже одна) КТ, то спектр излучения действительно состоит из очень узких линий, что соответствует (53). В отличие от 3D и 2D систем нижние возбужденные уровни в КТ легко насыщаются, так что по мере роста плотности мощности возбуждения в спектре излучения с корот-

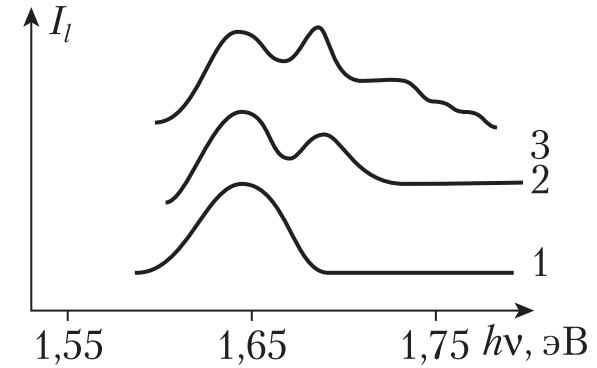


Рис. 51. Спектры люминесценции нанокристаллов InP при уровнях оптического возбуждения 40 (1), 90 (2) и 360 (3) Вт/см².

коволновой стороны от полосы основного перехода появляются все новые полосы (люминесценция КТ InP с $R_a = 12$ нм на рис. 51).

Как говорилось выше, основным методом получения полупроводниковых нанокристаллов является эпитаксия. В том случае, когда постоянная решетки подложки больше (меньше), чем постоянная решетки растущего на ней слоя, последний оказывается в растянутом (сжатом) состоянии. Если верхний двумерный слой очень тонкий, он оказывается упруго деформированным, но при его утолщении напряжения релаксируют, слой разрывается, материал собирается в «капли». Из капель в процессе кристаллизации и образуется самоорганизованная система КТ, при этом на поверхности подложки обычно остается тонкий двумерный слой (смачивающий слой — wetting layer) — это режим роста Странского-Крастанова. В системе InGaAs/GaAs нанокристаллы InGaAs являются четырехгранными пирамидами с квадратным основанием [высота 1–2 нм, ребро основания около 5 нм], причем с точностью до нескольких процентов выдерживаются расстояния между пирамидами и параллельная ориентация их оснований. КТ выращивают также на определенных участках вицинальных поверхностей, используя неоднородное распределение потенциала, в частности, его скачок на краю ступени. Важным типом структур для полупроводниковых лазеров являются многослойные массивы изолированных или туннельно связанных КТ. Существенным моментом является то, что если «этажи» КТ разделены достаточно тонкими слоями широко-

зонного вещества, КТ растут друг над другом, так что кроме плоскостного имеет место их вертикальное упорядочение.

Оптические методы диагностики, особенно люминесценция, являются очень тонким и информативным способом исследования низкоразмерных полупроводниковых структур. Это относится как к определению геометрических параметров и элементного состава структур, в том числе их неоднородности, так и к процессам релаксации электронного возбуждения. В частности, можно определить степень изолированности отдельных элементов структуры друг от друга (прозрачность потенциальных барьеров между КЯ, связанность массивов КТ в слое и между слоями и т. д.). Изменение средних размеров КТ, их размерной дисперсии, толщины смачивающего слоя, качества интерфейсов и других свойств структур четко коррелирует с изменением их спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, спектров отражения. Это позволяет вырабатывать оптимальные технологические условия для выращивания наноструктур. К таким условиям, в первую очередь, относятся парциальные давления химических компонентов, температура, скорость роста, время прерывания роста на определенных стадиях формирования структуры (обычно, на стадии формирования интерфейса). Отметим, что сами факты получения двумерных нанослоев и квазиуменьшенных нанокристаллов были установлены оптическими методами (наблюдение квантово-размерных энергетических сдвигов, установление изменений в энергетической зависимости плотности электронных состояний и т. д.). Методики оптической спектроскопии развиваются параллельно с методиками просвечивающей электронной микроскопии, атомной силовой и туннельной микроскопии.

Часть III. ЭЛЕМЕНТЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

ОБЪЕМНЫЕ полупроводниковые кристаллы и низкоразмерные гетероструктуры являются элементной базой для электронных и оптоэлектронных устройств разнообразного назначения. Подробно эта тема рассматривается в специальном курсе «Полупроводниковые приборы», нашей задачей является краткое рассмотрение основных типов устройств для полупроводниковой оптоэлектроники.

1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ЛАЗЕРЫ

Лазеры, рабочим веществом которых являются газы или диэлектрические кристаллы, содержащие оптически активные примеси (редкоземельные ионы), имеют большие размеры и не могут использоваться в миниатюрных устройствах, предназначенных для считывания информации и ряда других целей. Причиной является низкая концентрация атомов в газе и ионов активатора в кристалле — высокая концентрация вызывает ряд нежелательных эффектов, таких как столкновения атомов друг с другом и со стенками, миграции возбуждения по ионам активатора и т. д. Эти эффекты способствуют безызлучательной релаксации возбуждения электронной системы и затрудняют достижение условий, при которых возникает стимулированное излучение, т. е. повышают

порог генерации. В полупроводниковых структурах, особенно низкоразмерных, удается достичь концентраций излучающих элементов (электронно-дырочных пар) на много порядков больших и создать лазеры с длиной резонатора в несколько десятых долей миллиметра.

Создать высокую концентрацию электронов и дырок можно с помощью возбуждения полупроводника светом или электронным пучком, но технически наиболее важной является инжекция электронов или дырок внешним электрическим полем. Излучательная рекомбинация инжектированных носителей называется электролюминесценцией. Эффективным методом является инжекция неосновных носителей через p - n переход при приложении напряжения в прямом направлении, приводящем к снижению энергетичес-

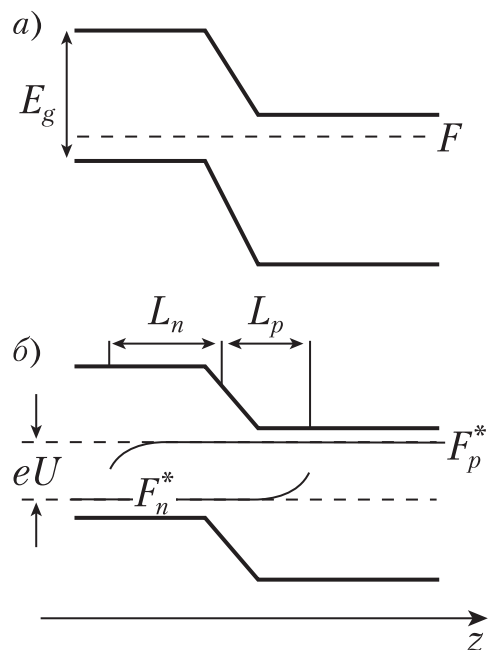


Рис. 52. p - n переход при отсутствии напряжения (а) и при напряжении U в прямом направлении (б). F — уровень Ферми, F_n^* и F_p^* — квазиуровни Ферми для электронов и дырок, L_n и L_p — диффузионные длины электронов и дырок. Здесь и далее z является пространственной координатой.

ких барьеров (рис. 52). В этом случае барьеры понижаются дырки впрыскиваются в n -область с высокой концентрацией электронов, а электроны — в p -область с высокой концентрацией дырок. По мере удаления от барьера концентрация носителей падает. Глубина, на которую проникают носители, определяется диффузионными длинами электронов в материале p -типа и дырок в материале n -типа (уменьшение концентрации в e раз). Как правило, диффузионная длина электронов L_n существенно превышает диффузионную длину дырок L_p . При сильном прямом смещении энергетический барьер можно почти убрать и добиться выравнивания концентраций основных и неосновных носителей, однако получить инверсную заселенность удастся только в том случае, когда по крайней мере одна из областей является вырожденным полупроводником.

Параметры полупроводниковых лазеров существенно улучшаются, если использовать гетеропереход — эпитаксиальную структуру, состоящую из двух кристаллов с различным химическим составом и, следовательно, с различными ширинами запрещенной зоны $E_g^{(1)}$ и $E_g^{(2)}$. В случае использования гетеропереходов возникают проблемы, связанные с несовпадением постоянных решетки двух кристаллов a_{01} и a_{02} , поэтому при подборе «пары» с требуемым значением $E_g^{(1)} - E_g^{(2)}$ необходимо обеспечить приемлемую величину $(a_{01} - a_{02}) / (a_{01} + a_{02})$. Практически можно использовать пары **GaAs/GaAlAs, GaP/GaAlP, а также комбинации с четырехкомпонентными твердыми растворами.** Вследствие различия значений E_g справа и слева от гетероперехода появляются разрывы в зонах (ΔE_v и ΔE_c на рис. 53). По сравнению с обычным p - n переходом гетеропереход имеет ряд новых свойств:

- *односторонняя инжекция* — инжекция идет преимущественно из широкозонной области в узкозонную, так как инжекции в противоположном направлении препятствует более высокий барьер (рис. 54).
- *сверхинжекция* — в гетеропереходе при достаточно сильном прямом смещении можно добиться изменения знака барьера для одного из носителей, на рис. 55 видно, что справа от гетероперехода электронный уровень Ферми находится в зоне проводимости, так что концентрация электронов в этой области превышает их концентрацию в эмиттере. Благодаря сверхинжекции можно добиться инверсии заселенности и получить стимулированное излучение в невырожденных полупроводниках.

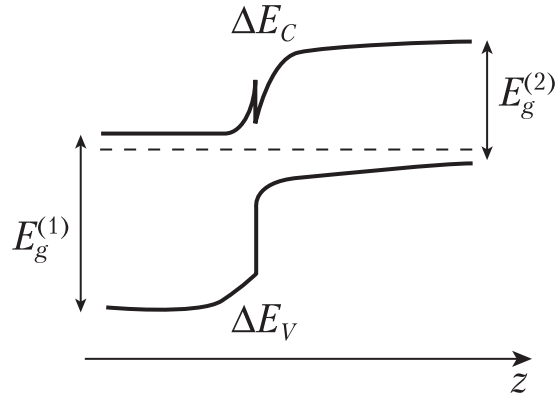


Рис. 53. p - n переход в гетероструктуре с разрывами зон ΔE_C и ΔE_V .

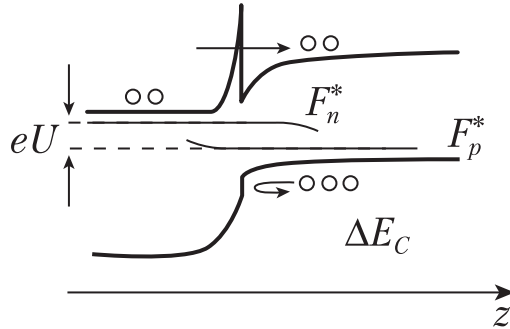


Рис. 54. Односторонняя инжекция электронов через p - n переход в гетероструктуре при приложении внешнего напряжения U в прямом направлении.

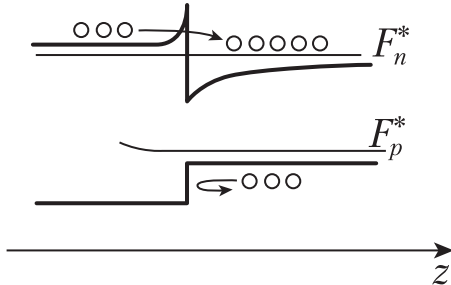


Рис. 55. Сверхинжекция электронов через p - n переход в гетероструктуре (квазиуровень Ферми F_p^* попадает в зону проводимости – вырождение).

- *оптическое окно* — через широкозонную область генерируемое излучение выводится с малыми потерями.
- *оптическое ограничение* — вследствие различия показателей преломления справа и слева от двойного гетероперехода (см. далее) можно использовать полное внутреннее отражение и использовать узкозонный слой с меньшим n_0 , заключенный между широкозонными слоями, как волновод.

Для достижения усиления (отрицательного поглощения) надо добиться того, чтобы расстояние между квазиуровнями Ферми F_n^* и F_p^* для электронов и дырок превысило ширину запрещенной зоны, обычно это достигается при вырождении для электронов и дырок одновременно. Вероятность поглощения фотона при полностью заполненной валентной зоне и пустой зоне проводимости равна $K_v^0 v_0$ — произведению показателя поглощения на групповую скорость световых квантов. Если вероятности заселенности дырочных и электронных состояний f_n и f_p , то вероятность поглощения фотона дается выражением

$$K_v^0 v_0 (1 - f_n)(1 - f_p),$$

а вероятность испускания фотона равна

$$K_v^0 v_0 f_n f_p.$$

Суммарный показатель поглощения $K_v = K_v^0 v_0 (1 - f_n - f_p)$.

Отсюда, учитывая зависимость заселенностей зон от температуры и квазиуровней Ферми, а также зависимость показателя поглощения от частоты для прямого разрешенного перехода, получим

$$K_v = C(h\nu - E_g) \left[\exp\left(\frac{h\nu - (F_n^* - F_p^*)}{k_B T}\right) \right] f_n f_p.$$

При сильной накачке (инжекции) появляется область энергий фотонов большая, чем E_g , но меньшая чем расстояние между квазиуровнями Ферми, в которой происходит усиление света. С ростом накачки область усиления света расширяется, и максимум отрицательного поглощения смещается в сторону высоких энергий. Спектральные зависимости K_v приведены на рис. 56. Оценки показывают, что если расстояние между квазиуровнями Ферми превышает E_g на 10 мэВ, показатель усиления достигает величины 10^3 см^{-1} .

Самым простым (но не самым важным практически) является возбуждение полупроводника электронным пучком или светом.

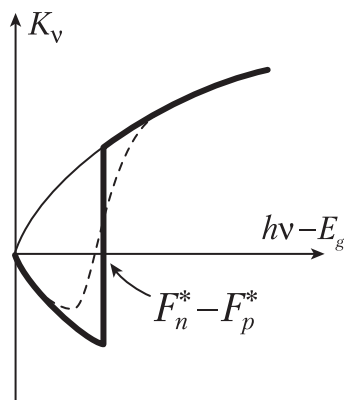


Рис. 56. Коэффициент поглощения (усиления) в невозбужденном кристалле и в случае инверсии заселенностей при нулевой (жирная сплошная линия) и повышенной (штриховая линия) температурах.

Этот метод применим к однородным кристаллам с любым значением E_g , для него не существует проблемы контактов, поэтому первые наблюдения стимулированного излучения в различных полупроводниках были сделаны в экспериментах такого рода (продольная или поперечная накачка). Как говорилось выше, практически наиболее важным является получение стимулированной электролюминесценции, которая возникает при инжекции носителей в полупроводниковые структуры типа $p-n$ перехода или более сложные. По этой причине далее мы рассмотрим системы, на основе которых конструируются инжекционные полупроводниковые лазеры.

При использовании простого $p-n$ перехода инжектированные носители диффундируют в направлении перпендикулярном плоскости $p-n$ перехода на большое расстояние. Для ограничения этого процесса используют двойную гетероструктуру (например, $n\text{-GaAlAs}/p\text{-GaAs}/p^+\text{GaAlAs}$). В этом случае электроны запираются в узкозонном слое (электронное ограничение), а дырки останавливаются барьером в валентной зоне (рис. 57), таким образом для носителей обоого типа достигается вырождение в слое $p\text{-GaAs}$. Узкозонный слой является одновременно и световым волноводом, так что области оптического и электронного ограничения в такой структуре совпадают. Толщина активного слоя лазера на двойной гетероструктуре обычно составляет десятые доли микрометра, по-

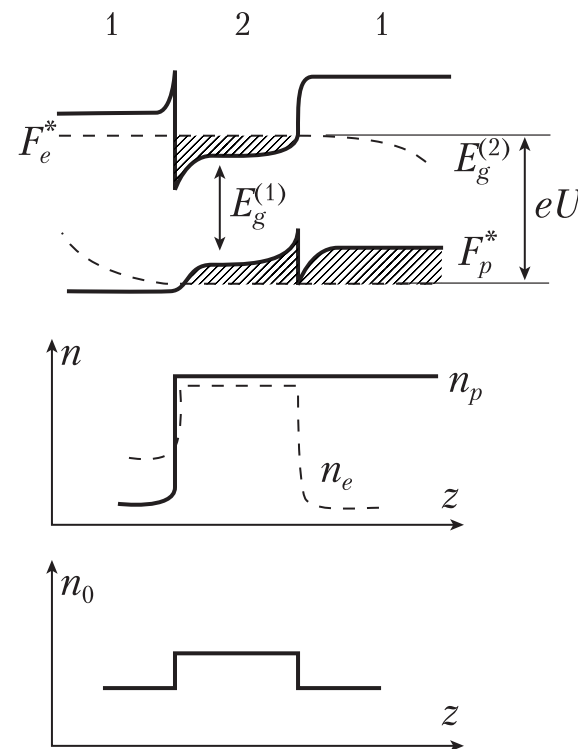


Рис. 57. Инжекция носителей в узкозонный слой (2) двойной гетероструктуры и область электронного n_e и оптического n_0 ограничений.

роговый ток при комнатной температуре равен единицам $\text{кА}/\text{см}^2$. Уменьшить пороговый ток можно, придав активной области форму полоски, что к тому же способствует селекции оптических мод лазера — уменьшение ширины полоски уменьшает число мод. Размеры активной области обычно таковы, что ток составляет сотни миллиампер, при этом достигается мощность в сотни милливатт при плотности снимаемой мощности в единицы $\text{МВт}/\text{см}^2$. Роль зеркал в полупроводниковых микрорезонаторах выполняют сколы. Пассивация поверхности на сколах и нанесение дополнительных покрытий позволяет на порядок увеличить плотность выходной мощности — до десятков $\text{МВт}/\text{см}^2$. Методами интегральной оптики создаются лазерные линейки — системы параллельных полоско-

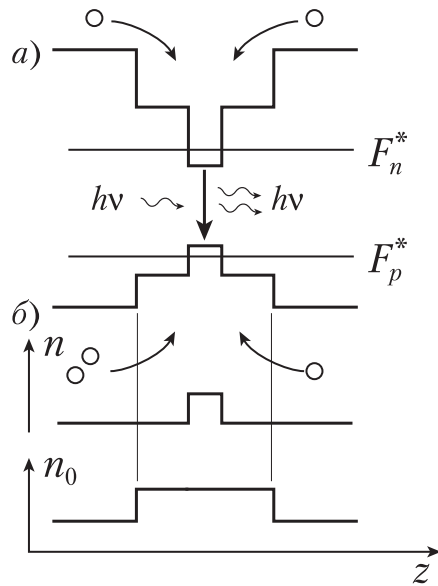


Рис. 58. Гетероструктура со встроенной узкой квантовой ямой (при инжекции носителей усиление света достигается в интервале энергий между квазиуровнями Ферми) — а; области электронного n_e , n_p и оптического n_0 ограничений — б.

вых лазеров, часто полученных из единого эпитаксиального слоя, который разделяется на полосы методом фотолитографии.

В более сложной структуре, содержащей узкую КЯ из $GaInAs$, встроенную в слой $GaAs$, можно получить **раздельные оптическое и электронное ограничения** (рис. 58).

Характеристики лазеров на КЯ и КТ ухудшаются с ростом температуры медленнее, чем в $p-n$ переходе объемного полупроводника. Это связано с изменением плотности состояний электронов и дырок и особенно ярко проявляется при использовании в качестве рабочего вещества массивов КТ с дельтаобразной плотностью состояний. Пороговый ток $I_{tr}(t) = I_{tr}(0)e$, где T_0 определяется размерностью системы и для КТ является очень большой величиной.

Важным типом полупроводниковых лазеров являются **поверхностно-излучающие лазеры** (излучение распространяется перпендикулярно поверхности структуры вдоль направления приложения разности потенциалов (направления инжекции)). В таких

лазерах используются системы КЯ, КН или КТ. В лазерах на КТ для увеличения массы рабочего вещества в качестве активной области используют многослойные вертикально связанные массивы КТ. Зеркалами резонатора в поверхностно-излучающих лазерах являются аналоги интерференционных фильтров — так называемые **распределенные брегговские отражатели** — два типа чередующихся кристаллических слоев с различными показателями преломления n_1 и n_2 и толщинами l_1 и l_2 , удовлетворяющими условию $n_1 l_1 = n_2 l_2 = \lambda/4$, при этом число слоев выбирается так, чтобы нижнее зеркало обеспечивало 100 % отражение на частоте генерации. Упрощенная конструкция поверхностно-излучающего лазера на КТ приведена на рис. 59.

В ранее рассмотренных полупроводниковых лазерах фотоны рождаются при оптических переходах с электронных уровней на дырочные (аналог межзонных переходов в трехмерном кристалле). В КЯ, КН и КТ возможны переходы между уровнями размерного квантования, происшедшими из одной зоны (межподзонные переходы). В таком случае для достижения лазерного эффекта необходимо создать инверсную заселенность между подзонами, что связано с определенными трудностями, так как между подуровнями размерного квантования электрона релаксация происходит очень быстро, в течение нескольких пикосекунд. Реализовать инверсную заселенность удастся в структуре, содержащей несколько КЯ, разделенных тонкими (прозрачными) барьерами (каскадный лазер на

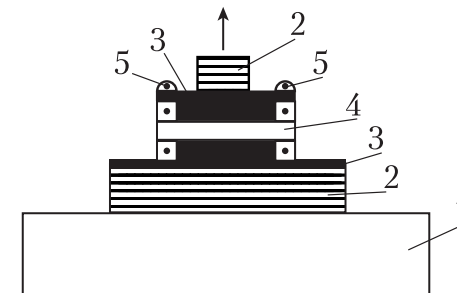


Рис. 59. Упрощенная схема лазера на квантовых точках (КТ) $InAs$. 1 — подложка $GaAs$, 2 — брегговские резонаторы (зеркала), 3 — слой легированного $GaAs$ (p -тип), 4 — активная область с массивами КТ $InAs$, 5 — контакты. Точками показаны высокоомные слои $GaAs$.

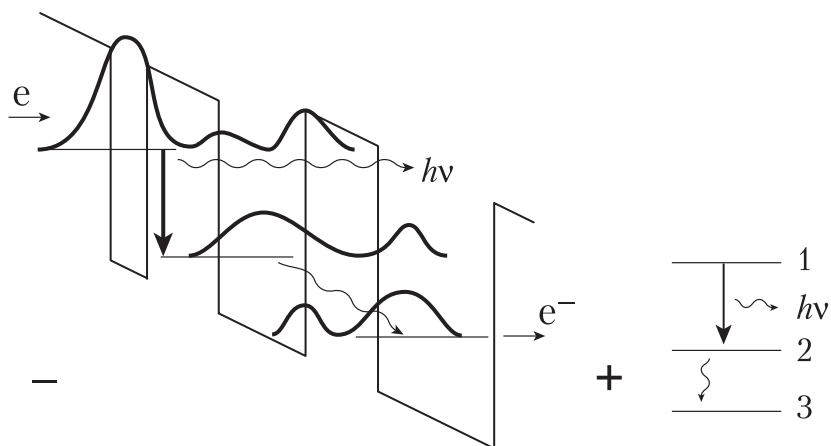


Рис. 60. Схема каскадного лазера на трех квантовых ямах с прозрачными барьерами (трехуровневая схема). Жирными линиями показаны области локализации волновых функций.

связанных КЯ). На основе трех связанных КЯ можно создать типичную для лазера трехуровневую схему, представленную на рис. 60, где показаны также амплитуды волновых функций электронов для этих уровней. Общая трехуровневая система образуется вследствие того, что благодаря прозрачности барьеров волновые функции электронов распространяются в соседние КЯ. Ширина КЯ и высота барьеров подбираются так, чтобы уровни 1, 2 и 3 были наименьшими для «своих» КЯ, в этом случае релаксация энергии возможна лишь при переходе электрона на более низкий уровень соседней КЯ. Электроны, инжектированные извне на уровень 1, переходят на пустой уровень 2 с рождением фотонов, после чего электрон переходит с уровня 2 на уровень 3 соседней КЯ, и таким образом поддерживается инверсная заселенность уровней 1 и 2. В отличие от трехуровневой схемы газового лазера или лазера, работающего на примесных атомах в кристаллах, где расположение уровней энергии в атоме рабочего вещества строго задано, в каскадном лазере можно плавно менять энергетические расстояния между уровнями и получать генерацию в широкой области ИК диапазона — от нескольких микрон до сотен микрон.

2. СВЕТОДИОДЫ

Светодиоды являются полупроводниковыми устройствами, дающими некогерентное излучение, возникающее при инжекции неосновных носителей через обычный или гетеро $p-n$ переход (электролюминесценция). В зависимости от задачи требуется получать излучение в различных спектральных областях от ИК до УФ. Поскольку энергия излучаемых квантов света близка к величине запрещенной зоны, соответствующим образом подбираются материалы — от узкозонных, например, **InSb**, **InAs** до широкозонных нитридов галлия и алюминия. Для желто-зеленой области часто используется **GaP** с различными примесями групп II или VI. Прогресс в этой области таков, что за 20 лет удалось увеличить выход излучения с единиц до нескольких десятков люмен/Вт, при этом произошел переход от объемных кристаллов к гетероструктурам, таким как **GaAs/GaAlAs**, **GaAlInP/GaP** и др. **Эффективные фиолетовые, синие и зеленые светодиоды** получают на основе нитридов алюминия, индия и галлия и их твердых растворов. Поскольку излучение светодиода в отличие от лазера не является направленным, необходимо обеспечить максимальный выход излучения из кристалла в окружающую среду, т. е. из оптически более плотной среды в менее плотную. Если не принять специальных мер, то из кристалла выходит менее 2% излучения. Для минимизации полного внутреннего отражения полупроводниковая структура монтируется на плоской подставке, которая «накрывается» полусферой, сферой Вейерштрасса или эллипсоидом из прозрачного материала. Это позволяет вывести из структуры до трети света. К настоящему времени наибольшей эффективности удалось добиться для хорошо отработанного технологически **GaAs**, **эти светодиоды излучают** в области, соответствующей широко распространенным приемникам (детекторам) излучения — кремниевым фотодиодам. Рабочая частота светодиодов растет с увеличением концентрации дырок в p -области и доходит до 100 мегагерц. Серьезной проблемой для светодиодов (как и для полупроводниковых лазеров) является деградация их свойств. Для светодиодов на основе кристаллов группы III–V достигнуты сроки работы в сотни тысяч часов. Что касается другой перспективной группы кристаллов II–VI, то здесь пока еще существуют проблемы, связанные с легированием и быстрой деградацией структур.

3. ФОТОДЕТЕКТОРЫ

Фотоприемники (фотодетекторы) преобразуют оптический сигнал в электрический — регистрируются ЭДС при высокоомной нагрузке и ток при низкоомной нагрузке. Основными характеристиками фотоприемников являются: чувствительность (интегральная и в определенной спектральной области), уровень шумов, темновой ток, линейность характеристик, инерционность. Фотоприемники могут быть тепловыми (болометры, термоэлектрические детекторы) и фотонными, последние работают на внешнем (ФЭУ) или внутреннем (фотосопротивления, фотодиоды) фотоэффекте. Тепловые приемники не обладают избирательностью по отношению к длине волны электромагнитного излучения (т. е. имеют постоянную спектральную чувствительность), их можно применять в области энергий фотонов, не превышающих $k_B T$, так что при сильном охлаждении можно прийти до далекой ИК области.

Применение фоторезисторов основано на изменении сопротивления полупроводникового кристалла при фотогенерации свободных электронов и дырок, для достижения которой могут использоваться как оптическое возбуждение типа зона-зона, так и оптические переходы с участием примесей. Для видимой и ближней ИК областей часто используются **CdS, CdSe, Si**, для длин волн порядка нескольких микрон — **PbS и PbSe**, для более далекой ИК области — **твердые растворы теллуридов свинца и олова, теллуридов кадмия и ртути с преобладанием ртути**, а также германий с примесями (**Au, Cu, Hg**).

Свойства фотосопротивлений рассматриваются в спецкурсе по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках, мы же остановимся на фотодиодах, принцип действия которых основан на пространственном разделении электронов и дырок, генерируемых светом в области *p-n* перехода. Этот процесс схематически показан на рис. 61, где также приведены вольт-амперные характеристики освещенного и неосвещенного *p-n* перехода, нагруженного на сопротивление *R*. Недостатком обычного кристалла с *p-n* переходом является то, что электрический сигнал формируется с участием лишь тех носителей заряда, которые рождаются вблизи перехода, т. е. на расстояниях от него, не превышающих соответствующих диффузионных длин. Генерировать фотоносители в области обычного *p-n* перехода сложно вследствие большой величины коэффициен-

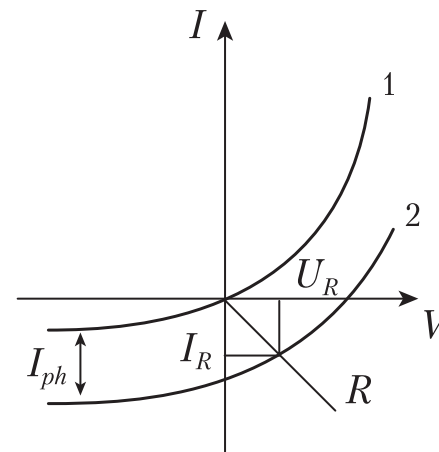


Рис. 61. Вольт-амперные характеристики *p-n* перехода в темноте (1) и при освещении (2); *R* — нагрузочное сопротивление, I_{ph} — фототок.

та поглощения около порога переходов зона-зона. Для устранения этого недостатка можно использовать гетероструктуры типа **GaAs/GaAlAs** или **InGaAs/GaAs с освещением со стороны широкозонного слоя** (широкозонное окно). Фотодиоды, основанные на двумерных квантовых структурах, в настоящее время приобретают все большее значение благодаря их высокой чувствительности, низкому уровню шумов, быстродействию, а также возможности формировать на их основе устройства с требуемыми спектральными характеристиками.

В качестве фотоприемника можно использовать барьер Шоттки, возникающий на границе металл-полупроводник вследствие обеднения приконтактной области полупроводника. У такого фотоприемника с тонким металлическим слоем существуют две области спектральной чувствительности: одна связана с возбуждением электрона из металла в зону проводимости полупроводника, вторая — с генерацией электронно-дырочной пары при межзонном оптическом переходе в полупроводнике.

Важным типом фотоприемников являются *p-i-n* структуры, состоящие из низкоомной подложки *n*-типа, нелегированной (или слабо легированной) области и тонкого слоя *p*-типа. Поскольку центральная область легирована слабо, слой объемного заряда ши-

рок, а если к структуре приложить обратное смещение от внешнего источника напряжения, то этот слой расширится на всю i -область. Носители, которые генерируются преимущественно в i -области, увлекаются полем F в противоположных направлениях, как показано на рис. 62. В такой ситуации полный ток, протекающий через $p-i-n$ структуру, является суммой дрейфового и диффузионного токов (дрейфовая скорость на порядки больше диффузионной скорости).

Существуют полупроводниковые системы, в которых происходит размножение носителей — лавинные диоды. Принцип их действия основан на приложении к $p-n$ переходу сильного, близкого к

пробойному обратного смещения. В этом случае носители заряда приобретают большую кинетическую энергию, которая затрачивается на рождение еще одной электронно-дырочной пары, и таким образом развивается лавина носителей заряда.

За последнее время достигнут большой прогресс в производстве приемников оптического изображения на основе структур типа МОП (металл-окисел-полупроводник) и МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) — это новых класс приборов с зарядовой связью (ПЗС). Из таких элементов формируются линейки или двумерные ПЗС-матрицы, позволяющие накапливать сигнал и имеющие разрешение в несколько десятков линий на миллиметр.

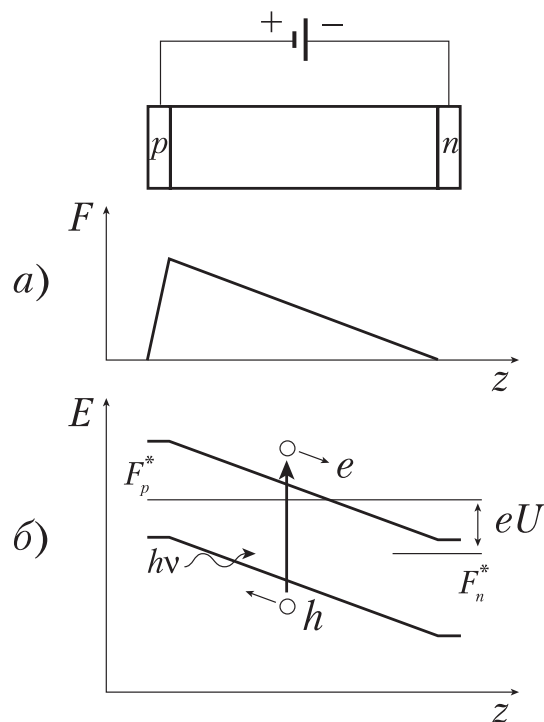


Рис. 62. $p-i-n$ структура, к которой приложено напряжение U ; а — распределение электрического поля, б — энергетическая схема с разделением зарядов, образовавшихся при поглощении фотона (F_n^* и F_p^* — квазиуровни Ферми для электронов и дырок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бассани, Дж. Пастори-Парравичини. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. Москва, изд. Наука, 1982.
2. П. Ю, М. Кардона. Основы физики полупроводников, Москва 1999.
3. C. F. Klingshirn. Semiconductor Optics. Springer, 2007.
4. В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чередниченко. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников, С.-Петербург, изд. СПбГУ, 2003.
5. В.А. Демиховский, Г.А. Вульгальтер. Физика квантовых низкоразмерных структур, Москва, изд. Логос, 2000.
6. C. Weisbuch, B. Vinter. Quantum Semiconductor Structures, Acad. Press Inc., 1991.
7. D. Bimberg, M. Grundmann, N. Ledentzov. Quantum Dots. Springer, 1999.
8. Оптические явления в полупроводниковых квантово-размерных структурах, под ред. Е.Л. Ивченко и Л.Е. Воробьева, С.-Петербург, изд. СПб-ГТУ, 2000.
9. J.H. Davies. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors, Cambridge Univ. Press, 2005.
10. А.Н. Пихтин. Оптическая и квантовая электроника. Москва, изд. Высшая школа, 2001.
11. Г.И. Епифанов, Ю.А. Мома. Твердотельная электроника. Москва, изд. Высшая школа, 1986.
12. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. Москва, изд. Наука, 1974.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Часть I. Объемные полупроводниковые кристаллы	4
1. Сведения о зонной структуре важнейших полупроводниковых кристаллов	4
1.1. Кристаллы с непрямым межзонным переходом	5
1.2. Кристаллы с прямым межзонным переходом	7
2. Экситонные возбуждения в кристаллах — общие представления	12
3. Экситон большого радиуса в полупроводниковом кристалле (экситон Ванье–Мотта)	14
3.1. Модель экситона большого радиуса	14
3.2. Параметры экситонов большого радиуса	16
3.3. Эффективная диэлектрическая проницаемость	17
3.4. Уровни энергии и спектр поглощения экситона	19
4. Спектры поглощения экситона в полупроводниковых кристаллах	20
4.1. Кубические кристаллы	20
4.2. Анизотропные кристаллы	23
5. Межзонные оптические переходы без учета экситонного эффекта	25
5.1. Матричный элемент перехода зона-зона и коэффициент поглощения	25

5.2. Прямой разрешенный переход	27
5.3. Прямой запрещенный переход	28
5.4. Непрямой переход	28
6. Межзонные оптические переходы с учетом экситонного эффекта (оптическое возбуждение экситонов).	31
6.1. Экситонный спектр кристаллов с прямым разрешенным межзонным переходом	31
6.2. Экситонный спектр кристаллов с прямым запрещенным межзонным переходом	32
6.3. Экситонный спектр кристаллов с непрямым разрешенным переходом.....	33
7. Экситонные переходы высокой мультипольности	35
8. Экситоны во внешних полях	36
8.1. Экситон в магнитном поле	36
8.2. Экситон в электрическом поле.....	42
9. Экранирование экситонов.....	45
10. Температурные свойства экситонных состояний	49
11. Экситон-фононное взаимодействие и его спектральное проявление	50
12. Горячая люминесценция экситонов.....	56
13. Экситонный поляритон	59
13.1. Экситонный поляритон без учета пространственной дисперсии	59
13.2. Пространственная дисперсия и ее влияние на поляритон	63
14. Связывание экситонов на примесях.....	69
14.1. Типы экситонно-примесных комплексов и их параметры	69
14.2. Магнитооптика экситонно-примесных комплексов .	76
15. Свойства экситонов в приповерхностном слое кристалла .	78
16. Эффекты сильного оптического возбуждения	82
16.1. Электронно-дырочная жидкость (капли)	83
16.2. Биэкситоны	86
17. Кристаллические твердые растворы	87
17.1. Общие сведения.....	87
17.2. Приближение виртуального кристалла	88
17.3. Реальные твердые растворы и их исследование оптическими методами	89

Часть II. Полупроводниковые системы с пониженной размерностью	96
1. Двумерные системы 2D-системы с квантовыми ямами и сверхрешетки	97
1.1. Электронные волновые функции, плотность состояний и энергетические уровни 2D-системы.....	97
1.2. Экситонные состояния в двумерных квантовых ямах.....	104
1.3. Интерфейсы в 2D-системах	105
2. Одномерные системы 1D — квантовые нити (квантовые проволоки)	108
3. Нульмерные квантовые системы 0D — квантовые точки...	110
Часть III. Элементы полупроводниковой оптоэлектроники	115
1. Полупроводниковые лазеры.....	115
2. Светодиоды	125
3. Фотодетекторы	126
Литература	130