

Полупроводниковые кристаллы. III. Оптическое поглощение и экситоны

Прямые оптические переходы. В процессе прямого оптического поглощения фотон с энергией ω и волновым вектором \mathbf{K} поглощается кристаллом, и при этом рождается электрон с волновым вектором \mathbf{k}_e в зоне проводимости и дырка с волновым вектором \mathbf{k}_h в валентной зоне. Волновые векторы оптических фотонов имеют порядок 10^4 см^{-1} , и поэтому их величиной почти всегда можно пренебречь по сравнению с волновыми векторами в зоне Бриллюэна, равными по порядку величин 10^8 см^{-1} . Усло-

вие сохранения волнового вектора в процессе поглощения требует, чтобы

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h \approx \mathbf{G}, \quad (15.1)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. В схеме приведенных зон $\mathbf{G}=0$, так что $\mathbf{k}_e \approx -\mathbf{k}_h$. Это просто интерпретировать: когда валентная зона заполнена, ее полный волновой вектор равен нулю; поэтому, если мы удалим из валентной зоны один электрон, то полный волновой вектор $N-1$ электронов, оставшихся в валентной зоне, будет равен по величине и противоположен по направлению волновому вектору удаленного электрона. Переход, при котором

$$\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h \approx 0, \quad (15.2)$$

принято называть *вертикальным*, или *прямым*, переходом, потому

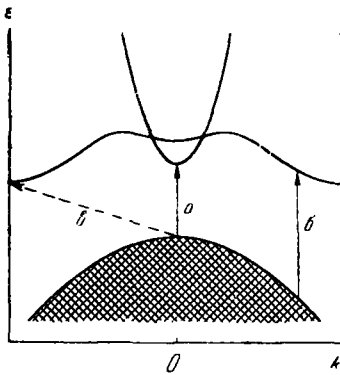


Рис. 15.1. Схематическое изображение процессов поглощения.

Стрелки *а* и *б* показывают прямые процессы поглощения; стрелка *в* — непрямой процесс, происходящий с испусканием или поглощением фонона.

что на диаграмме энергетических зон электрон при этом перемещается вертикально (переходы *а* и *б* на рис. 15.1). В некоторых случаях, например для экситонов, оказывается весьма важным тот факт, что волновой вектор фотона отличен от нуля.

Матричный элемент для разрешенных электрических дипольных переходов имеет вид

$$\langle \delta \mathbf{k}' | \frac{1}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k} \gamma \rangle; \quad (15.3)$$

для фурье-компонент поля излучения \mathbf{A} с малыми волновыми векторами можно заменить \mathbf{k}' на \mathbf{k} . Следовательно, квадрат $|\langle \delta \mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k} \gamma \rangle|^2$ определяет вероятность перехода; та же величина определяет влияние взаимодействия зон γ и δ на тензор обратной эффективной массы. Таким образом, зоны, которые сильно воздействуют друг на друга, всегда оказываются связанными между собой разрешенными оптическими переходами, сопровождающимися прямым поглощением или испусканием фотона.

Непрямые оптические переходы. В некоторых случаях, например в кремнии и германии, минимальной разности энергии между валентной зоной и зоной проводимости не соответствует значение $\Delta k=0$, а минимумы зон лежат при различных значениях \mathbf{k} и не могут быть связаны разрешенным оптическим переходом. Если это так, то порог сильного оптического поглощения будет соответствовать энергии, большей ширины запрещенной зоны. Однако при энергиях, слегка превышающих ширину запрещенной зоны, возникает слабое поглощение, сопровождающееся испусканием или поглощением *фонона* с волновым вектором \mathbf{q} , т. е.

$$\mathbf{k}_c + \mathbf{k}_h \pm \mathbf{q} \approx 0. \quad (15.4)$$

Если края зоны проводимости и валентной зоны не лежат в одной и той же точке \mathbf{k} -пространства, то в некоторой области энергий в оптическом поглощении будут преобладать не прямые, или не вертикальные, переходы. Баланс энергии при не прямом переходе вблизи порога поглощения имеет вид

$$\omega = \varepsilon(\mathbf{k}_c) - \varepsilon(\mathbf{k}_v) \pm \omega_q. \quad (15.5)$$

При абсолютном нуле нет фононов, которые могли бы поглощаться, так что в этом случае нужно взять в правой части знак плюс. При более высокой температуре появляются тепловые фононы, способные поглощаться, и поглощение фотона становится возможным при энергии, меньшей $2\omega_q$, причем величина волнового вектора фонона близка к расстоянию между краями зон $|\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v|$.

Вероятность непрямого перехода определяется матричными элементами второго порядка для электрон-фононного и электрон-фотонного взаимодействия (см. [1]). Эти матричные

элементы, описывающие поглощение фонона, имеют вид

$$\langle \delta \mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \mathbf{k} \gamma \rangle \langle \gamma; \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} - 1 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} | n_{\mathbf{q}}; \mathbf{k} - \mathbf{q}; \gamma \rangle$$

и

$$\langle \delta; \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} - 1 | c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} | n_{\mathbf{q}}; \mathbf{k} - \mathbf{q}; \delta \rangle \langle \delta; \mathbf{k} - \mathbf{q} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \mathbf{k} - \mathbf{q}; \gamma \rangle.$$

Здесь c — электронные операторы, a — фононные операторы. Выражение для электрон-фононного взаимодействия рассматривалось в гл. 7. В описываемом процессе волновой вектор электрона в начальном состоянии равен $\mathbf{k} - \mathbf{q}$, а сам он находится в валентной зоне γ ; число заполнения фононов с волновым вектором \mathbf{q} равно $n_{\mathbf{q}}$. В конечном состоянии электрон находится в зоне проводимости δ и его волновой вектор равен \mathbf{k} ; число заполнения фононов при этом равно $n_{\mathbf{q}} - 1$. Соответствующие матричные элементы для испускания фонона получаются, если взять в гамильтониане электрон-фононного взаимодействия члены, содержащие $c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^+$.

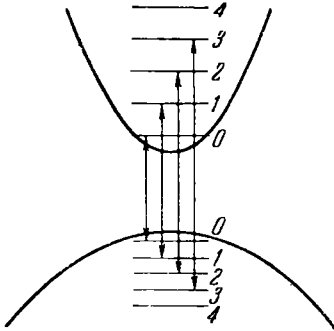


Рис. 15.2. Схематическая диаграмма, изображающая магнитные уровни при $k_z = 0$ и различных n для двух простых зон.

Показаны возможные переходы для случая, когда правила отбора по четности разрешают прямые переходы.

В действительности будет существовать целый ряд пороговых энергий, потому что, в принципе, в разных ветвях фононного спектра одному и тому же волновому вектору будут соответствовать различные энергии. Оптические измерения позволяют непосредственно определять разность волновых векторов, соответствующих краям зоны проводимости и валентной зоны, при условии, что известен фононный спектр (например, из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов).

Осцилляции поглощения в магнитном поле. Переходы Ландау. В присутствии сильного статического магнитного поля оптическое поглощение в полупроводниках вблизи порога прямого перехода обнаруживает осцилляции. Другими словами, при заданном магнитном поле \mathbf{H} коэффициент поглощения оказывается периодической функцией энергии фотона. В магнитном поле происходят междоузловые переходы между магнитными уровнями Ландау в валентной зоне и соответствующими уровнями в зоне проводимости (рис. 15.2). Такие переходы называют *переходами Ландау*. В присутствии магнитного поля, парал-

лельном полю, парал-

лельного оси z , энергии электронов в этих двух зонах (если последние не вырождены) равны

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(n, k_z) &= E_g + \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_c + \frac{1}{2m_c} k_z^2 \pm \mu_c H, \\ \varepsilon_v(n, k_z) &= - \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_v - \frac{1}{2m_v} k_z^2 \pm \mu_v H, \end{aligned} \quad (15.6)$$

где ω_c и ω_v — циклотронные частоты, μ_c и μ_v — аномальные магнитные моменты. Пространственная часть волновых функций в каждой зоне имеет вид

$$\psi(\mathbf{x}) = u_0(\mathbf{x}) F(\mathbf{x}),$$

где $u_0(\mathbf{x})$ — блоховская функция в соответствующей зоне при $\mathbf{k}=0$; согласно (11.13) мы можем написать в калибровке Ландау

$$F_n(\mathbf{x}) = \exp[i(k_y y + k_z z)] \varphi_n\left(x - \frac{ck_y}{eH}\right). \quad (15.7)$$

Здесь функция F_n является решением соответствующего уравнения Ванье, а φ_n — волновой функцией гармонического осциллятора в n -м возбужденном состоянии.

Матричный элемент для оптического поглощения пропорционален

$$\begin{aligned} \langle n_c k_y^c k_z^c | \mathbf{p} | n_v k_y^v k_z^v \rangle &\approx \\ &\approx \int_{\text{по ячейке}} d^3x u_{0c}^*(\mathbf{x}) \mathbf{p} u_{0v}(\mathbf{x}) \int_{\text{по кристаллу}} d^3x F_{nc}^*(\mathbf{x}) F_{nv}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (15.8)$$

При разбиении этого интеграла мы предположили, что функции F почти постоянны в пределах одной ячейки. Интеграл с функциями F обращается в нуль, если не выполняются равенства $k_y^c = k_y^v$, $k_z^c = k_z^v$ и $n_c = n_v$. Это аналогично правилам отбора, обеспечивающим сохранение волнового вектора \mathbf{k} в отсутствие магнитного поля. Равенство величин n следует из свойства ортогональности волновых функций гармонического осциллятора; заметим, что последние не зависят от эффективной массы. Разрешенным переходам соответствует $\Delta n = 0$, как показано на рис. 15.2.

Интегрируя выражение для вероятности перехода по k_y и k_z , находим, что коэффициент поглощения пропорционален сумме

$$\sum_n \frac{1}{(\omega - \omega_n)^{1/2}},$$

где

$$\omega_n = E_g + \left(n + \frac{1}{2}\right) (\omega_c + \omega_v) \pm (\mu_c - \mu_v) H. \quad (15.9)$$

Теория осцилляций поглощения в магнитном поле в случае вырожденных энергетических зон, а также в случае непрямых переходов была развита Рот, Лэксом и Цвердлингом [2]. Заметим, что эксперименты по поглощению в магнитном поле особенно ценны для определения параметров энергетических поверхностей внутри зоны проводимости, которая слабо заселена всюду, кроме самого ее края, и поэтому использование методов циклотронного резонанса неэффективно. Указанные эксперименты позволяют также определить аномальные магнитные моменты или g -факторы.

Экситоны

Экситон определяется как незаряженное возбужденное электронное состояние в идеальном диэлектрике (обычно немагнитном). Принято различать два типа экситонов: сильно связанные экситоны Френкеля и слабо связанные экситоны Мотта. Экситоны обоих типов можно рассматривать как связанные состояния электрона и дырки; резкой границы между экситонами обоих типов нет. В случае экситона Френкеля велика вероятность обнаружить электрон и дырку у одного и того же атома кристалла; в случае экситона Мотта волновая функция, описывающая относительное движение электрона и дырки, «размазана» по многим атомам. С экситонами Френкеля мы имеем дело в щелочно-галондных кристаллах и в ряде кристаллов ароматических веществ; экситоны Мотта обнаружены в полупроводниковых кристаллах с узкими запрещенными зонами и большими величинами диэлектрической проницаемости.

Можно непосредственно применить технику, развитую нами для описания примесных состояний, к изучению слабо связанных экситонов, радиус которых велик по сравнению с постоянной решетки. По этой причине, а также ввиду обилия экспериментальных данных, мы ограничимся рассмотрением слабо связанных экситонов.

Если края зоны проводимости и валентной зоны не вырождены, находятся в точке $\mathbf{k}=0$ и им соответствуют сферические энергетические поверхности, то спектр и волновые функции экситона получаются путем простого обобщения результатов, найденных выше для электронов, связанных в примесных состояниях. Введем относительные координаты и координаты центра масс:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h, \quad \mathbf{X} = \frac{m_e \mathbf{x}_e + m_h \mathbf{x}_h}{m_e + m_h}, \quad (15.10)$$

где как m_e , так и m_h выбраны положительными. В случае

кубического кристалла эффективный гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{x}|} = \frac{p^2}{2(m_e + m_h)} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{x}|}. \quad (15.11)$$

Часть волновой функции, соответствующая координатам \mathbf{X} , должна содержать множитель $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X})$, а часть, соответствующая относительным координатам, — множитель $F_n(\mathbf{x})$, причем

$$\left(\frac{1}{2\mu} p^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{x}|} \right) F_n(\mathbf{x}) = E_n F_n(\mathbf{x}) \quad (15.12)$$

есть волновое уравнение для атома водорода с приведенной массой μ , определяемой обычным соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (15.13)$$

и диэлектрической проницаемостью ϵ . По непосредственной аналогии со случаем примесных состояний, рассмотренным в гл. 14, полная волновая функция экситона имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{K}n}(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{X}} F_n(\mathbf{x}) \varphi_c(\mathbf{x}_e) \varphi_v(\mathbf{x}_h), \quad (15.14)$$

где $\varphi_c(\mathbf{x}_e)$ — блоховская функция при $\mathbf{k}=0$ в зоне проводимости, $\varphi_v(\mathbf{x}_h)$ — блоховская функция при $\mathbf{k}=0$ в валентной зоне. Возбуждение распространяется в кристалле, как волна с волновым вектором \mathbf{K} .

Энергия состояния (15.14) имеет вид

$$E_{\mathbf{K}n} = E_n + \frac{1}{2(m_e + m_h)} K^2, \quad (15.15)$$

отсчет производится от края зоны проводимости. Для связанных состояний энергия E_n отрицательна, и полная энергия экситона при малых \mathbf{K} тоже будет отрицательной по отношению к энергии несвязанной пары электрон — дырка. Гамильтониан в (15.12) имеет точно такой же вид, как и гамильтониан для атома водорода, но в выражение для потенциала входит ϵ ; поэтому собственная энергия (если ввести в явном виде \hbar) равна

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (15.16)$$

При $\epsilon=5$ и $\mu=0,5m$ энергия ионизации экситона (соответствующая $n=1$) составляет около 0,25 эв. Отметим, что для кристалла в основном состоянии минимальная энергия,

необходимая для образования экситона, равна

$$E = E_g - \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad (15.17)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны.

У экситонов, которые образуются при поглощении фотона кристаллом, находящимся в основном состоянии, волновые векторы \mathbf{K} близки к нулю. Следовательно, спектр прямого экситонного поглощения представляет собой последовательность резких линий, расположенных ниже края оптического поглощения кристалла. Представляется маловероятным существование кристалла, у которого при $\mathbf{k}=0$ имеется два края зон со сферическими энергетическими поверхностями; однако, по-видимому, именно с такой ситуацией мы встречаемся в закиси меди Cu_2O , экситонный спектр которой весьма похож на спектр атома водорода.

При произвольной форме энергетических поверхностей задачу об экситонном спектре лучше всего формулировать, пользуясь вместо (15.10) преобразованием координат

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_e + \mathbf{x}_h), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h. \quad (15.18)$$

Полезно снова обратиться к задаче, которую мы только что решили. Преобразуем гамильтониан (15.11), воспользовавшись равенствами

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_e^2} &= \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho} \partial \mathbf{x}} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_h^2} &= \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}^2} - \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho} \partial \mathbf{x}} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2}. \end{aligned} \quad (15.19)$$

Если $\mathbf{\Pi}$ и $\boldsymbol{\rho}$ — импульсы, канонически сопряженные координатам $\boldsymbol{\rho}$ и \mathbf{x} , то в частном случае сферических энергетических поверхностей получим

$$H = \frac{1}{8\mu} \mathbf{\Pi}^2 + \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mathbf{\Pi} \cdot \boldsymbol{\rho} - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{x}|}. \quad (15.20)$$

Если взять волновую функцию в виде

$$\psi_n(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{x}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}} F_n(\mathbf{x}), \quad (15.21)$$

то для $F_n(\mathbf{x})$ получится следующее уравнение:

$$\left[\frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{K} - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{x}|} \right] F_n(\mathbf{x}) = \left(E_{\mathbf{K}n} - \frac{K^2}{8\mu} \right) F_n(\mathbf{x}). \quad (15.22)$$

При $\mathbf{K}=0$ наш гамильтониан имеет собственные значения, равные

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2} \frac{1}{n^2}. \quad (15.23)$$

Собственные значения уравнения (15.12) во втором порядке по \mathbf{K} можно определить с помощью $\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}$ -теории возмущений; они будут иметь вид

$$E_{Kn} \approx E_n + \frac{1}{8\mu} K^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right)^2 \sum_l' \frac{\langle n | \mathbf{K} \cdot \mathbf{p} | l \rangle \langle l | \mathbf{K} \cdot \mathbf{p} | n \rangle}{E_n - E_l}. \quad (15.24)$$

Если воспользоваться правилом атомных f -сумм для водородоподобных состояний l, n

$$\frac{2}{\mu} \sum_l' \frac{\langle n | p_\mu | l \rangle \langle l | p_\nu | n \rangle}{E_n - E_l} = -\delta_{\mu\nu}, \quad (15.25)$$

то (15.24) примет вид

$$E_{Kn} = E_n + \frac{1}{2(m_e + m_h)} K^2, \quad (15.26)$$

что совпадает с формулой (15.15).

Обобщение этих расчетов в системе координат (15.18) на случай эллипсоидальных краев зон получается непосредственно, если в (15.19) и (15.20) взять соответствующие компоненты тензора обратной эффективной массы. Дальнейшее обобщение — на случай вырожденных зон — практически затруднительно; оно получается, если для края каждой зоны взять матричные элементы с многокомпонентными функциями состояния (см. [3]). На практике, чтобы избежать сложностей, связанных с многокомпонентными уравнениями, часто применяют различные уловки.

Вычислим теперь вероятность оптического поглощения, рассматривая разрешенный электрический дипольный переход, сопровождающийся созданием экситона в результате перехода электрона из заполненной валентной зоны. Предположим, что вблизи точки $\mathbf{k}=0$ зоны имеют сферическую форму и не вырождены. Из (15.14) следует, что волновая функция экситона при $\mathbf{K}=0$ имеет вид

$$\psi_{0n}(\mathbf{x}) = F_n(\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h) \varphi_c(\mathbf{x}_e) \varphi_v(\mathbf{x}_h), \quad (15.27)$$

и в этой схеме волновая функция начального состояния равна просто единице.

Это не самый хороший способ рассмотрения многоэлектронной задачи; лучше воспользоваться формализмом вторичного

квантования, развитым в гл. 5. Обозначим волновую функцию, соответствующую заполненной валентной зоне, через Φ_0 ; тогда функция

$$\Phi_{\mathbf{k}} \equiv \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \Phi_0$$

описывает то состояние, которое получится, если электрон займет состояние с волновым вектором \mathbf{k} в зоне проводимости, оставив в валентной зоне дырку с волновым вектором $-\mathbf{k}$. Волновую функцию n -го состояния экситона при $\mathbf{K}=0$ можно записать в виде

$$\Phi_n = \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | n \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \Phi_0 \langle \mathbf{k} | n \rangle. \quad (15.28)$$

Электрическое дипольное поглощение определяется матричным элементом $\langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle$ импульса \mathbf{p} между состояниями с волновым вектором \mathbf{k} в валентной зоне и в зоне проводимости. В представлении вторичного квантования оператор импульса имеет вид

$$\mathbf{p} = \sum_{\mathbf{k}, l, l'} c_{\mathbf{k}l}^+ c_{\mathbf{k}l} \int d^3x \varphi_{\mathbf{k}l'}^*(\mathbf{x}) \mathbf{p} \varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x}), \quad (15.29)$$

или, если l означает валентную зону v , а l' — зону проводимости c ,

$$\mathbf{p} \approx \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle. \quad (15.30)$$

Матричный элемент импульса \mathbf{p} , взятый между вакуумным состоянием и n -м экситонным состоянием, равен

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle &= \sum_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k}' \rangle \langle \Phi_0 | \beta_{-\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}'}^+ \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ | \Phi_0 \rangle \times \\ &\times \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle. \end{aligned} \quad (15.31)$$

Вероятность перехода пропорциональна

$$|\langle \Phi_n | \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle|^2 \approx |\langle c | \mathbf{p} | v \rangle|^2 \left(\sum_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle \right) \left(\sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}' | n \rangle \right), \quad (15.32)$$

если во всей рассматриваемой области значений \mathbf{k} справедливо соотношение

$$\langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle \approx \langle c | \mathbf{p} | v \rangle.$$

Но величины $\langle \mathbf{k} | n \rangle$ в (15.32) таковы, что

$$F_n(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle \mathbf{k} | n \rangle; \quad (15.33)$$

отсюда

$$F_n(0) = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | n \rangle, \quad (15.34)$$

и, таким образом, для вероятности перехода имеем

$$|\langle \Phi_n | \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle|^2 \approx |\langle c | \mathbf{p} | v \rangle|^2 |F_n(0)|^2. \quad (15.35)$$

В случае сферических энергетических поверхностей величина $F_n(0)$ отлична от нуля только для s -состояний; в частности, для водородоподобных s -состояний $|F_n(0)|^2 \sim n^{-3}$, где n — главное квантовое число.

«Первые запрещенные» электрические дипольные переходы возникают, когда вероятность перехода пропорциональна

$$\left| \frac{\partial F_n(0)}{\partial x} \right|^2;$$

эта величина отлична от нуля только для p -состояний. Следовательно, при $F_n(0) = 0$, когда электрические дипольные переходы запрещены, мы все же можем наблюдать экситоны, так как $\langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | kv \rangle \neq 0$; но при $n=1$ экситонов не будет, поскольку при этом значении n нет p -состояний. Именно так, по-видимому, обстоит дело в записи меди. Линия, соответствующая $n=1$, оказывается очень слабой; Эллиот [4, 5] считает, что она обусловлена электрическим квадрупольным излучением.

Продольные и поперечные экситоны. В гл. 3 мы видели, что поле диэлектрической поляризации в кубическом кристалле имеет продольную и поперечную составляющие, причем сдвиг между ними по частоте определяется поляризуемостью. В ковалентных кристаллах поляризуемость определяется возбужденными электронными состояниями кристалла, т. е. зависит от происхождения экситонных состояний. Фактически экситон — это квант поля поляризации. Поляризационное расщепление продольных и поперечных экситонов было рассмотрено в гл. 3 в предположении, что волновой вектор экситонных возбуждений мал, так что в отсутствие взаимодействия между экситонами можно пренебречь дисперсией. Вместе с тем мы предполагали, что длина волны экситона мала по сравнению с размерами кристалла, и, следовательно, мы имеем право пренебречь влиянием поверхности кристалла. Мы будем продолжать пользоваться этим приближением; хотя волновой вектор поглощаемого фотона очень мал по сравнению с размерами первой зоны Бриллюэна, предполагается, что весь кристалл велик по сравнению с длиной волны света.

Фотоны, как известно, поперечны и в кубическом кристалле связаны только с поперечными экситонами. Иными словами,

фотон с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$ в кристалле, у которого краю зоны проводимости соответствует волновая функция s -типа, а вырожденным вблизи края валентным зонам — функции, преобразующиеся как x , y , z , будет взаимодействовать с экситонными зонами, «построенными» из дырочных волновых функций x - и y -зон и из электронных волновых функций s -зоны; члена $A_z p_z$ в гамильтониане взаимодействия не будет. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим в калибровке $\text{div } \mathbf{A} = 0$ электромагнитную волну

$$\mathbf{A} = \hat{\mathbf{y}} \exp[-i(\omega t - kz)]. \quad (15.36)$$

Такая волна поляризована в направлении $\hat{\mathbf{y}}$, т. е.

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \text{rot } \mathbf{A} = -ik\hat{\mathbf{x}} \exp[-i(\omega t - kz)], \\ \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = i \frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{y}} \exp[-i(\omega t - kz)], \end{aligned} \quad (15.37)$$

так что произведение $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ отлично от нуля только для sy -экситонов (соответственно можно говорить и об sx - и sz -экситонах). При $\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$ поляризация, связанная с этими экситонами, будет чисто поперечной. Продольной поляризацией при таком направлении вектора \mathbf{k} будут обладать sz -экситоны.

В одноосных кристаллах диэлектрическая поляризуемость анизотропна, и чисто продольные экситоны могут существовать только при определенных направлениях \mathbf{k} относительно осей симметрии. Мы должны рассмотреть влияние деполяризации на экситонный спектр. Пусть P_{\perp} , P_{\parallel} означают компоненты поляризации, соответственно перпендикулярную и параллельную оси c в одноосном кристалле; через β_{\perp} , β_{\parallel} обозначим статические поляризуемости, через ω_{\perp} , ω_{\parallel} — резонансные частоты для поперечных волн. Нас особенно интересует частный случай $\beta_{\parallel} \ll \beta_{\perp}$; иными словами, мы рассмотрим экситон с частотой, близкой к ω_{\perp} , и пренебрежем вкладом, вносимым в поляризуемость осцилляторами с частотой ω_{\parallel} . Тогда

$$\frac{1}{\omega_{\perp}^2} \frac{\partial^2 P_{\perp}}{\partial t^2} + P_{\perp} = \beta_{\perp} E_{\perp}, \quad (15.38)$$

где E_{\perp} — перпендикулярная компонента деполяризующего поля. Определим E_{\perp} из уравнения $\text{div } \mathbf{D} = 0$ точно так же, как в гл. 4 мы находили размагничивающее поле магнона. Обозначим через $\hat{\mathbf{k}}$ единичный вектор в направлении \mathbf{k} . Проекция вектора \mathbf{P}_{\perp} на нормаль к фронту волны есть $\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}$, и деполяризующее поле имеет вид

$$E = -4\pi \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}, \quad E_{\perp} = -4\pi (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}) \sin \theta_{\mathbf{k}}, \quad (15.39)$$

где θ_k — угол между вектором \mathbf{k} и осью c . Тогда

$$\frac{1}{\omega_{\perp}^2} \frac{\partial^2 P_{\perp}}{\partial t^2} + P_{\perp} = -4\pi\beta_{\perp} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp}) \sin \theta_k. \quad (15.40)$$

Это уравнение имеет следующие два решения:

$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp} = 0, \quad \omega^2 = \omega_{\perp}^2 \quad (\text{поперечные экситоны}), \quad (15.41)$$

$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}_{\perp} = P_{\perp} \sin \theta_k, \quad \omega^2 = \omega_{\perp}^2 (1 + 4\pi\beta_{\perp} \sin^2 \theta_k) \\ (\text{«смешанные» экситоны}). \quad (15.42)$$

Мы пренебрегли здесь вкладом ϵ , вносимым в диэлектрические свойства колебаниями с другими волновыми векторами (в противном случае следовало бы заменить 4π на $4\pi/\epsilon$). Изложенные здесь результаты были получены в работе [6].

Смешанные экситоны становятся чисто продольными при $\theta_k = \pi/2$ и асимптотически поперечными при $\theta_k = 0$ (при нашем предположении $\beta_{\parallel} = 0$). Следовательно, взаимодействие фотона с продольными или смешанными экситонами исчезает при $\theta_k = \pi/2$; если же θ_k отклоняется от этого значения, то интенсивность их взаимодействия резко возрастает. Этот эффект наблюдался в ZnO. Обнаружение различия в энергиях поперечных и продольных экситонов указывает на то, что экситон подвижен в том смысле, что с ним связан некоторый волновой вектор \mathbf{k} .

Обсудим теперь результаты наблюдений над экситонами в различных кристаллах.

Германий [7]. В германии изучались экситоны, образующиеся как при прямых, так и при непрямых переходах (часто называемые соответственно *прямыми* и *непрямыми экситонами*). Прямые экситоны образуются при $\mathbf{k} = 0$ в результате поглощения одного фотона. При прямых переходах запрещенная зона находится между краем валентной зоны Γ_8 и зоной Γ'_2 ; ширина этой запрещенной зоны составляет 0,898 эв. Изотропная эффективная масса m^* на краю зоны Γ'_2 определялась из экспериментов с переходами Ландау и оказалась равной $0,037m$. Эффективную массу дырки можно приближенно определить как массу, которая соответствует правильному значению энергии связи низшего акцепторного состояния, вычисленному с помощью водородной модели; эта масса равна $0,20m$. Таким образом, эффективная масса экситона μ определяется соотношением

$$\frac{m}{\mu} \approx \frac{1}{0,037} + \frac{1}{0,20} = \frac{1}{0,031}. \quad (15.43)$$

Сульфид кадмия. Экситонный спектр этого кристалла, а также тонкая структура и магнетооптические эффекты были

исследованы довольно подробно (см., например, [8]). Кристалл сульфида кадмия является гексагональным и имеет структуру вюрцита; энергетическая зонная структура кристаллов типа вюрцита была рассмотрена в работах [9, 10]. Край зон в CdS, CdSe и ZnO, по-видимому, одинаковы и находятся близ точки $\mathbf{k}=0$. Ширина запрещенной зоны в CdS составляет 2,53 эв. В точке $\mathbf{k}=0$ валентная зона расщепляется на три двукратно вырожденных уровня, преобразующихся (в порядке возрастания энергии) по представлениям Γ_7 , Γ_7 , Γ_9 и отстоящих друг от друга соответственно на 0,57 и 0,016 эв. Край зоны проводимости преобразуется по представлению Γ_7 . Соответствующая энергия (см. задачу 14.4) имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = A(k_x^2 + k_y^2) + Bk_z^2 \pm C(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}. \quad (15.44)$$

Заметим, что третий член линеен по \mathbf{k} ; в эксперименте этот член никогда не удавалось обнаружить. Край зоны проводимости в CdS почти изотропен, эффективная масса $m^* = 0,20m$. Массы дырок у вершины валентной зоны равны $m_{\perp} = 0,7m$ и $m_{\parallel} \approx 5m$; край зоны имеет эллипсоидальную форму. Электронный g -фактор почти изотропен и равен $-1,8$. Для дырочных состояний, преобразующихся по представлению Γ_9 , находим $g_{\parallel} = -1,15$ и $g_{\perp} = 0$. Имеется три серии экситонных линий; каждая серия связана с одной из трех валентных зон в точке $\mathbf{k}=0$. Вычисленная энергия основного состояния экситона (отсчитываемая от края зоны Γ_2') равна

$$E_1 = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = -0,0017 \text{ эв} \quad (15.45)$$

(мы считали здесь $\epsilon = 16$). Наблюдаемое значение равно $-0,0025$ эв. Образование экситонов, возбуждающихся при не-прямых переходах, сопровождается испусканием фонона с энергией 0,0276 эв. Наблюдаемое значение энергии связи для таких экситонов равно 0,002(5) эв.

По-видимому, самой интересной особенностью экситонного спектра в CdS является его зависимость от знака магнитного поля, перпендикулярного к оси c , когда волновой вектор фотона перпендикулярен к \mathbf{H} и к оси c . Оказалось, что интенсивность экситонных линий заметно меняется, если при прочих равных условиях изменить знак магнитного поля \mathbf{H} ; иными словами, этот эффект зависит от знака $\mathbf{q} \times \mathbf{H}$, где \mathbf{q} — волновой вектор фотона. Такой эффект невозможен в модели свободных электронов, но он оказывается разрешенным в кристалле, не обладающем центром симметрии. В системе отсчета, связанной с экситонным волновым пакетом, магнитное поле проявляется как

электрическое поле. Анализ проведенных экспериментов изложен в работе [8]. Этот эффект может происходить только с движущимися экситонами. Для линий примесного поглощения такой эффект невозможен.

Запись меди. В спектре этого кубического кристалла обнаруживаются четкие водородоподобные экситонные линии. Они были подробно изучены Гроссом и его сотрудниками [11—13]. К сожалению, структуру краев зон в этом случае нельзя определить из данных по циклотронному резонансу или из других независимых опытов, однако важные выводы можно сделать и из экспериментов с экситонами. Замечательная особенность экситонного спектра состоит в том, что, как отмечалось выше, линии, соответствующие оптическим переходам из основного состояния кристалла в экситонное состояние $1s$, очень слабы.

Свойства экситонов в ионных кристаллах обсуждаются в работе Декстера [14].

ЗАДАЧИ

15.1. В случае прямых оптических переходов рассмотреть зависимость коэффициента поглощения от разности энергии фотона и пороговой энергии.

15.2. Показать, что в одноосном кристалле, в котором в точке $\mathbf{k}=0$ края зон не вырождены, волновое уравнение для экситона можно записать в виде

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu_0} \nabla^2 - \frac{1}{2\mu_0} \frac{2\gamma}{3} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_0^2 r} \right\} \psi = \\ = \left\{ E - \frac{1}{2} \left(\frac{k_x^2}{M_{\perp}} + \frac{k_y^2}{M_{\perp}} + \frac{k_z^2}{M_{\parallel}} \right) \right\} \psi,$$

где

$$x = x_e - x_h, \quad y = y_e - y_h, \quad z = \left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \right)^{1/2} (z_e - z_h).$$

$$\epsilon_0 = (\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp})^{1/2}, \quad \frac{1}{\mu_0} = \frac{2}{3} \frac{1}{\mu_{\perp}} + \frac{1}{3} \frac{1}{\mu_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}},$$

$$\frac{1}{\mu_{\perp}} = \frac{1}{m_{e\perp}} + \frac{1}{m_{h\perp}}, \quad \frac{1}{\mu_{\parallel}} = \frac{1}{m_{e\parallel}} + \frac{1}{m_{h\parallel}},$$

$$\gamma = \frac{1}{\mu_{\perp}} - \frac{1}{\mu_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}, \quad M_{\perp} = m_{e\perp} + m_{h\perp}, \quad M_{\parallel} = m_{e\parallel} + m_{h\parallel}.$$

15.3. Рассматривая в задаче 15.2 член с γ как малое возмущение, показать, что в первом порядке по γ энергии состояний с $n=1$ и $n=2$ имеют

следующий вид (E_1 — эффективный ридберг ¹⁾):

$$\begin{aligned} 1s: & E_g - E_1, \\ 2s: & E_g - \frac{1}{4} E_1, \\ 2p_0: & E_g - \frac{1}{4} E_1 \left(1 + \frac{4}{15} \gamma \right), \\ 2p_{\pm 1}: & E_g - \frac{1}{4} E_1 \left(1 + \frac{2}{15} \gamma \right). \end{aligned}$$

15.4. Для рассмотренного выше магнитного эффекта Штарка для CdS найти величину квазиэлектрического поля, соответствующего магнитному полю в 30 кэ.

15.5. Показать, что вероятность «первого запрещенного» электрического дипольного перехода, в результате которого создается экситон, пропорциональна

$$\left| \left(\frac{\partial F_n}{\partial x} \right)_{\substack{x=0 \\ r=0}} \right|^2.$$

Литература

1. Bardeen J., Blatt J., Hall G. G., Proceedings of Conference on Photoconductivity (Atlantic City, 1954), N. Y., p. 146.
2. Roth L. M., Lax B., Zwerdling S., Phys. Rev. 114, 90 (1959).
3. Dresselhaus G., Phys. Chem. Solids 1, 14 (1956).
4. Elliott R. J., Phys. Rev. 124, 340 (1961).
5. Elliott R. J., Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
6. Hopfield J. J., Thomas D. G., Phys. Chem. Solids 12, 276 (1960).
7. Zwerdling S., Lax B., Roth L., Button K. J., Phys. Rev. 114, 80 (1959).
8. Hopfield J. J., Thomas D. G., Phys. Rev. 122, 35 (1961).
9. Casella R. C., Phys. Rev. 114, 1514 (1959).
10. Casella R. C., Phys. Rev. Letts 5, 371 (1960).
11. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Физика твердого тела 2, 379 (1960).
12. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Физика твердого тела 2, 1676 (1960).
13. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Физика твердого тела 2, 2963 (1960).
14. Dexter D. L., Nuovo Cimento Suppl. 7, 245 (1958).

¹⁾ Под эффективным ридбергом автор, по-видимому, понимает величину $\mu_0 e^4 / 2h^2 \epsilon_0^2$ (Прим. перев.)