

§ 7. Экситон

В ряде веществ (V_2O_5 , некоторые молекулярные кристаллы) поглощение света вблизи границы собственной полосы не сопровождается фотопроводимостью (фотоэлектрически неактивно). В других веществах (Cu_2O , CdS) поглощение света с частотой, близкой к E_g/\hbar , приводит к фотопроводимости, но величина фототока оказывается пропорциональной концентрации примеси.

Для объяснения этих явлений Я. И. Френкелем и Р. Пайерльсом было введено представление о нейтральной квазичастице — *экситоне* *). Экситон представляет собой связанное состояние электрона и дырки, возникающее в результате кулоновского притяжения их друг к другу. Образовав экситон, электрон и дырка движутся по кристаллу совместно — как одно целое.

Обе указанные выше группы фактов можно объяснить, предположив, что поглощение света в рассматриваемой области частот приводит к образованию экситона. Действительно, будучи в целом нейтральным, экситон не участвует в переносе тока. При столкновении с атомом примеси может произойти ионизация экситона с образованием двух свободных носителей заряда. При больших энергиях световых квантов становятся возможными и переходы с образованием сразу пары свободных носителей заряда.

Рассчитаем энергетический спектр экситона, пользуясь простейшей моделью полупроводника. Именно, будем считать, что минимальные значения энергии электрона и дырки (нижние края соответствующих зон) лежат в центре зоны Бриллюэна, причем законы дисперсии вблизи этих экстремумов имеют вид

$$E_n(\mathbf{p}) = E_g + \frac{p_n^2}{2m_n}, \quad E_p(\mathbf{p}) = \frac{p_p^2}{2m_p}. \quad (7.1)$$

Здесь E_n и E_p , \mathbf{p}_n и \mathbf{p}_p — энергии и квазимпульсы электрона и дырки; за нуль энергии принят потолок валентной (т. е. дно дырочной) зоны.

Предположим также (это будет оправдано последующим расчетом), что размер экситона (среднее расстояние между взаимосвязанными электроном и дыркой) велик по сравнению с постоянной решетки. Тогда для описания экситона мы вправе воспользоваться методом эффективной массы. Соответствующее уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 \psi - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|} \psi + E_g \psi = E \psi. \quad (7.2)$$

Здесь \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_p — радиус-векторы электрона и дырки, ∇_n^2 и ∇_p^2 — лапласианы по координатам электрона и дырки, $\psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p)$ — волновая функция рассматриваемой системы двух частиц, E — соответствующее

*) От слова «excitation» — возбуждение.

собственное значение энергии, отсчитываемое от энергии основного состояния. Через ϵ обозначена диэлектрическая проницаемость вещества. Строго говоря, надо было бы взять ее значение при частоте $\omega_s = \frac{|E_g - E|}{\hbar}$; во многих полупроводниках, однако, ω_s лежит далеко от области дисперсии и под ϵ можно понимать статическую диэлектрическую проницаемость.

Предельный переход к зонной теории получится, если вычеркнуть третье слагаемое в левой части (7.2). При этом функция ψ будет иметь вид

$$\psi \equiv \psi_0 = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_n, \mathbf{r}_n) + \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_p, \mathbf{r}_p) \right], \quad (7.3)$$

где A — нормировочный множитель. Соответствующее значение E дается суммой выражений (7.1), при этом $E \geq E_g$.

При учете взаимодействия электрона и дырки положение меняется. Решение уравнения (7.2) и в этом случае получается без труда: надо лишь заметить, что (7.2) совершенно идентично уравнению Шредингера для атома водорода, причем m_p и m_n отвечают, соответственно, массе ядра и массе электрона, а разность $E - E_g$ — собственному значению энергии атома.

Введем относительные координаты \mathbf{r} и координаты центра инерции \mathbf{R} , полагая

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p, \quad \mathbf{R} = \frac{m_n \mathbf{r}_n + m_p \mathbf{r}_p}{m_n + m_p}. \quad (7.4)$$

Обозначим также через

$$m = m_n + m_p, \quad m_r = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$$

полную и приведенную массы системы. Тогда уравнение (7.2) примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi - \frac{e^2}{\epsilon r} \psi = (E - E_g) \psi. \quad (7.2')$$

С точностью до нормировочного множителя решение уравнения (7.2') есть

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{pR})} \chi(\mathbf{r}), \quad (7.5)$$

где $\chi(\mathbf{r})$ — новая неизвестная функция, \mathbf{p} — вектор с вещественными компонентами. Для $\chi(\mathbf{r})$ получается уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \chi - \frac{e^2}{\epsilon r} \chi = \lambda \chi, \quad (7.6)$$

причем

$$\lambda = E - E_g - \frac{p^2}{2m}. \quad (7.7)$$

Первый сомножитель в правой части (7.5) описывает свободное движение экситона как целого. Вектор \mathbf{p} есть квазиимпульс центра инерции экситона. Функция $\chi(\mathbf{r})$ описывает относительное движение электрона и дырки.

С точностью до замены $m_r \rightarrow m$ уравнение (7.6) совпадает с уже известным нам уравнением (IV.7.2), фигурировавшим в «водородной» модели примесного центра. Здесь имеются решения двух типов.

а. Решения, принадлежащие непрерывному спектру. Они существуют при $\lambda \geq 0$, т. е., согласно (7.7), при любых значениях E , удовлетворяющих неравенству

$$E \geq E_g + \frac{p^2}{2m}. \quad (7.8a)$$

Функция $\chi(\mathbf{r})$ при этом такова, что вероятность найти электрон и дырку на любом — сколь угодно большом — расстоянии друг от друга отлична от нуля. Это — аналог «зонного» решения (7.3): электрон и дырка не связаны друг с другом, а движутся независимо, испытывая лишь взаимное рассеяние. Мы имеем здесь пару свободных носителей заряда.

Энергии световых квантов, способных вызвать образование такой пары, определяются выражением (7.8a). При этом квазиимпульс \mathbf{p} оказывается не произвольным: как будет показано в следующей главе (§ XVIII.5), при поглощении света идеальной решеткой сумма квазиимпульсов электрона и дырки (т. е. квазиимпульс центра их инерции) с точностью до вектора обратной решетки должна равняться импульсу светового кванта. Из-за большого значения скорости света импульс фотона обычно довольно мал (подробнее см. § XVIII.5), и приближенно можно положить $\mathbf{p} = 0$.

б. Решения, принадлежащие дискретному спектру. Они существуют при $\lambda < 0$. Возможные значения λ при этом даются формулой Бора

$$\lambda = -\frac{m_r e^4}{2e^2 \hbar^2 n^2}, \quad (7.9)$$

где $n = 1, 2, \dots$ — главное квантовое число.

Согласно (7.7) это означает, что

$$E = E_g + \frac{p^2}{2m} - \frac{m_r e^4}{2e^2 \hbar^2 n^2} < E_g + \frac{p^2}{2m}. \quad (7.8б)$$

В частности, при $\mathbf{p} = 0$ (покоящийся экситон) мы получаем набор дискретных «водородных» уровней, отвечающих энергиям возбуждения, меньшим E_g .

Функции $\chi(\mathbf{r})$, принадлежащие собственным значениям (7.9), быстро (экспоненциально) убывают с расстоянием между электроном

и дыркой r . Например, низшему уровню ($n = 1$) соответствует волновая функция

$$\chi = \text{const} \cdot \exp(-r/a_3). \quad (7.10)$$

Здесь const — нормировочная постоянная, а

$$a_3 = \epsilon \hbar^2 / m_r e^2 \quad (7.11)$$

— боровский радиус экситона.

Функция (7.10) описывает связанное состояние электрона и дырки — экситон. Наиболее вероятное расстояние между электроном и дыркой в этом состоянии равно a_3 . При типичных значениях ϵ , m_n , m_p оно заметно превышает постоянную решетки, что и оправдывает принятый нами метод расчета.

Энергии световых квантов, при поглощении которых возникают экситоны рассматриваемого типа, определяются формулой (7.86) (при $p = 0$). В отличие от случая a они оказываются дискретными.



Рис. 17.1. Спектрограмма желтой серии экситона в Cu_2O при $T = 1,3$ К.

Таким образом, при частотах выше E_g/\hbar должна возникать сплошная полоса поглощения, а при частотах ниже E_g/\hbar должны быть видны дискретные «водородоподобные линии». Такие линии действительно наблюдались (впервые Е. Ф. Гроссом и его сотрудниками) в закиси меди и в других материалах (рис. 17.1) *).

Для полупроводников с более сложной зонной структурой утверждение о существовании экситонных состояний с энергиями возбуждения, меньшими E_g , остается в силе. Конкретная структура энергетического спектра экситонов, однако, усложняется. Рассмотрим, например, материал типа германия, в котором дно зоны проводимости и потолок валентной зоны отвечают разным точкам зоны Бриллюэна. При этом в той же точке (в данном случае — в центре) зоны Бриллюэна, где расположен потолок валентной зоны, имеется побочный минимум энергии в зоне проводимости (рис. 3.9). Здесь могут существовать два типа экситонов, обычно называемых «прямыми» и «непрямыми». Они образуются из дырки и электрона;

*) Е. Ф. Гросс, УФН 63, 576 (1957).

принадлежащего либо побочному, либо главному минимуму. Соответственно усложняется и спектр поглощения света.

Мы рассмотрели связанные состояния «большого радиуса» (a_3 гораздо больше постоянной решетки). Об этих состояниях принято говорить как об экситонах Ваннье—Мотта. Они, по-видимому, реализуются в кристаллах типа германия и т. п. В материалах иной природы (в частности, в молекулярных кристаллах) существуют экситоны другого типа (обычно называемые экситонами Френкеля). Радиус их — порядка постоянной решетки, так что, в сущности, такой экситон есть не что иное, как возбужденное состояние отдельного атома (или молекулы), способное перемещаться по решетке *).

При не слишком малой ширине запрещенной зоны тепловая концентрация экситонов Ваннье—Мотта обычно очень мала. Заметную концентрацию экситонов N_3 можно получить, создавая их светом. Пользуясь лазером в качестве источника света, можно добиться значений N_3 порядка 10^{18} см⁻³ и более. При этом среднее расстояние между экситонами, по порядку величины близкое к $N_3^{-1/3}$, становится сравнимым с боровским радиусом (7.11). При таких условиях экситоны уже нельзя рассматривать как независимые квазичастицы. Мы имеем здесь существенно неидеальный экситонный газ. При достаточно высокой плотности и достаточно низкой температуре газ экситонов, как и всякий другой газ, должен испытывать конденсацию. Опыт показывает, что при гелиевых температурах в полупроводнике с указанными выше значениями N_3 действительно появляются экситонные «капли», обнаруживаемые, например, по вызываемому ими рассеянию света [7]. Линейные размеры капель могут составлять несколько сот микрон и более.

§ 8. Мелкие локальные уровни при учете экранирования примесных центров

Взаимодействие между электронами приводит к экранированию неоднородных электрических полей, создаваемых как носителями заряда, так и атомами примеси, иными несовершенствами решетки или внешними источниками. Есть задачи (см., например, § XIV.5), в которых учет экранирования оказывается принципиально необходимым. В рамках одноэлектронной задачи эта процедура не вполне последовательна. Ее, однако, можно обосновать с позиций многоэлектронной теории твердого тела. При этом дается и способ вычисления потенциальной энергии носителя заряда δU с учетом эффекта экранирования. В частности, при достаточно большом радиусе экранирования r_0 получаются уже известные нам выражения (П. XII.6а и П. XII.6б): они справедливы, если $r_0^3 n \gg 1$, где n —

*) Для дальнейшего знакомства с этим кругом вопросов можно рекомендовать книги [5—7].