Автори: доц. Дмитрук І.М., доц. Єщенко О.А.

Енергетичний спектр вільних екситонів Ваньє-Мотта в напівпровідникових кристалах

1. Теоретичні уявлення

1.1 Концепція екситона Ваньє-Мотта

Екситони Ваньє-Мотта або ж *екситони великого радіусу* являють собою зв'язані кулонівською взаємодією

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r} \tag{1}$$

електронно-діркові (e-h) пари. Існують також і *екситони малого радіусу* (*екситони Френкеля*) - внутрішньомолекулярні збудження, здатні мігрувати по кристалу. Екситон Ваньє-Мотта (далі просто – екситон) можна уявити собі, якщо розглянути в кристалі тільки один збуджений електрон і одну дірку, а інші валентні електрони і остови атомів врахувати введенням періодичного потенціалу, який визначає лише ефективні маси електрона m_e^* і дірки m_h^* (в рамках наближення ефективної маси. Враховуючи, що електрон і дірка взаємодіють за законом Кулона (1), отримаємо рівняння Шредінгера для системи електрон-дірка:

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla_e^2}{2m_h^*}-\frac{\hbar^2\nabla_h^2}{2m_h^*}-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right]\psi = E\psi \ , \tag{2}$$

де ε – діелектрична проникність, r – відстань між електроном і діркою. Якщо говорити про значення ε, яке фігурує в (2), то як правило використовують макроскопічне (низькочастотне) ε_0 значення діелектричної проникності. Проте, таке макроскопічне наближення прийнятне лише у випадку $r >> a$, де a – розмір елементарної комірки. Якщо електрон і дірка рухаються в межах одної (центральної) елементарної комірки, то використовують мікроскопічне (високочастотне) ε_∞ значення діелектричної проникності.

Видно, що рівняння (2) є практично рівнянням Шредінгера для атома водню (якщо вважати, що ε = Const). Тому очевидною є аналогія між екситоном (зв'язана e-h пара) та атомом водню або атомом позитронію (e^+-e^- пара). Аналогія між екситоном та атомом позитронію полягає також у тому, що і екситон, і позитроній мають скінченний час життя, що пов'язано з можливою випромінювальною рекомбінацією (e^- з h^+ або e^- з e^+ відповідно). Вводячи координату відносного руху електрона і дірки $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ та координату центра мас системи електрон-дірка $\mathbf{R} = (m_e\mathbf{r}_e + m_h\mathbf{r}_h)/(m_e + m_h)$, рівняння (2) можна звести до вигляду:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right]\psi = E\psi \ , \tag{3}$$

де $M = m_e + m_h$ – повна трансляційна маса екситона, $\mu = m_e m_h/(m_e + m_h)$ – зведена маса екситона. У рівнянні (3) розділено відносний рух електрона і дірки

та рух екситона як цілого. Тому в цьому рівнянні зручно розділити змінні, представивши функцію ψ у вигляді:

$$\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = g(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}) \ . \tag{4}$$

Відомо, що у цьому випадку розв'язок (3) можна отримати у вигляді:

$$\psi_{nlm,\mathbf{K}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) \ , \tag{5}$$

де φ_{nlm} – водневі функції. Спектр енергії екситона при цьому:

$$E_n(\mathbf{K}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \ , \tag{6}$$

де n – головне квантове число ($n = 1,2,...,\infty$), $\hbar\mathbf{K}$ – квазіімпульс центра мас, а E_n відраховується від краю зони провідності. Звідси видно, що для кожного значення $\mathbf{K}$ енергетичний спектр екситона є воднеподібним, тобто $E_n \sim n^{-2}$. Важливо зазначити, що для кожного (nlm)-стану екситона існує велика кількість станів з різними $\mathbf{K}$. У випадку періодичного потенціалу $\mathbf{K}$ пробігає всі значення першої зони Бриллюена, і ми отримуємо екситонну зону. Характерними величинами для екситона є *екситонний рідберг* (енергія зв'язку екситона з $n = 1$, відрахована від енергії вільної e-h пари на краю зони)

$$Ry = E_{ex}(0) = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{ex}} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_{ex}^2} \ , \tag{7}$$

який часто вибирають як одиницю енергії, та *екситонний борівський радіус*

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2\varepsilon}{\mu e^2} \tag{8}$$

як одиницю довжини. З (7) та (8) видно, що внаслідок екранування кулонівської e-h взаємодії в діелектричному середовищі екситони Ваньє-Мотта є значно слабше зв'язаними порівняно з атомом водню (характерні величини для напівпровідників $Ry \sim 0{,}1 - 100$ меВ), а тому мають значно більші радіуси ($a_{ex} \sim 10 - 100$ А).

Як відомо, для воднеподібного спектру характерним є виродження по орбітальному квантовому числу l: E_{nl} не залежить від l. Проте, як правило, це виродження знімається в екситонах в силу різних причин. Однією з цих причин є наступна: при малих відстанях між електроном і діркою у вираз для кулонівського потенціалу входить не низько-, а високочастотне значення діелектричної проникності ε_∞. Звідси випливає, що для станів, які мають ненульову густину огинаючої хвильової функції в нулі (для S-станів $|\varphi(0)|^2 \neq 0$), необхідно брати саме ε_∞ на відміну від станів, для яких $|\varphi(0)|^2 = 0$ (наприклад P-станів). Це буде причиною розщеплення станів з різними l при фіксованому n. Додаткове розщеплення екситонного спектру може спричинюватися також обмінною e-h взаємодією (орто-пара розщеплення). Ці додаткові механізми взаємодії дають поправки до енергії $\Delta E_n \sim n^{-3}$, що приводить до відхилення екситонного спектру від воднеподібного. Важливим фактором, що спричинює зняття виродження по квантовим числам l і $|m|$, є анізотропія ефективної маси носіїв.

Вираз (5) для хвильової функції екситона дуже зручний, але в атомних масштабах він є непридатним, оскільки його було отримано в рамках

припущення, що електрони і дірки – вільні частинки, чиї хвильові функції являють собою плоскі хвилі. Але хвильові функції є блохівськими, і тому хвильову функцію екситона можна розкласти по блохівських функціях відповідних зон:

$$\psi(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h)=\sum_{\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h}\Phi(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h)u_{c,\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e)u_{v,\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)\ , \tag{9}$$

де $\Phi(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_h)$ – фур'є-образ функції $\exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r})$, $\mathbf{K}=\mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h$, а $\varphi(\mathbf{r})$ – огинаюча воднеподібна функція відносного руху електрона і дірки в екситоні. Поряд з розкладом (9) функції ψ по блохівських функціях часто використовують також розклад по функціях Ваньє:

$$\psi(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h)=\sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}\varphi(\mathbf{n}-\mathbf{m})v_c(\mathbf{r}_e-\mathbf{n})v_v(\mathbf{r}_h-\mathbf{m})\ ; \tag{10}$$

або вважаючи, що дірка рухається в межах центральної комірки, це співвідношення можна переписати у вигляді:

$$\psi(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h)=\sum_{\mathbf{n}}\varphi(\mathbf{n})v_v(\mathbf{r}_h)v_c(\mathbf{r}_e-\mathbf{n})\ , \tag{11}$$

де функція Ваньє записується як

$$v_\sigma(\mathbf{r}_j-\mathbf{n})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}u_{\sigma,\mathbf{k}}(\mathbf{r}_j)\ , \tag{12}$$

де $\sigma=c,v;\ \ j=e,h$. Зрозуміло, що формули (10) та (11) враховують модуляцію хвильових функцій поблизу атомних остовів.

1.2 Оптичні переходи за участю екситона

Як видно зі співвідношення (6), оптичний спектр екситона має бути воднеподібним, тобто енергія фотона, який, наприклад, поглинається при переході з основного стану кристала в екситонний стан з головним квантовим числом n:

$$\hbar\omega_n=E_g-\frac{Ry}{n^2}\ , \tag{13}$$

де E_g – ширина забороненої зони, Ry – екситонний рідберг. Порівняння теорії з експериментом показує, що в спектрах поглинання та відбивання ряду кристалів спостерігаються воднеподібні серії ліній. Прикладами можуть бути: класичні кристали Cu_2O, CdS (в них, проте, спостерігається зняття виродження по l та $|m|$ внаслідок невеликої анізотропії кристалічної гратки), кристали PbI_2 (за виключенням лінії $n=1$), $\beta-ZnP_2$, $ZnAs_2$. Вище ми говорили про кристали з воднеподібним спектром. Проте для переважної більшості напівпровідникових матеріалів оптичні спектри не описуються співвідношенням (13), хоча екситони проявляються в їх спектрах. Про причини відхилення екситонних спектрів від воднеподібного закону вже згадувалося вище. До кристалів такого типу, в яких спостерігається лише кілька низьколежачих рівнів, відносяться, наприклад кристали ZnO та $CdSe$. У ряді кристалів (наприклад Si та Ge) спостерігаються "*непрямі екситони*" – екситони з хвильовим вектором $\mathbf{K}\neq 0$. Хоча в принципі схема енергетичних рівнів "непрямих екситонів" має бути такою, як і в "*прямих*" екситонів, відповідні їм лінії поглинання широкі (так звані *екситон-фононні східці*), оскільки у формуванні цих ліній беруть участь фонони з різними

хвильовими векторами і енергіями. Екситони Ваньє-Мотта спостерігаються також у галогенідах важких металів та в ряді інших кристалів.

Важливою характеристикою оптичних екситонних спектрів є співвідношення між інтенсивностями ліній певної серії, які виражаються через сили осцилятора відповідних переходів. Розглянемо спектри поглинання. Коефіцієнт поглинання світла частоти ω рівний

$$\kappa = \frac{4\pi e^2}{m^2 n_r c\hbar\omega} n_0 \delta(\mathbf{Q}-\mathbf{K})\delta(\omega-\omega_0)\left|\theta\cdot(e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{p})_{\sigma 0}\right|^2 , \qquad (14)$$

де n_r – показник заломлення; $n_0 = N/V$ – густина вузлів гратки; $\omega_{\sigma 0} = (E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)/\hbar$, де $E_{\sigma\mathbf{K}}$ – енергія екситона в квантовому стані σ з хвильовим вектором $\mathbf{K}$, E_0 – енергія основного стану кристала; θ – поляризація фотона з енергією $\hbar\omega$ та хвильовим вектором $\mathbf{Q}$; $\mathbf{p}$ – оператор квазіімпульса. δ-функції у формулі (14) відповідають законам збереження квазіімпульсу (при поглинанні фотона народжується екситон з хвильовим вектором $\mathbf{K} = \mathbf{Q} \approx \mathbf{0}$) та енергії відповідно. У співвідношення (14) для коефіцієнта поглинання κ входить величина

$$f_{\sigma 0} = \frac{2}{m(E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)}\left|\theta\cdot(e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{p})_{\sigma 0}\right|^2 , \qquad (15)$$

яка являє собою силу осцилятора переходу з основного стану кристала ψ_0 в екситонний стан $\psi_{\sigma\mathbf{K}}$. Переходячи в (15) від оператора імпульсу $\mathbf{p}$ до оператора дипольного моменту $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$:

$$\mathbf{p}_{\sigma 0} = \frac{im}{\hbar}(E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)\mathbf{r}_{\sigma 0} , \qquad (16)$$

отримуємо для сили осцилятора переходу $\psi_0 \to \psi_{\sigma\mathbf{K}}$:

$$f_{\sigma 0} = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)\left|\mathbf{r}_{\sigma 0}\right|^2 . \qquad (17)$$

Розглянемо дипольно-дозволені переходи. Для конкретизації співвідношення (17) вважатимемо, що світло поляризоване вздовж осі z. Тоді матричний елемент з (17) рівний, якщо використати розклад (11) функції $\psi_{\sigma\mathbf{K}}$,

$$z_{\sigma 0} = \int \psi^*_{\sigma\mathbf{K}} z \psi_0 d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{n}} \varphi^*_{\sigma\mathbf{K}}(\mathbf{n}) \int v^*_{c,\mathbf{n}}(\mathbf{r}) z v_{v,\mathbf{0}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \qquad (18)$$

В суму, що стоїть у виразі (18), входить доданок, що відповідає випадку, коли електрон і дірка знаходяться на одному вузлі ($\mathbf{n} = \mathbf{0}$). Якщо цей доданок не рівний нулю, то він дає основний внесок, а інші члени можна розглядати як "двоцентрові" поправки. При цьому матричний елемент $z_{\sigma 0}$ зводиться до $\varphi^*_{\sigma\mathbf{K}}(0) z_{cv}$, де

$$z_{cv} = \int v^*_{c,\mathbf{0}}(\mathbf{r}) z v_{v,\mathbf{0}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \qquad (19)$$

матричний елемент зона-зонного переходу, нерівний нулю у випадку прямих дозволених переходів. Тоді сила осцилятора переходу в екситонний стан $\psi_{\sigma\mathbf{K}}$:

$$f_{\sigma 0} = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)\left|\varphi_{\sigma\mathbf{K}}(0)\right|^2 \left|z_{cv}\right|^2 . \qquad (20)$$

З (20) видно, що відповідні переходи будуть дозволеними лише у S-стани екситона, для яких $\left|\varphi_{\sigma\mathbf{K}}(0)\right|^2 \neq 0$. Отже знаходимо, що сила осцилятора f_n переходу в nS-стан екситона

$$f_n = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{n\mathbf{K}} - E_0)\left|z_{cv}\right|^2 \frac{\Omega}{\pi a_{ex}^3 n^3} \ , \tag{21}$$

де Ω – об'єм елементарної комірки, a_{ex} – екситонний борівський радіус, n – головне квантове число. Отже, як видно, для переходів в nS-стани $f_n \sim n^{-3}$, що добре узгоджується з експериментами для ряду кристалів з прямими дозволеними переходами. Рівності нулю матричного елемента (19) (прямі заборонені переходи) ще недостатньо для того, щоб вважати перехід забороненим у дипольному наближенні, оскільки при цьому стає суттєвим внесок двоцентрових інтегралів. Якщо $\mathbf{n}_0$ і $-\mathbf{n}_0$ – радіус-вектори двох найближчих до початку координат сусідніх атомів, направлені вздовж осі z, то

$$z_{\sigma 0} \approx \left[\varphi_{\sigma\mathbf{K}}(n_0) - \varphi_{\sigma\mathbf{K}}(-n_0)\right] z_{cv}(n_0) \ , \tag{22}$$

де

$$z_{cv}(n_0) = \int v^*_{c,\mathbf{n_0}}(\mathbf{r}) z v_{v,\mathbf{0}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . \tag{23}$$

З виразу (22) видно, що перехід може бути дозволеним у дипольному наближенні, якщо хвильова функція відносного руху електрона і дірки $\varphi_{\sigma\mathbf{K}}$ має від'ємну парність, тобто

$$\varphi_{\sigma\mathbf{K}}(-n_0) = -\varphi_{\sigma\mathbf{K}}(n_0) \ , \tag{24}$$

що виконується для екситонної P-оболонки. У континуальному наближенні, вважаючи, що вектор $\mathbf{n}$ змінюється неперервно, отримаємо:

$$f_{\sigma 0} = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)\left|2n_0 z_{cv}(n_0)\right|^2 \left|\frac{\partial \varphi_{\sigma\mathbf{K}}(n)}{\partial n}\right|^2_{n=0} . \tag{25}$$

Тоді сила осцилятора f_n переходу в екситонний nP-стан:

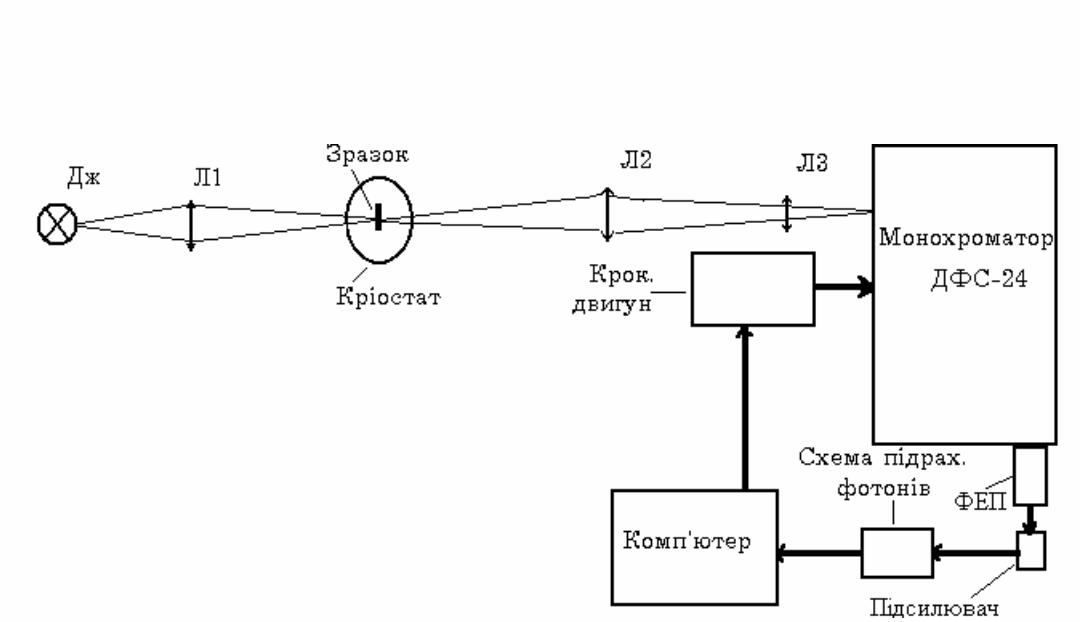
$$f_n = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{\sigma\mathbf{K}} - E_0)\left|2n_0 z_{cv}(n_0)\right|^2 \frac{\Omega}{3\pi a_{ex}^5} \frac{n^2 - 1}{n^5} \ . \tag{26}$$

Як видно, для переходів в nP-стани екситона $f_n \sim (n^2 - 1)/n^5$, що добре узгоджується з експериментами для кристалів з прямими забороненими переходами (наприклад Cu_2O), в яких дозволені переходи в P-стани екситона.

2. Опис експериментальної установки та методики експерименту

На рисунку зображена схема експериментальної установки для вимірювання низькотемпературних (при температурах рідких азоту та гелію) спектрів поглинання напівпровідникових кристалів. Джерелом світла (Дж) у даній роботі є наповнена галогеном лампочка розжарення, спектр випромінювання якої є неперервним. Від джерела світло за допомогою лінзи Л1 через прозоре вікно заводиться до кріостату, де воно фокусується на кристалічному зразку. Світло, яке пройшло через зразок, за допомогою двохлінзового конденсора (Л2 і Л3) потрапляє до вхідної щілини подвійного граткового монохроматора ДФС-24, де світло розкладається у спектр. Реєстрація фотонів на виході монохроматора здійснюється фотоелектронним помножувачем (ФЕП). ФЕП перетворює фотони в імпульси електричного струму, які після підсилювача потрапляють на схему підрахунку фотонів. Після цієї схеми сигнал іде до компьютера, за допомогою якого спектр досліджуваного зразка візуалізується на моніторі та записується на магнітний диск. Компьютер також керує роботою крокового двигуна, який повертаючи

дифракційні гратки монохроматора, здійснює сканування по спектру. Описаним вище способом записуються спектри пропускання кристалів. Для того, щоб отримати спектр поглинання, неохідно також записати спектр джерела світла. Для цього світло від лампочки розжарення спрямовується безпосередньо на вхідну шілину монохроматора. Тоді, якщо нам відомі спектр пропускання кристалу $I(E)$ та спектр джерела $I_0(E)$, ми легко можемо отримати спектр



поглинання досліджуваного зразку як

$$\kappa(E) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0(E)}{I(E)} , \qquad (27)$$

де $E = \hbar\omega$ – енергія фотону, $\kappa(E)$ – коефіцієнт поглинання зразком фотона з енергією E, d – товщина кристалу.

3. Завдання

1. Записати спектр пропускання напівпровідникового кристалу, запропонованого викладачем.
2. Записати спектр випромінювання джерела.
3. Отримати спектр поглинання досліджуваного кристалу.
4. Перевести отриманий спектр поглинання з одиниць довжин хвиль (ангстремів) в одиниці енергії (електрон-вольти).
5. Визначити енергії фотонів, що відповідають спектральним лініям, утвореними поглинальними переходам у стани вільного екситона.
6. Описати отриману екситонну серію ліній воднеподібним законом залежності $E_n = E_g - Ry / n^2$.

7. Визначити величину ширини забороненої зони, екситонного рідбергу та екситонного борівського радіусу досліджуваного кристалу. Для визначення величини борівського радіусу необхідно знати величину діелектричної проникності кристалу, яку для даного кристалу наводить викладач.
8. Визначити тип екситонних станів (S, P, D чи якісь інші), переходи в які формують екситонну серію у спектрі поглинання.
9. Визначити тип зонна-зонних переходів для даного кристалу.

Література

1. Нокс Р. «Теория экситонов». М.: Мир, 1966. 220с.
2. «Экситоны». под. ред. Э.И.Рашба и М.Д.Стерджа. М.: Наука, 1985. 616с.
3. «Электронно-дырочные капли в полупроводниках». под. ред. К.Д.Джеффриса и Л.В.Келдыша. М.: Наука, 1988. 480с.
4. Hanamura E., Haug H. Condensation effects of excitons // Phys. Reports. 1977. Vol.33. N4. P.209--284.
5. Klingshirn C., Haug H. Optical properties of highly excited direct gap semiconductors // Phys. Reports. 1981. Vol.70. N5. P.315--398.