САНКТ-ПЕТЕРБУРГ·
МОСКВА·
КРАСНОДАР·
2014·
ЛАНЬ®

Формат издания 84 x 108/32
Формат после обрезки: 128 x 200 мм.
Формат верстки: 98 x 172 мм.
(с колонтитулом и колонцифрой)

Раскладка:
Верхнее поле **13 мм.**
Нижнее поле 15 мм.
Внутреннее поле **14 мм.**
Наружное поле 16 мм.
Некоторые рисунки выпущены в корешок на 7 мм

Шитво переплетное 7БЦ, полноцвет.
Корешок прямой.
Припрессовка матовой пленки.
С. М.

В. Б. ТИМОФЕЕВ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОСТРУКТУР

РЕКОМЕНДОВАНО
УМО вузов РФ по образованию в области прикладных математики и физики в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению «Прикладные математика и физика», а также для студентов, обучающихся по другим направлениям и специальностям в области естественных и математических наук, техники и технологии

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ·
МОСКВА·
КРАСНОДАР·
2014·
ЛАНЬ®

ББК 22.344я73
Т 41

Тимофеев В. Б.

Т 41 Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 512 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1745-2

Настоящая книга содержит изложение основ оптической спектроскопии полупроводников. Рассмотрены одночастичные и коллективные возбуждения в собственных и примесных полупроводниках, дается квантовое описание и анализ соответствующих спектров, а также взаимосвязь оптических спектров с зонным строением полупроводников. Книга содержит две части: в первой изложены разделы, касающиеся объемных полупроводников, а во второй части представлены основы оптической спектроскопии, связанные с изучением низкоразмерных полупроводниковых наноструктур — квантовых точек, квантовых ям, сверхрешеток и двумерных экситонных поляритонов.

Книга представляет интерес для студентов старших курсов физико-математических специальностей университетов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников.

ББК 22.344я73

Рецензенты:
Е. А. ВИНОГРАДОВ — профессор, директор института спектроскопии РАН, член-корреспондент РАН; *Н. Н. СИБЕЛЬДИН* — доктор физико-математических наук, зав. отделом физики твердотельных наноструктур ФИАН, член-корреспондент РАН.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2014
© В. Б. Тимофеев, 2014
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современное развитие физики твердого тела и полупроводников, в частности, характеризуется все более проникновенным и углубленным изучением разнообразных свойств кристаллов и их энергетической структуры. Это связано в первую очередь с тем, что кристаллические тела, и в особенности полупроводники, а в последние годы искусно выращиваемые полупроводниковые структуры низкой размерности со сложной архитектурой (квантовые точки, ямы, нити и сверхрешетки), все глубже проникают в современную технику и находят широкое практическое применение, особенно в области информационных технологий. Для успешного использования полупроводников в технике нужно исчерпывающе и точно знать как их собственный энергетический спектр, одноэлектронный и коллективный, так и спектры, связанные со структурными дефектами и примесями. С этими задачами успешно и наиболее эффективно справляются разнообразные и подчас весьма тонкие методы оптической спектроскопии. Достаточно вспомнить, что наши фундаментальные знания об уровнях энергии свободных атомов и молекул главным образом получены на основании изучения их оптических и рентгеновских спектров, т. е. спектроскопическими средствами.

Вашему вниманию представляются избранные главы курса лекций по оптической спектроскопии полу-

проводников, который читался студентам кафедры физики твердого тела старших курсов Московского физико-технического института (г. Долгопрудный) и студентам МГУ с середины 1970-х гг. вплоть до настоящего времени.

Одна из проблем при изложении настоящего курса была связана с отсутствием подходящих учебников по данному предмету. Однако имеются замечательные монографии и пособия по физике и оптике твердого тела и полупроводников, которые будут очень полезны читателям при изучении этой тематики и использовались при изложении некоторых глав настоящего лекционного курса. В конце предисловия представлен список основной использованной литературы по данному предмету.

Другая проблема состояла в неимоверно обширной библиографии по исследуемой проблеме. Исчерпывающе процитировать эту библиографию просто невозможно и, по нашему мнению, в этом нет необходимости. В этой связи в конце каждой из тематических глав приведен список использованной литературы и оригинальных статей, непосредственное знакомство с которыми помогут заинтересованному читателю глубже проникнуть в существо предмета данной главы.

Данный курс состоит из двух частей. В первой части изложены разделы, касающиеся объемных полупроводников. Рассмотрены одночастичные и коллективные возбуждения в собственных и примесных полупроводниках, дается квантовое описание и анализ соответствующих спектров, а также взаимосвязь оптических спектров с зонным строением полупроводников. Во второй части изложены разделы оптической спектроскопии, связанные с изучением низкоразмерных полупроводниковых наноструктур — квантовых точек, квантовых ям, сверхрешеток, а также обсуждается концепция двумерных экситонных поляритонов и недавно обнаруженное явление бозе-конденсации двумерных экситонных поляритонов в микрорезонаторах.

В заключение автор приносит глубокую благодарность В. Соловьеву, который тщательно прочитал рукопись, обнаружил ряд неточностей и опечаток, а также сделал целый ряд ценных замечаний, которые были учтены в окончательной редакции книги. Автор очень благодарен В. Д. Кулаковскому за многочисленные и плодотворные обсуждения фундаментально научных и прикладных проблем, затронутых в настоящей книге, а также за большое содействие к ее изданию.

Пустая страница

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Глава 1. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Будем рассматривать идеальный кристалл, где ядра образуют трехмерную периодическую решетку. Нас будет интересовать нейтральное твердое тело, в котором положительный результирующий заряд ядер в точности равен абсолютной величине суммарного заряда всех электронов. Сейчас отвлечемся от границ раздела твердого тела, вблизи которого могут происходить перераспределения зарядов, и эти области могут оказаться заряженными, равно как может оказаться заряженной сама поверхность кристалла. Нас также не будут интересовать такие процессы в твердом теле, которые связаны с ядерными превращениями. На время не будем рассматривать спин электрона и ядер и принимать во внимание связанные со спином релятивистские эффекты. В рамках сделанных выше приближений стационарные состояния такого модельного твердого тела описываются следующим стационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = W\Psi, \tag{1.1}$$

где гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_J \frac{1}{M_J}\nabla^2_{\mathbf{R}_J} + V(r,R). \tag{1.1а}$$

где m — масса электрона; M_J — масса J-го ядра; $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{R}_J$ — радиус-векторы i-го электрона и J-го ядра.

В гамильтониане (1.1а) энергия кулоновского взаимодействия электронов и ядер $V(r,R)$ равна:

$$V(r,R) = \sum_{J\neq K}\frac{Z_J Z_K e^2}{R_{JK}} + \sum_{i\neq k}\frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{i,J}\frac{Z_J e^2}{r_{i,J}}, \tag{1.1б}$$

где Z_J — атомный номер J-го ядра; R_{JK}, r_{ik}, r_{iJ} — межчастичные расстояния между соответствующими ядрами, электронами, ядрами и электронами.

Спектр собственных значений гамильтониана (1.1а) в общем случае является сложным и представляет собой полосы разрешенных значений энергии, которые могут оказаться разделенными запрещенными интервалами. Решение уравнения (1.1) и знание волновой функции такого многочастичного объекта позволило бы в принципе ответить на многие вопросы, связанные с поведением системы в целом. В частности стало бы ясным, почему заданная система электронов и ядер образует кристаллическую решетку того или иного типа, каковыми ожидаются тепловые, электронные, магнитные свойства заданного твердого тела, каким ожидается отклик твердого тела на внешнее электромагнитное воздействие и каковы его оптические свойства и т. п. Однако решить точно поставленную задачу невозможно. Дело в том, что макроскопический образец твердого тела содержит масштаба 10^{23} частиц в объеме 1 см^3. Поэтому волновая функция уравнения (1.1) зависит от такого же числа переменных. Задача теории и состоит в поиске достаточно обоснованных приближений, которые в конечном итоге позволили бы вычислить наблюдаемые в эксперименте физические величины.

Одним из таких приближений является *адиабатическое приближение*, которое было впервые введено в физику молекулярных систем Борном и Оппенгеймером [1]. Это приближение основано на том, что массы электрона и атомного ядра отличаются более чем на три порядка. Отсюда в задаче появляется малый параметр — m/M, отношение массы электрона к массе атомного ядра, и по этому малому параметру можно вести соответствующие разложения. В рамках адиабатического подхода можно упростить гамильтониан (1.1). Считая ядра неподвижными, а решетку жесткой, можно пренебречь в этом гамильтониане слагаемым $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum\frac{1}{M_J}\nabla^2_{R_J}\right)$, соответствующим кине-

тической энергии ядер. В результате уравнение Шредингера для стационарных значений электронного спектра упрощается и приобретает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum\nabla_{r_i}^2 + V(r,R)\right]\varphi = \mathcal{E}\varphi. \qquad (1.2)$$

В этом уравнении R — параметр, который определяет потенциальное поле ядер. Совершенно очевидно, что собственная функция, $\varphi(r, R)$, и собственная электронная энергия, $\mathcal{E}(R)$, зависят от R как от параметра.

В рамках адиабатического подхода можно представить полную волновую функцию системы электронов и ядер, описываемую гамильтонианом (1.1), в виде:

$$\Psi(r, R) = \Phi(R)\varphi(r, R). \qquad (1.3)$$

Мы увидим, что функция $\Phi(R)$ является волновой функцией, которая описывает медленные движения ядер в усредненном поле, создаваемом быстрыми движениями электронов. Если подставить выражение (1.3) в полный гамильтониан системы электронов и ядер (1.1), то получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_J\frac{1}{M_J}[\varphi\nabla_{R_J}^2\Phi + 2(\nabla_{R_J}\varphi\nabla_{R_J}\Phi) + \Phi\nabla_{R_J}^2\varphi] + \\ + \varepsilon(R)\varphi\Phi = W\varphi\Phi. \qquad (1.4)$$

Волновая функция электронов φ вещественна (в отсутствии макроскопических токов), и условие ее нормировки имеет вид:

$$\int\varphi^2 d\tau = 1. \qquad (1.5)$$

Из условия (1.5) следует:

$$\nabla_{R_J}\int\varphi^2 d\tau = 2\int\varphi\nabla_{R_J}\varphi d\tau = 0. \qquad (1.5а)$$

Если умножить уравнение (1.4) на φ и проинтегрировать по τ, а также учесть (1.5) и (1.5а), получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_J\frac{1}{M_J}\nabla_{R_J}^2\Phi + \left[\varepsilon(R) - \frac{\hbar^2}{2}\sum_J\frac{1}{M_J}\int\varphi\nabla_{R_J}^2\varphi d\tau\right]\Phi = W\Phi. \qquad (1.6)$$

В этом выражении можно пренебречь вторым слагаемым в квадратных скобках, поскольку φ является плавной функцией координат ядер. После такого упрощения окончательно получаем:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_J\frac{1}{M_J}\nabla_{R_J}^2 + \mathcal{E}(R)\right]\Phi = W\Phi. \qquad (1.7)$$

Видно, что волновая функция Φ действительно зависит от переменных R_J, т. е. она является волновой функцией ядер, движущихся в потенциальном поле с энергией $\mathcal{E}(R)$, которая является собственной энергией электронной системы при заданной конфигурации ядер и энергии кулоновского взаимодействия ядер.

Итак, точная квантовомеханическая задача о поведении многочастичной системы электронов и ядер в адиабатическом приближении разделяется на две более простые: на задачу о движении электронов в поле неподвижных ядер и на задачу о движении ядер в усредненном поле, которое создают электроны $\mathcal{E}(R)$.

Рассмотренный выше адиабатический подход можно проиллюстрировать на примере энергетического спектра молекулярного водорода. Гайтлер и Лондон первыми предложили широко известный теперь метод расчета мо-

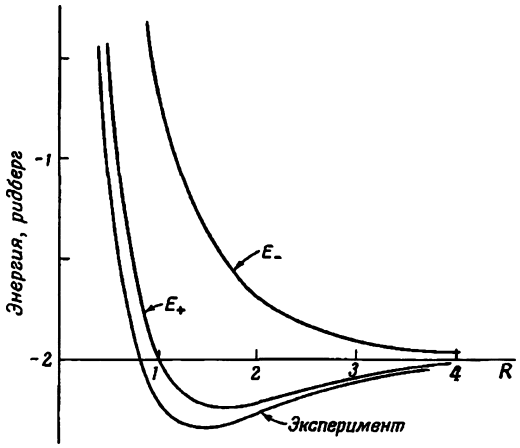

Рис. 1.1
Зависимости энергий E_+ и E_- для симметричных (притяжение) и антисимметричных (отталкивание) состояний молекулы водорода в функции расстояния между ядрами R, определенные по методу Гайтлера — Лондона [2]:

энергия представлена в единицах ридберга (энергии связи) атома водорода. Результаты расчетов сравниваются с экспериментом (самая нижняя кривая соответствует притяжению). Согласно монографии [3], см. также [5].

лекулы водорода [2]. Это произошло непосредственно после работ Гайзенберга [3], посвященных двухэлектронной проблеме, и еще до того, как был разработан детерминантный метод. На рисунке 1.1 представлены рассчитанные по методу Гайтлера — Лондона электронные энергии молекулы H_2 — (E_+ и E_-) в зависимости от расстояния между ядрами R. Напомним, что $E_+(R)$ отвечает симметричной функции координат, или синглетному состоянию, тогда как $E_-(R)$ отвечает антисимметричной функции координат и, следовательно, триплету. Обе функции рассчитывались от R, как параметра. Метод Гайтлера — Лондона предсказывает, что кривая, отвечающая синглетному состоянию, будет иметь устойчивый минимум, в то время как триплет представляет состояние отталкивания.

Для сравнения на рисунке 1.1 показана экспериментальная кривая зависимости энергии от R для основного состояния H_2. Видно, что результаты расчета по Гайтлеру — Лондону качественно согласуются с этой экспериментальной кривой, но располагаются несколько выше, предсказывая меньшие энергии диссоциации. При увеличении межъядерного расстояния до бесконечности функции Гайтлера — Лондона приближаются к точному решению, так что энергия приближается к правильному значению — 2 Ридберга атома водорода (этого и следовало ожидать, поскольку молекула водорода диссоциирует на два свободных водородных атома).

В рамках адиабатического подхода, которым пользовались Гайтлер и Лондон, симметричное (синглетное) электронное состояние является потенциальной энергией для колебательного движения ядер. На рисунке 1.2 показана реальная кривая потенциальной энергии и спектр колебательных уровней для молекулы водорода. Вблизи минимума потенциальная кривая близка к параболе, и в этой области колебательный спектр близок к гармоническому (колебательные уровни располагаются эквидистантны). Однако по мере возрастания колебательной энергии все больше проявляется ангармонизм колебаний, т. е. отличие колебательного движения от гармонического, что определяется расхождением между реальной потенциальной кривой $E(R)$ и параболой. Колебательные уровни постепенно сближаются по мере приближения к границе диссоциации, и ангармонизм колебаний возрастает.

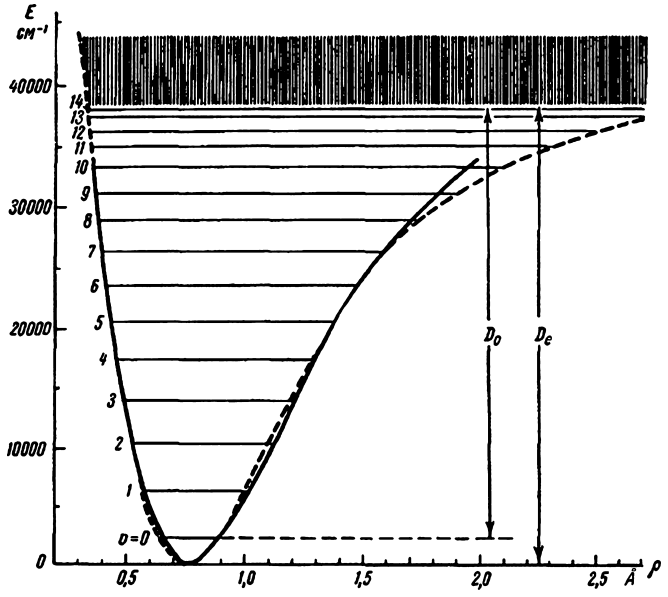

Рис. 1.2
Кривая потенциальной энергии $E(R)$ и колебательные уровни основного электронно-колебательного состояния молекулы водорода:

D_0 — энергия диссоциации молекулы, которая отсчитывается от уровня нулевых колебаний; D_e — энергия диссоциации, которая отсчитывается от минимума потенциальной кривой. Шкала энергий по вертикали в $см^{-1}$, по горизонтали — расстояние между ядрами (протонами) в ангстремах (Е). Из монографии [6].

Адиабатический подход существенен также при рассмотрении оптических переходов между электронно-колебательными состояниями в молекулярных системах. Это качественно иллюстрирует рисунок 1.3. Конфигурационные кривые потенциальной энергии основного и возбужденного электронно-колебательных состояний, как правило, не совпадают в конфигурационном пространстве, как это видно из рисунка. В оптическом эксперименте, когда молеклярная система поглощает фотон и совершает переход из нижайшего электронно-колебательного состояния в возбужденное состояние (см. рис. 1.3, левые

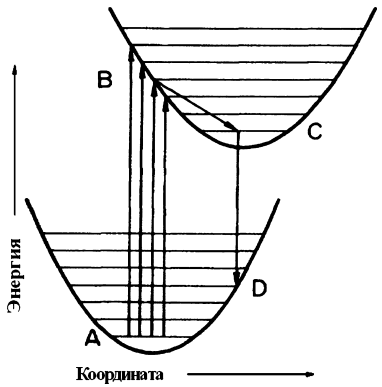

Рис. 1.3
Качественная схема (конфигурационно-координатная диаграмма) оптических переходов:

поглощательных (AB, стрелки вверх) и излучательных (CD, стрелки вниз) между основным и возбужденными электронно-колебательными состояниями в молекуле. Шкала энергий вертикальна, пространственные координаты расположены вдоль горизонтальной шкалы. Оптические переходы согласно принципу Франка — Кондона вертикальны. В результате релаксации возбужденных электронно-колебальных состояний к основному колебательному уровню (направление релаксации качественно показано стрелкой BC) в спектрах наблюдается энергический «красный» сдвиг между поглощением и люминесценцией, который называется Франк-Кондоновским спектральным сдвигом [7].

вертикальные стрелки), ионы окружения не успевают совершить движения в этом процессе: оптические переходы, как следствие, «вертикальны», а решеточная конфигурация остается неизменной в процессе самого перехода (принцип Франка — Кондона).

Когда оптический переход совершился, система релаксирует к новому минимуму электронной энергии при новой решеточной конфигурации прежде, чем произойдет рекомбинация. Здесь уместно отметить, что характерные времена дипольно-разрешенной рекомбинации составляют $\approx 10^{-9}$ с, тогда как времена релаксации возбужденных электронно-колебательных состояний к основному уровню на несколько порядков короче (масштаба $\approx 10^{-12}$ с). Из рисунка 1.3 также следует, что энергия испускаемого фотона (длина стрелки *CD*) меньше энергии поглощаемого фотона (длина стрелки *AB*). В результате релаксации возбужденных электронно-колебальных состояний к основному колебательному уровню в спектрах наблюдается энергический «красный» сдвиг между поглощением и люминесценцией, который называется Франк-Кондоновским спектральным сдвигом. Возбужденные электронно-колебательные состояния рассчитываются в рамках адиабатического подхода так же, как и основные электронно-колебательные состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Born*, *M*. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, J. R. Oppenheimer // Ann.Phys. — 1927. — Vol. 84. — P. 457–484.
2. *Heitler*, *W*. Wechselwirkung neutraler Atome und homцopolare Bindung nach der Quantenmechanik / W. Heitler, F. London // Zs. f. Phys. — 1927. — Vol. 44. — P. 455–472.
3. *Heisenberg*, *W*. Mehrkorperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik // Zs. f. Phys. — 1926. — Vol. 38. — P. 411.
4. *Heisenberg*, *W*. Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen. — 1926. — Vol. 39. — P. 499.
5. *Slater*, *J*. *C*. Electronic Structure of Molecules // Quantum Theory of Molecules and Solids. — N. Y. ; S. Francisco ; Toronto ; London : McGraw-Hill Book Company Inc., 1963. — Vol. 1.
6. *Ельяшевич*, *М*. *А*. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М. : Госиздат физ.-мат. литературы, 1962. — 585 с.
7. *Герцберг*, *Г*. Спектры и строение двухатомных молекул. — М. : Изд-во ИЛ, 1949.
8. *Герцберг*, *Г*. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М. : Изд-во ИЛ, 1949. — 648 с.

Глава 2. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ. МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА

В рамках адиабатического приближения было показано, что сложная многочастичная электронно-ядерная проблема твердого тела действительно несколько упрощается, если считать решетку жесткой, тем самым сводя задачу к рассмотрению движения электронов в поле неподвижных ядер. Однако в целом задача продолжает оставаться многочастичной и поэтому чрезвычайно сложной, и нуждается в дальнейших приближениях. Одним из таких очень эффективных и широко используемых в физике твердого тела приближенных методов является *метод Хартри — Фока*. Главная ценность этого метода состоит в том, что он позволяет свести многочастичную задачу к *одночастичной*, или *одноэлектронной*.

Суть метода состоит в следующем. Рассмотрим систему N взаимодействующих электронов в поле неподвижных ядер, или атомных остовов. Запишем стационарное уравнение Шредингера для такой системы в виде:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \mathcal{E}\psi(r_1, r_2, \ldots, r_N), \tag{2.1а}$$

с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i}^{1,N}{}' \mathcal{H}_i + \frac{1}{2}\sum_{ij}^{1,N}{}' \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{2.1б}$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i). \tag{2.1в}$$

В формуле (2.1в) $V(r_i)$ — потенциальная энергия i-го электрона в поле ядер, а штрих у суммы в уравнении (2.1б) означает, что в потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов следует опустить члены с одинаковыми индексами $i = j$.

Итак, сущность метода Хартри-Фока состоит в замене в полном гамильтониане $\mathcal{H}$ потенциальной энергии взаимодействия электронов некоторым внешним эффективным потенциальным полем $\mathcal{U}_{eff}(r)$, в котором каждый электрон совершает движение независимо от остальных. Поле $\mathcal{U}_{eff}(r)$ должно наилучшим способом описывать усредненное действие всех остальных электронов. Если такое поле найти, то задача упрощается существенным образом, ибо в этом случае полный гамильтониан системы станет равным сумме одночастичных гамильтонианов, каждый из которых зависит только от координат одного электрона, а именно:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_i', \tag{2.2а}$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_i' = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i) + \mathcal{U}_{eff}(r_i). \tag{2.2б}$$

Нетрудно показать, что уравнение (2.1а) с гамильтонианом (2.2а) имеет следующее решение:

$$\psi(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \prod_{n_i}^{N}\psi_{n_i}(r_i). \tag{2.3а}$$

Индексы n_i у функции ψ_{n_i} обозначают квантовые числа, связанные с пространственными координатами, характеризующими квантовое состояние i-го электрона, которое определяется уравнением:

$$\hat{\mathcal{H}}_i'\psi_{n_i}(r_i) = \mathcal{E}_{n_i}\psi_{n_i}(r_i), \tag{2.3б}$$

где $\mathcal{E}_{n_i}$ — собственное значение энергии. Полная энергия системы в таком приближении равна:

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{N}\mathcal{E}_{n_i}. \tag{2.3в}$$

Поскольку $|\psi_{n_i}(r_i)|^2$, согласно интерпретации Борна, — плотность вероятности нахождения i-го электрона в точке r_i, то мультипликативный характер решения (2.3а) означает с точки зрения теоремы об умножении вероятностей независимый характер движения во внешнем поле потенциальных сил $V(r_i) + \mathcal{U}_{eff}(r_i)$ невзаимодействующих друг с другом электронов.

Теперь попытаемся решить задачу наилучшего определения $V(r_i) + \mathcal{U}_{eff}(r)$ в приближенном гамильтониане (2.2б). Хартри решал эту задачу, учитывая только пространственные координаты электронов [1, 2]. Фок при решении этой задачи продвинулся существенно глубже — он впервые учел спин электрона [3]. Таким образом, следует учесть, что состояние электрона, например 1-го, характеризуется, наряду с тремя пространственными координатами x_1, y_1, z_1 ($\equiv r_1$), еще и *спиновой координатой* σ_1, описывающей проекцию собственного (внутреннего) момента количества движения электрона (*спина*) на некоторое заданное направление, например ось z. Известно, что σ_1 принимает только два значения: $+\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$. В соответствии с этим можно ввести спиновую функцию $\chi_\alpha(\sigma_1)$, где α — индекс, характеризующий *спиновое квантовое состояние*, а σ_1 — *спиновая координата*. Таким образом, спиновые функции можно записать следующим образом:

$$\chi_{+\frac{1}{2}}\left(+\frac{\hbar}{2}\right)=1, \quad \chi_{+\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)=0;$$
$$\chi_{-\frac{1}{2}}\left(+\frac{\hbar}{2}\right)=0; \quad \chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)=1. \qquad (2.4а)$$

При таком определении спиновые функции ортонормированны, а именно:

$$\sum_{\sigma_1}\chi^*_\alpha(\sigma_1)\cdot\chi_\beta(\sigma_1)=\delta_{\alpha\beta}. \qquad (2.4б)$$

Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие электрона, то полную одноэлектронную волновую функцию l-го электрона, который находится в (n_i, α)-квантовом состоянии, можно записать в виде:

$$\psi_{n_l}(r_l)\cdot\chi_\alpha(\sigma_l)=\varphi_l(l). \qquad (2.4в)$$

Число l обозначает совокупность четырех координат l-го электрона: трех пространственных ($\equiv r_l$) и одну спиновую координату σ_l. В дальнейшем будем предполагать волновые функции ψ_{n_i} ортонормированными, и тогда:

$$\int\varphi^*_l(l)\varphi_j(l)d\tau_l=\delta_{n_in_j}\cdot\delta_{\alpha\beta}=\delta_{ij}. \qquad (2.4г)$$

В интеграле (2.4г) символ $\int d\tau_l$ означает не только интегрирование по пространственным координатам, но и суммирование по спиновым координатам.

Теперь попытаемся написать полную волновую функцию системы. Согласно принципу Паули эта волновая функция должна быть антисимметрична, т. е. при перестановке пары электронов местами, а это означает перестановку всех четырех координат, она должна изменять свой знак. Полную антисимметричную волновую функцию системы N взаимодействующих электронов следует записать в виде определителя:

$$\Phi(1,2,3,\ldots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{bmatrix}\varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(N)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(N)\end{bmatrix}. \qquad (2.4д)$$

Нетрудно убедиться, что полная волновая функция (2.4д) удовлетворяет принципу Паули. При перестановке пары электронов местами, а это эквивалентно перестановке двух соответствующих столбцов, определитель меняет знак. Если принять два квантовых состояния совпадающими, например $\varphi_1 = \varphi_2$, то две строки определителя при этом оказываются равными, и по этой причине $\Phi = 0$. Наконец, множитель перед определителем $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ обеспечивает нормировку волновой функции (2.4д) при выполнении условия (2.4г).

Если теперь воспользоваться точным гамильтонианом (2.1б) и волновой функцией (2.4д), то можно вычислить полную энергию многоэлектронной системы:

$$\mathcal{E} = \int \Phi^* \hat{\mathcal{H}} \Phi d\tau_1 \ldots \tau_N =$$
$$= \sum_i^{1,N} \int \varphi_i^*(1) \hat{\mathcal{H}}_1 \varphi_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int |\varphi_i(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_j(2)|^2 \, d\tau_1 d\tau_2 -$$
$$- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2. \qquad (2.5а)$$

Операторы $\hat{\mathcal{H}}_1$ и $\frac{e^2}{r_{12}}$ не зависят от спиновой переменной σ_1, поэтому суммирование по ней можно выполнять независимо от интегрирования по пространственным координатам. В тех случаях, когда суммирование по σ_1 ведется для пары функций φ_i с одинаковыми индексами, результат, согласно условию ортонормировки спиновых функций, равен единице. Для интегралов последней суммы выражения (2.5а) результат равен 1 только при суммировании по электронам с параллельными спинами ($\alpha = \beta$), в случае антипараллельных спинов суммирование даст нуль.

Теперь выражение (2.5а) можно переписать в следующем виде:

$$\mathcal{E} = \sum_i^{1,N} \int \varphi_{n_i}^*(r_1) \hat{\mathcal{H}}_1 \varphi_{n_i}(r_1) dr_1 +$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int |\varphi_{n_i}(r_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_{n_j}(r_2)|^2 \, dr_1 dr_2 -$$
$$- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,N} \int \varphi_{n_i}^*(r_1) \varphi_{n_j}(r_1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{n_i}(r_2) \varphi_{n_j}^*(r_2) dr_1 dr_2. \qquad (2.5б)$$

В последней сумме суммирование ведется по состояниям электронов с параллельными спинами.

Подчеркнем, что первая сумма в выражении (2.5б) не является суммой энергий невзаимодействующих частиц. Интегралы под знаком второй суммы (положительной) называются кулоновскими. Они представляют собой кулоновскую энергию взаимодействия двух зарядов, распределенных с плотностями $-e|\varphi_{n_i}(1)|^2$ и $-e|\varphi_{n_j}(2)|^2$.

Интегралы, входящие под знак последней суммы в выражении (2.5б), называются *обменными*: они не имеют классического электростатического аналога (!). Оба электрона с параллельными спинами находятся частично в n_i-ом , частично в n_j-ом состояниях, т. е. они «обмениваются» местами. Если, тем не менее, проводить аналогию с электростатическим взаимодействием, то обменным интегралам соответствует кулоновское взаимодействие с «комплексными плотностями заряда»:

$$-e\varphi_{n_i}^*(1)\varphi_{n_j}(1) \text{ и } -e\varphi_{n_j}^*(2)\varphi_{n_i}(2).$$

Теперь возникает вопрос, как наилучшим образом выбрать волновые функции φ_{n_i}. Для наилучшего определения одноэлектронных волновых функций $\varphi_{n_i}(r_1)$ нужно потребовать, чтобы энергия системы $\mathcal{E}$ была минимально чувствительна по отношению к произвольно малым вариациям функций $\varphi_{n_i} \to \varphi_{n_i} + \delta\varphi_{n_i}$. Так как функции φ_{n_i} комплексны, необходимо независимо варьировать φ_{n_i} и $\varphi_{n_i}^*$. Уравнения, возникающие при вариации $\varphi_{n_i}^*$, комплексно сопряжены с уравнениями, которые получаются при вариации φ_{n_i}. Можно ограничиться вариацией одной из функций, в частности $\varphi_{n_i}^* \to \varphi_{n_i}^* + \delta\varphi_{n_i}^*$. Потребуем выполнения условия ортонормированности и по отношению к варьируемым функциям:

$$\int \left(\varphi_{n_i}^* + \delta\varphi_{n_i}^*\right) \varphi_{n_j} dr = \delta_{n_i n_j}. \qquad (2.5в)$$

Учитывая (2.4г) получим

$$\int \delta\varphi_{n_i}^* \varphi_{n_j} dr = 0 \qquad (2.6)$$

для всех i и j.

Затем будем варьировать в правой части (2.5б) функции $\varphi_{n_i}^*$ и вычислим соответствующее изменение энергии системы $\delta\mathcal{E}$. Далее, приравнивая $\delta\mathcal{E}$ нулю при дополнительном условии (2.4г), которое учитывается методом неопределенных множителей Лагранжа, получим, в результате, следующее уравнение для определения функции φ_{n_i}:

$$\hat{\mathcal{H}}_1\varphi_{n_i}(r_1)+\left[\sum_j{}'\frac{e^2\,|\varphi_{n_j}(r_2)|^2}{r_{12}}dr_2\right]\varphi_{n_i}(r_1)-$$
$$-\sum_j{}'\frac{e^2\varphi_{n_j}(r_2)\varphi^*_{n_j}(r_2)}{r_{12}}dr_2\varphi_{n_j}(r_1)-\mathcal{E}_{n_i}\varphi_{n_i}(r_1)=0 \qquad (2.7\text{а})$$
$$(i=1,2,\ldots).$$

В уравнении (2.7а) $\mathcal{E}_{n_i}$ — это неопределенный множитель Лагранжа, который играет роль собственного значения энергии одноэлектронного состояния. Если вторую сумму в выражении (2.7а) представить чисто формально в качестве оператора, то уравнение (2.7а) можно переписать в следующем виде:

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_1+\sum_j{}'\int\frac{e^2\,|\varphi_{n_j}(r_2)|^2}{r_{12}}dr_2-\right.$$
$$\left.-\sum_j{}'\frac{\varphi_{n_j}(r_1)}{\varphi_{n_i}(r_1)}\int\frac{e^2\varphi_{n_i}(r_2)\varphi^*_{n_j}(r_2)dr_2}{r_{12}}\right]\varphi_{n_i}(r_1)=\mathcal{E}_{n_i}\varphi_{n_i}(r_1). \qquad (2.7\text{б})$$

Если сравнить это уравнение с выражением (2.3б), то можно увидеть, что

$$\mathcal{U}_{eff}(r_1)=\sum_j{}'\int\frac{e^2\,|\varphi_{n_j}(r_2)|^2}{r_{12}}dr_2-$$
$$-\sum_j{}'\frac{\varphi_{n_j}(r_1)}{\varphi_{n_i}(r_1)}\int\frac{e^2\varphi_{n_i}(r_2)\varphi^*_{n_j}(r_2)}{r_{12}}dr_2. \qquad (2.7\text{в})$$

Во второй сумме суммирование ведется по электронам со спинами, параллельными спину электрона в состоянии n_i.

Уравнения (2.7б) получили название *уравнений самосогласованного поля Хартри — Фока*. Полезно помнить, что без учета электронного спина, как это делал Хартри, в формуле (2.7б) отсутствовала бы вторая сумма, что эквивалентно пренебрежению энергией обменного взаимодействия. Такое игнорирование энергией обмена приводит к существенным ошибкам, которые могут составлять несколько десятков процентов. Строгая теория многоэлектронных систем была построена в конечном итоге Владимиром Александровичем Фоком в 1930 г. [3].

Для отыскания одноэлектронных функций φ_{n_i} можно представить себе следующую процедуру решений нелинейных интегро-дифференциальных уравнений (2.7б). Сначала в нулевом приближении задаются пробные одноэлектронные функции φ_{n_i} и с ними вычисляется $\mathcal{U}_{eff}$. Затем можно из системы уравнений (2.7б) определить φ_{n_i} в следующем первом приближении. Определив с помощью новых одноэллектронных функий φ_{n_i} потенциальное поле $\mathcal{U}_{eff}$ в первом приближении, можно, решая уравнения (2.7б), определить φ_{n_i} во втором приближении и т. д. Важно, чтобы функции, подставляемые в $\mathcal{U}_{eff}$, совпадали с теми, которые найдены из решения уравнений (2.7б), а ряд вычисленных значений $\mathcal{U}_{eff}$ был сходящимся. В этом случае можно считать, что определены самосогласованные решения уравнений Хартри — Фока.

В качестве одноэлектронных волновых функций, описывающих состояние электрона в многоэлектронной системе (многоэлектронный атом, молекула, кристалл и т. д.), могут быть выбраны волновые функции электрона в отдельном изолированном атоме, или узле решетки. Для расчета энергетического спектра молекулы водорода такой метод был впервые применен Гайтлером и Лондоном [4], которые в качестве одноэлектронных волновых функций φ_{n_i} использовали волновые функции атома водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hartree*, *D*. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field // Proc. Cambr. Phyl. Soc. — 1928. — Vol. 24. — Part I. — p. 89 ; Part II. — p. 111 ; Part III. — P. 426.
2. *Hartree*, D. The Calculation of Atomic Structures. — New York ; London : Wiley & Sons, 1957.
3. *Фок*, *В. А.* Näherungsmethode zur Losung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme // Zs. Phys. — 1930. — Vol. 61. — P. 126.
   Heitler, *W*. Wechselwirkung neutraler Atome und homöpolare-Bindung mach der Quantenmechanik / W. Heitler, F. London // Zs. f. Phys. — 1927. — Vol. 49. — P. 455.

Глава 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

1. На примере системы свободных частиц легко убедиться в том, что для описания их свойств удобно использовать пространство импульсов $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ или $\mathbf{k}$-пространство. Компоненты волнового вектора $\mathbf{k}$ являются «хорошими» квантовыми числами, описывающими одноэлектронные состояния и соответствующие им волновые функции, которые в свободном пространстве являются плоскими волнами.

2. В одноэлектронном приближении состояние электрона в идеальном кристалле можно представлять как движение во внешнем периодическом поле. В этом случае стационарная волновая функция электрона в периодическом поле, согласно теореме Блоха, имеет вид:

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = u_{\mathbf{k}}(r)\exp(i\mathbf{k}r), \qquad (3.1)$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор, вещественный для стационарных состояний в кристалле макроскопических размеров; $u_{\mathbf{k}}(r)$ — периодическая модулирующая функция, которая обладает трансляционной симметрией кристаллической решетки:

$$u_{\mathbf{k}}(r + a_n) = u_{\mathbf{k}}(r). \qquad (3.2)$$

Слабо модулирующая функция $u_{\mathbf{k}}(r)$ обладает также свойствами волновых функций атомов, составляющих элементарную ячейку кристалла. Очевидно, что плотность электронов $\psi^*_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$, вычисленная с помощью выражения (3.1), также является периодической функцией. В этом

проявляется эквивалентность узлов всех элементарных ячеек решетки. Когда же периодический потенциал обращается в нуль, выражение (3.1) превращается в обычную плоскую волну, как этого и следовало ожидать.

Можно показать, что блоховские функции (3.1) являются одним из возможных решений уравнений Хартри — Фока. Так как вид функций (3.1) связан только с тем фактом, что они являются решениями уравнения Шредингера в поле периодического потенциала, то для самосогласованности решений необходимо только доказать, что самосогласованный потенциал $\mathcal{U}_{eff}(r)$ есть периодическая функция, т. е.

$$\mathcal{U}_{eff}(r + a_n) = \mathcal{U}_{eff}(r). \qquad (3.3)$$

Это доказательство предлагается выполнить студентам самостоятельно. Для этого в выражение для самосогласованного потенциала $\mathcal{U}_{eff}(r)$ (см. главу 2) нужно подставить волновые функции Блоха. Полезно также знать, что одноэлектронные блоховские функции являются хорошим приближением как в случае «лишнего» электрона в кристаллах с полностью заполненными электронными оболочками, так и в случае электронов проводимости в металлах.

3. Энергетический спектр электрона в периодическом поле в общем случае распадается на разрешенные и запрещенные полосы энергии или *зоны*. При увеличении главного квантового числа n, разрешенные участки энергии расширяются, а запрещенные сужаются. Одночастичные состояния электронов в зонах характеризуются не только волновым вектором $\mathbf{k}$, но и номером n разрешенной полосы, или зоны, собственных значений энергии. Таким образом, волновая функция и энергия электрона зависят не только от $\mathbf{k}$, но и от n:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(r) = u_{n\mathbf{k}}(r)\exp(i\mathbf{k}r), \quad \varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_n(\mathbf{k}). \qquad (3.4)$$

Однако часто нас будет интересовать движение электрона в пределах одной энергетической зоны, поэтому в таком случае мы можем, не опасаясь недоразумений, опускать индекс n.

4. Каждая энергетическая зона имеет свой закон дисперсии и $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ — периодическая функция с периодом обратной решетки:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}_g) = \varepsilon_n(\mathbf{k}),$$

где $\mathbf{b}_g$ — вектор обратной решетки. Следовательно, достаточно найти функцию $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ только в одной элементарной ячейке обратной решетки, т. е. в первой зоне Бриллюэна.

В собственных полупроводниках, свободных от примесей и дефектов, самая верхняя в шкале энергий валентная зона полностью заполнена электронами и отделена от ближайшей к ней зоны проводимости энергетической щелью, E_g, которая еще называется шириной запрещенной зоны. Энергетическая щель называется прямой (direct), E_g^d, если волновые вектора экстремумов зоны проводимости и валентной зоны совпадают, $\mathbf{k}_\mathbf{c}^{\min} = \mathbf{k}_\mathbf{v}^{\max}$. Если расположения экстремумов зон валентной и проводимости в бриллюэновской зоне не совпадают, т. е. $\mathbf{k}_\mathbf{c}^{\min} \neq \mathbf{k}_\mathbf{v}^{\max}$, энергетическая щель называется непрямой (indirect), E_g^i.

5. Для каждой зоны можно определить одночастичную электронную плотность состояний $g(E)$. По определению выражение $g(E)dE$ дает число энергетических уровней, лежащих в интервале энергий между E и $E + dE$, а именно

$$g(E) \approx \int \delta\{E - E(\mathbf{k})\} d\mathbf{k}, \tag{3.5}$$

где интегрирование ведется по всему $\mathbf{k}$-пространству. Пользуясь свойством δ-функции, выражение для одночастичной плотности состояний, отнесенной к единице объема, в 3-х мерном случае удобно представлять в другом виде:

$$g(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{\nabla_k E(\mathbf{k})}, \tag{3.6}$$

где интеграл берется по поверхности постоянной энергии; dS — элемент этой поверхности; коэффициент 2 в числителе проистекает от числа проекций спина электрона. В выражении (3.6) использован также тот факт, что в $\mathbf{k}$-пространстве в 3-х мерном случае плотность состояний в единице объема составляет $1/(2\pi)^3$.

6. Групповая скорость блоховских электронов равна $1/\hbar \cdot \nabla_\mathbf{k} \cdot E(\mathbf{k})$, т. е. содержит тот же градиент, что и в формуле (3.6). В наиболее типичных полупроводниках и изоляторах наибольший интерес представляют границы энергетических зон и особенно низшие уровни зоны проводимости и высшие уровни валентной зоны. Границы энергетических зон определяются точками высокой симметрии $\mathbf{k}_{n,\alpha}$, в которых групповая скорость $1/\hbar \cdot \nabla_\mathbf{k} \cdot E(\mathbf{k})$ становится равной нулю.

7. Около экстремумов невырожденной зоны вид изоэнергетической поверхности описывается разложением в ряд Тейлора:

$$E_n(\mathbf{k}) \cong E_n(\mathbf{k}_{n0}) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}_i \partial \mathbf{k}_j}\Big|_{k=k_{n0}} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{n0})_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{n0})_j + \ldots \tag{3.7}$$

Если ограничиться квадратичным членом разложения, что в значительной части случаев является хорошим приближением, то получим приближение эффективной массы (ЭМ). В рамках приближения ЭМ *тензор обратной эффективной массы* дается следующим выражением:

$$\left(\frac{1}{m^{eff}}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}_i \partial \mathbf{k}_j}\Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_{n0}}. \tag{3.8}$$

В главных осях компоненты тензора обратной эффективной массы равны:

$$\left(\frac{1}{m_\alpha^{eff}}\right) = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\delta^2 E_n}{\delta \mathbf{k}_\alpha^2}\right)\Big|_{\mathbf{k}_0} \tag{3.9}$$

и компоненты квазиимпульса имеют вид:

$$p_\alpha = \hbar(\mathbf{k}_\alpha - \mathbf{k}_{0\alpha}), \tag{3.10}$$

где $i = x, y, z$. Подчеркнем, что вышеприведенные формулы имеют место только для малых квазиимпульсов p_α, т. е. когда

$$p_\alpha \ll \frac{\hbar}{a},$$

где a — постоянная решетки, что достаточно хорошо выполняется при небольших концентрациях электронов в полупроводниках.

Наконец, в том случае, когда все три компоненты тензора $\frac{1}{m_\alpha}$ одинаковы, эффективная масса m^* является скаляром:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\delta^2 E_n}{\delta \mathbf{k}^2}\Big|_{\mathbf{k}_0}. \qquad (3.11)$$

Очевидно, что у нижнего края зоны, т. е. в области минимума, $\frac{\delta^2 E_n}{\delta k^2}\Big|_{\mathbf{k}_0} > 0$ и эффективная масса m_α положительна. Наоборот, в области верхнего края зоны $\frac{\delta^2 E_n}{\delta \mathbf{k}^2}\Big|_{\mathbf{k}_0} < 0$, поэтому здесь эффективные массы отрицательны.

Глава 4.

(k·p)-МЕТОД РАСЧЕТА ЗОННЫХ СТРУКТУР И ЭФФЕКТИВНЫХ МАСС ВБЛИЗИ ЭКСТРЕМУМОВ ЗОН

В оптических экспериментах, как правило, определяются величины энергетических щелей, а также силы осцилляторов оптических переходов, которые непосредственно связаны с оптическими матричными элементами. В этой связи очень конструктивен и востребован **(k·p)**-метод расчета зонных структур, в рамках которого энергетический спектр всей бриллюэновской зоны может быть экстраполирован с использованием величин энергетических щелей и оптических матричных элементов, относящихся к центру зоны. Этот метод очень удобен при интерпретации оптических спектров, его можно использовать при определении аналитических выражений закона дисперсии зон и для вычисления самих эффективных масс носителей вблизи экстремумов зон или точек высокой симметрии. Метод основывается на использовании одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$\mathcal{H}_{1e}\Phi_n(r) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(r)\right)\Phi_n(r) = E_n\Phi_n(r), \qquad (4.1)$$

где $\mathcal{H}_{1e}$ — одночастичный электронный гамильтониан; $\Phi_n(r)$ — одноэлектронная волновая функция электрона в зоне с номером n; E_n — собственная энергия электрона; $V(r)$ — одноэлектронный периодический потенциал.

Согласно теореме Блоха, одноэлектронные решения уравнения (4.1), получившие название блоховских волновых функций, имеют следующий вид:

$$\Phi_{n\mathbf{k}}(r) = \exp(i\mathbf{k}r)u_{n\mathbf{k}}(r), \qquad (4.2),$$

где n — зонный индекс; $\mathbf{k}$ — волновой вектор, который находится в пределах первой зоны Бриллюэна; $u_{n\mathbf{k}}(r)$ — модулирующая функция, которая обладает периодичностью решетки. Если подставить в уравнение Шредингера блоховскую волновую функцию (4.2), то для $u_{n\mathbf{k}}(r)$ получим уравнение:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar\cdot\mathbf{k}\cdot p}{m} + \frac{\hbar^2\cdot\mathbf{k}^2}{2m} + V(r)\right)u_{n\mathbf{k}}(r) = E_{n\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}(r). \qquad (4.3)$$

В центре зоны Бриллюэна, при $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$, уравнение (4.3) приводится к следующему, более простому, виду:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(r)\right)u_{n0} = E_{n0}u_{n0}; \quad (n-1,2,3,\ldots). \qquad (4.4)$$

Решения (4.4) образуют полный и ортонормированный набор базисных функций. Для малых значений волновых векторов $\mathbf{k}$ члены $\left(\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} + \frac{\hbar\mathbf{k}\cdot p}{m}\right)$ в уравнении (4.3) можно рассматривать, как стационарное возмущение. Если $\mathbf{k} = 0$ соответствует экстремум энергии, где $E = E_0$, и если ограничиться квадратичными членами разложения энергии по волновому вектору $\mathbf{k}$, то линейная добавка к энергии в точке экстремума равна нулю, а квадратичная добавка состоит из поправки к энергии от $\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)$ в первом приближении теории возмущений и от $\left(\frac{\hbar\mathbf{k}\cdot p}{m}\right)$ во втором приближении теории возмущений (здесь p — оператор импульса, $\boldsymbol{p} = -i\hbar\nabla$). Теорию возмущений можно использовать как для невырожденного, так и для вырожденного случаев зонных спектров. Такой метод расчета дисперсии зон был рассмотрен Е. Кейном и получил название **(k·p)**-*метода*. В общем случае этот метод можно использовать для расчета дисперсии зон вблизи любой точки k_0, разлагая (4.3) около k_0, при условии, что волновые функции, а значит и матричные элементы между этими волновыми функциями и энергии, соответствующие k_0, известны.

В качестве примера рассмотрим применение **(k·p)**-метода для отыскания закона дисперсии и эффективной массы для невырожденной зоны проводимости. Предположим, что в зонном спектре есть экстремум с энергией E_{n0}. Если воспользоваться стандартной теорией возмущений для невырожденного случая, то можно разложить собственные функции $u_{n\mathbf{k}}$ и собственные значения энергии $E_{n\mathbf{k}}$ в соседней точке k по невозмущенным волновым функциям u_{n0} и энергиям E_{n0} до членов второго порядка по $\mathbf{k}$, рассматривая в уравнении (4.3) слагаемые, содержащие $\mathbf{k}$, как возмущения. В результате получим:

$$u_{nk} = u_{n0} + \frac{\hbar}{m}\sum_{n'\neq n}\frac{\langle u_{n0}|\mathbf{k}\cdot p|u_{n'0}\rangle}{E_{n0} - E_{0n'}}u_{n'0}; \qquad (4.5)$$

$$E(\mathbf{k}) - E_{n0} = \left\langle u_{00}\left|\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}\right|u_{00}\right\rangle + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{n}{}'\frac{|\langle u_{n0}|\mathbf{k}\cdot p|u_{n'0}\rangle|^2}{E_{n0} - E_{n'0}}. \qquad (4.6)$$

Вблизи экстремума, как правило, ограничиваются квадратичным приближением в законе дисперсии зоны, а именно:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_{n0} + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*}, \qquad (4.7)$$

где m^* является эффективной массой зоны. Если сравнить формулы (4.6) и (4.7), то для зонной скалярной эффективной массы получим следующее выражение:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2\mathbf{k}^2}\sum_{n'\neq n}\frac{|\langle u_{n0}|\mathbf{k}\cdot p|u_{n'0}\rangle|^2}{E_{n0} - E_{n'0}}. \qquad (4.8)$$

Если эффективная масса является тензором, то для компонент тензора обратной эффективной массы справедливо выражение:

$$m^{-1}_{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\delta}}{m} + \frac{2}{m^2}\sum_{n}{}'\frac{\langle u_{00}|p_\alpha|u_{0n}\rangle\langle u_{0n}|p_\beta|u_{00}\rangle}{E_0 - E_n}, \qquad (4.9)$$

где $\delta_{\alpha\delta}$ — символ Кронекера; m — масса свободного электрона.

Подчеркнем, что соседние зоны оказывают влияние на эффективную массу только при условии, что матричные элементы $\langle u_{n0}|\mathbf{kp}|u_{n'0}\rangle$ отличны от нуля. Разность энергий $E_{n0} - E_{n'0}$ между зонами n и n' при $\mathbf{k} = 0$ определяет относительную важность вклада зоны n' в эффективную массу зоны n. Зоны с меньшими величинами E_{n0} добавляют к $1/m^*$ положительный вклад, делая тем самым m^* меньшей, чем масса свободного электрона. В то же время зоны с энергиями большими E_{n0} увеличивают m^* и даже могут делать эффективные массы отрицательными.

Сравнения экспериментальных величин эффективных масс зоны проводимости Γ_1 в ряде полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки с соответствующими величинами, которые рассчитаны с помощью формулы (4.12) при использовании экспериментальных значений ширины прямой щели E_g приведены в таблице 4.1. Величины эффективных масс представлены в единицах массы свободного электрона m_0. Как можно убедиться, расчет в рамках **(k·p)**-приближения дает не очень большие погрешности по сравнению с экспериментом.

Таблица 4.1

	Ge	GaN	GaAs	GaSb	InP	InAs	CdTe	ZnSe
E_g, эВ	0,89	3,44	1,55	0,81	1,34	0,45	1,59	2,82
m^{eff}/m_0, эксп.	0,041	0,17	0,067	0,047	0,073	0,026	0,093	0,134
m^{eff}/m_0, теор.	0,04	0,017	0,078	0,04	0,067	0,023	0,08	0,014

Во многих прямозонных полупроводниках группы III–V и II–VI в рамках **(k·p)**-приближения наиболее существенный вклад в вычисляемую величину эффективной массы нижайшей зоны проводимости привносит матричный элемент оператора импульса между зоной проводимости с симметрией Γ_1 и ближайшей к ней верхней валентной зоной с симметрией Γ_4. Поскольку расстояние между интересующей нас зоной проводимости Γ_1 и валентной зоной Γ_4 и есть прямая щель E_0 (или в других обозначениях E_g), для вычисляемой эффективной массы невырожденной зоны проводимости можно приближенно записать:

$$\frac{1}{m_c^*} \cong \frac{1}{m} + \frac{2|\langle \Gamma_{1c}|\mathbf{k}\cdot p|\Gamma_{4v}\rangle|^2}{m^2\mathbf{k}^2 E_0}. \qquad (4.10)$$

Если обозначить величину матричного элемента импульса как P, то выражение (4.10) можно переписать в виде:

$$\frac{m}{m_c^*} \cong 1 + \frac{2\mathrm{P}^2}{mE_0}; \qquad (4.11)$$

$$\frac{m}{m_c^*} \cong \frac{2\mathrm{P}^2}{mE_0}. \qquad (4.12)$$

Формула (4.12) представляет практический интерес в том отношении, что матричный элемент оператора импульса между самой нижней зоной проводимости Γ_{1c} и верхней валентной зоной Γ_4 в полупроводниках с тетраэдрической связью может быть определен из эффективной массы непосредственно из этой формулы. Относительно других матричных элементов можно только утверждать, что они связаны с дисперсией валентной зоны.

Для большинства полупроводников групп IV, III–V и II–VI матричный элемент P^2 оказывается практически постоянным, и отношение $2\mathrm{P}^2/m \cong 20$ эВ. Причина кроется в том, что значения P^2 в этих полупроводниках практически совпадают со значениями для волновых функций почти свободных элекронов, а именно

$$\mathrm{P} = h/a_0,$$

где h — постоянная Планка; a_0 — постоянная решетки.

Поскольку обычно щель полупроводника $E_0 < 3$ эВ, то

$$2\mathrm{P}^2/mE_0 \gg 1,$$

где m — масса свободного электрона.

Отсюда прямо следует упрощенное выражение (4.12).

Глава 5. СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В этом параграфе мы рассмотрим структуру энергетических зон Ge и Si, которая к настоящему времени исследована наиболее тщательно и всесторонне. Атомные полупроводники германий и кремний имеют решетку типа алмаза, которую можно представить себе как две кубические гранецентрированные решетки, которые сдвинуты друг относительно друга в направлении объемной диагонали на четверть ее длины. Решетка типа алмаза содержит два атома в элементарной ячейке. В случае гранецентрированной кубической решетки обратная решетка представляет собой куб, и первая зона Бриллюэна имеет форму четырнадцатигранника, изображенного на рисунке 5.1.

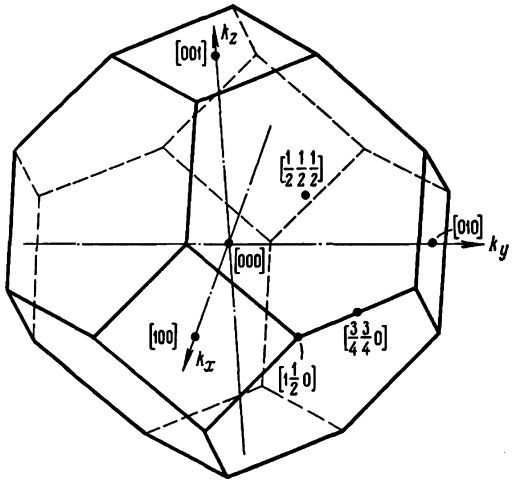

Рис. 5.1
Обратная решетка полупроводника со структурой алмаза:

оси x, y, z проходят сквозь центры шести квадратов, где в некоторых точках поверхности зон указаны значения проекций волнового вектора $[\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y, \mathbf{k}_z]$ в единицах $2\pi/a$ (a — ребро куба прямой решетки).

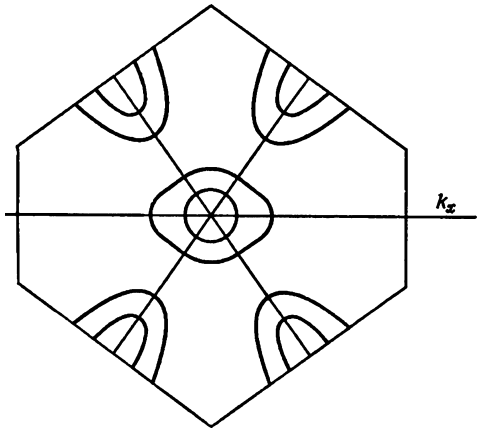

Рис. 5.2
Кривые постоянной энергии для германия:

качественно изображено сечение энергетических поверхностей валентной зоны (в центре зоны Бриллюэна) и электронных эллипсоидов зоны проводимости (на краю зоны Бриллюэна) плоскостью $\mathbf{k}_y + \mathbf{k}_z = 0$.

Германий и кремний являются полупроводниками с непрямой щелью, E_g^i. У этих полупроводников ближайшие экстремумы валентной зоны и зоны проводимости в $\mathbf{k}$-пространстве разнесены, в отличие от полупроводников с прямой щелью, E_g^d, у которых ближайшие экстремумы зон валентной и проводимости в $\mathbf{k}$-пространстве совпадают. Вырожденная валентная зона у обоих полупроводников имеет p-симметрию и ее максимум расположен в центре зоны Бриллюэна. Нижайшая зона проводимости кремния имеет шесть симметрично расположенных (эквивалентных) минимумов энергии, лежащих на осях симметрии четвертого порядка, [100] ($\mathrm{k}_0 \cong 2/3\mathrm{K}_{100}$). В нижайшей зоне проводимости германия имеются восемь минимумов вдоль направления симметрии третьего порядка, [111], расположенные, в отличие от кремния, непосредственно на границе зоны Бриллюэна, т. е. в центрах гексагональных граней (см. рис. 5.1). Таких точек имеется восемь, однако каждая из них принадлежит двум зонам Бриллюэна, поэтому в германии на одну зону проводимости приходится только четыре эквивалентных минимума (т. е. четыре электронные долины). Сечения постоянной энергии для зоны проводимости и валентной зоны в германии и кремнии показаны на рисунках 5.2 и 5.3. Вблизи каждого эквивалентного минимума зоны проводимости поверхность постоянной энергии можно

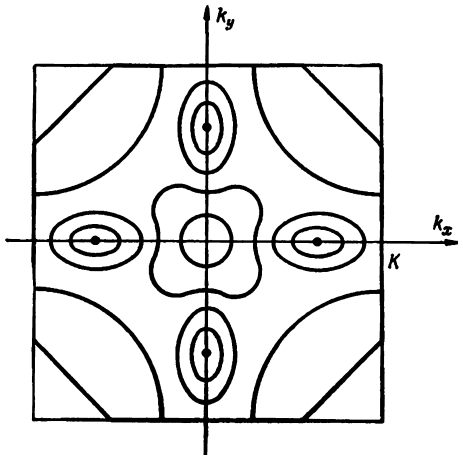

Рис. 5.3
Кривые постоянной энергии для кремния:
качественно изображено сечение энергетических поверхностей валентной зоны и электронных эллипсоидов зоны проводимости плоскостью $\mathbf{k}_z = 0$.

аппроксимировать эллипсоидом вращения. Эффективные массы электронов, определяемые кривизной этих эллипсоидов (вдоль оси эллипсоида, m_l^*, и поперек оси, m_t^*), и экспериментально определенные с помощью циклотронного резонанса, имеют следующие значения:

- в кремнии:

$$m_l^* = 1{,}02 m_0;$$
$$m_t^* = 0{,}19 m_0;$$

- в германии

$$m_l^* = 1{,}58 m_0;$$
$$m_t^* = 0{,}08 m_0.$$

В валентной зоне германия и кремния при $\mathbf{k} = 0$ имеет место трехкратное p-вырождение, которое частично снимается вследствие спин-орбитального взаимодействия. Дисперсия энергии электрона $\varepsilon(\mathbf{k})$ в валентной зоне вблизи $\mathbf{k} = 0$ (Г-точка) носит для первых двух ветвей, соприкасающихся в $\mathbf{k} = 0$, следующий вид:

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[A\mathbf{k}^2 \pm \sqrt{B^2\mathbf{k}^4 + C^2\left(\mathbf{k}_x^2\mathbf{k}_y^2 + \mathbf{k}_y^2\mathbf{k}_z^2 + \mathbf{k}_z^2\mathbf{k}_x^2\right)}\right], \quad (5.1)$$

где m_0 — масса свободного электрона; A, B, C — безразмерные константы. Для кремния: $A = 4{,}1$, $B = 1{,}4$, $C = 3{,}7$; для германия: $A = 13$, $B = 8{,}7$, $C = 11{,}4$.

Для спин-орбитально отщепленной ветви валентной зоны закон дисперсии достаточно простой (квадратичный):

$$\varepsilon_3(\mathbf{k}) = -\varepsilon_{so} - \frac{\hbar^2}{2m_0}A\mathbf{k}^2. \quad (5.2)$$

Спин-орбитальные расщепления валентной зоны для кремния $\varepsilon_{so} = 0{,}35$ эв, для германия $\varepsilon_{so} = 0{,}28$ эв. Согласно выражению (5.1) энергетические поверхности в валентной зоне не являются эллипсоидами вращения, а имеют вид гофрированных поверхностей (см. рис. 5.2 и 5.3, где показаны сечения поверхностей валентной зоны).

Если ввести в $\mathbf{k}$-пространство сферическую систему координат и произвести изотропное усреднение по углам, то вместо закона дисперсии (5.1) приближенно имеем:

$$\varepsilon_{1,2}(k) \cong -\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}\right], \quad (5.3)$$

т. е. получаем две зонных ветви тяжелых и легких дырок со скалярными эффективными массами:

$$m_{hH}^* = \frac{m_0}{A - \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}} \text{ и } m_{lH}^* = \frac{m_0}{A + \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}. \quad (5.4)$$

Согласно экспериментам по циклотронному резонансу известно, что в

- Si:

$$m_{hH}^* = 0{,}49 m_0;$$
$$m_{lH}^* = 0{,}16 m_0;$$

- Ge:

$$m_{hH}^* = 0{,}33 m_0;$$
$$m_{lH}^* = 0{,}042 m_0.$$

Полупроводники III–V и II–VI со структурой цинковой обманки имеют структуру валентной зоны близкую к Ge и Si. В гексагональных полупроводниках II–VI вырождение p-валентной зоны в $\mathbf{k} = 0$ полностью снимается из-за действия кристаллического электрического поля.

Глава 6. ОСЦИЛЛЯТОРНАЯ МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ СРЕДЫ. МОДЕЛЬ ЛОРЕНЦА

В этом параграфе изложим достаточно простую феноменологическую модель, которая позволяет описать диэлектрическую функцию среды, $\varepsilon(\omega)$. В своей основе модель использует простые гармонические осцилляторы, или осцилляторы Лоренца. Поэтому в литературе эту модель называют еще и осцилляторной моделью Лоренца. Подход Лоренца оказался очень конструктивным, поскольку его легко адаптировать к разнообразным физическим объектам, в которых проявляются гармонические свойства осцилляторов. К числу таких объектов относятся оптические фононы, слабо связанные центры в полупроводниках и диэлектриках, F-центры в щелочно-галлоидных кристаллах, экситонно-примесные комплексы и пр. В рамках осцилляторной модели удается описать как внутрицентровые, так и межзонные оптические переходы.

6.1. МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим модель Лоренца подробнее. На рисунке 6.1 схематически изображен ансамбль несвязанных между собой идентичных гармонических осцилляторов, представляющих возбуждения в полупроводнике. Каждый осциллятор имеет точечный заряд — $(-e)$, массу m, характеризуется силовой константой, или константой упругости β, резонансной частотой $\omega_0 = \sqrt{\beta/m}$ и имеет конечное затухание γ. Поскольку среда, которую мы пытаемся описать на языке простых гармонических осцилляторов, электрически нейтральна, предполагается, что отрицательные заряды осцилляторов полностью компенсируются положительно заряженным фоном, проистекающим, например, от атомных остовов (модель желе).

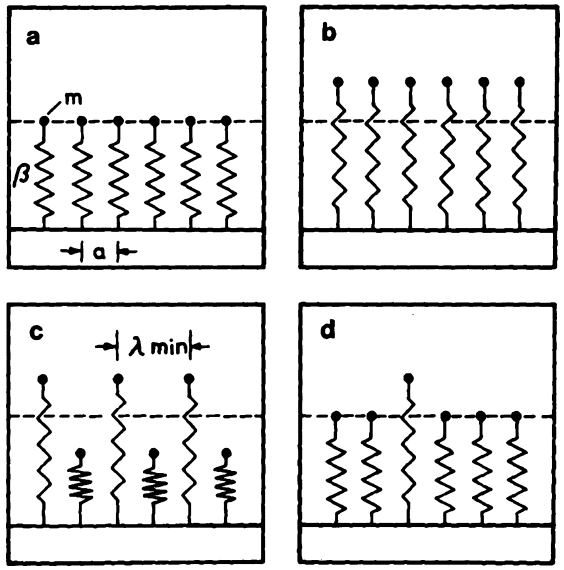

Рис. 6.1
Качественное изображение ансамбля не связанных между собой гармонических осцилляторов, моделирующих возбуждения в полупроводнике:

a — все осцилляторы в исходном равновесном состоянии; *b* — все осцилляторы совершают колебания в фазе (длина волны $\lambda \to \infty$); *c* — все осцилляторы колеблются в противофазе ($\lambda = 2a$, *a* — период упорядоченного расположения осцилляторов); *d* — возбуждение «волнового пакета».

Теперь мы хотим проанализировать действие на данные осцилляторы электромагнитного поля световой волны. Поскольку каждый осциллятор заряжен, электрическое поле световой волны выводит осциллятор из равновесного положения и, тем самым, поляризует его, т. е. индуцирует в нем дипольный момент. Электромагнитное поле световой волны полагается слишком слабым, чтобы происходили процессы ионизации. Индуцированный полем дипольный момент осциллирует синхронно с полем.

Будем считать, что плоская электромагнитная волна, линейно поляризованная вдоль направления x, проходит сквозь среду в направлении z:

$$\vec{E} = (E_0, 0, 0)e^{i(\mathbf{k}_Z z - \omega t)}. \qquad (6.1)$$

Запишем дифференциальное уравнение движения одиночного осциллятора в поле линейно поляризованной электромагнитной волны в виде:

$$m\ddot{x} + 2\gamma m\dot{x} + \omega_{0T}^2 mx = eE_0 e^{-i\omega t}. \qquad (6.2)$$

После включения внешней силы $eE_0e^{-i\omega t}$ в момент времени t_0, реакция системы описывается двумя слагаемыми соответствующего решения уравнения (6.1):

$$x(t) = x_0 e^{-i(\omega_0^2 - \gamma^2/2)^{1/2} t} e^{-t\gamma/2} + x_p e^{-i\omega t}. \qquad (6.3)$$

Первое слагаемое в правой части (6.3) характеризует затухающие колебания с собственной резонансной частотой ω_0. Это слагаемое исчезающе мало на временах $t \gg \gamma^{-1}$. Второе слагаемое описывает колебания осциллятора, индуцированные полем электромагнитной волны. Амплитуда смещения осциллятора относительно равновесного положения, x_d, описываются формулой:

$$x_d = \frac{e/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0. \qquad (6.4)$$

Осциллирующие смещения непосредственно определяют осцилляции дипольного момента, $p = -ex_d(\omega)$, и, соответствующую поляризуемость:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{ex_d}{E_0} = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \qquad (6.5)$$

6.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ

Зная поляризуемость и число осцилляторов в единице объема N, получим для плотности поляризации P_x (или результирующего макроскопического дипольного момента) модельной диэлектрической среды следующее выражение:

$$P_X = N\hat{\alpha}E_0 = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \cdot E_0. \qquad (6.6)$$

Теперь для величины электрического смещения (или электрической индукции) можно записать:

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0\left(1 + \frac{Ne^2/\varepsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}\right) \cdot \vec{E}, \qquad (6.7)$$

где $\varepsilon_0 = 1/4\pi$ — диэлектрическая проницаемость вакуума. Величина в скобках и есть искомая диэлектрическая функция:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2/\varepsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \qquad (6.8)$$

а величина $\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - 1$ называется восприимчивостью.

До настоящего момента мы молчаливо предполагали, что величина электрического поля $\vec{E}$ электромагнитной волны, распространяющейся в среде, равна локальному электрическому полю $\vec{E}_{loc}$, непосредственно действующему на осциллятор. Это будет справедливо только в достаточно разреженной среде, например в газах. В кристаллической среде ситуация в общем случае заведомо иная. Дело в том, что электромагнитная волна поляризует не только рассматриваемый осциллятор, но и окружающие его диполи. Поляризованные диполи окружения, естественно, влияют на величину локального электрического поля (экранируют его), а именно оно, в конечном итоге, и воздействует на интересующий нас диполь. Отсюда возникают поправки на величину локального электрического поля, известные в курсах электродинамики, как поправки Лоренца. Так, в случае сферической полости в диэлектрической среде, величина локального электрического поля в центре полости оказывается равной:

$$E_{loc} = E + 4/3\pi P. \qquad (6.9)$$

Поэтому, на самом деле, на осциллятор Лоренца в диэлектрической среде будет действовать локальное поле, определяемое формулой (6.9). В результате для диэлектрической функции с учетом поправки Лоренца вместо формулы (6.8) получим хорошо известное выражение Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \chi(\omega) = \frac{Ne^2/3m\varepsilon_0}{{\omega_0}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \qquad (6.10)$$

Нетрудно увидеть, что выражение (6.10) можно переписать в форме (6.8), если воспользоваться «смягченной» частотой ω_0, которая определяется выражением:

$$\omega_0^2 = \omega_0'^2 - \frac{Ne^2}{3m\varepsilon_0} = \omega_0'^2 - f'/3, \qquad (6.11)$$

где $f' \equiv Ne^2/m\varepsilon_0$. О физическом смысле f' речь пойдет несколько позже. Итак, в эксперименте всегда измеряется «смягченная» частота ω_0. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться выражением для диэлектрической функции (6.8), отдавая себе отчет в том, что в это выражение входит величина резонансной частоты ω_0, определяемая формулой (6.11), а не ω_0'.

Квантово механическое рассмотрение диэлектрической функции приводит к тому же результату с тем отличием, что величина $f' \equiv (Ne^2/m\varepsilon_0)$ оказывается пропорциональной квадрату дипольного матричного элемента перехода между основным и возбужденным состоянием рассматриваемой системы:

$$f' \approx |\langle f|\mathrm{H}_{\mathrm{dipole}}|i\rangle|^2. \qquad (6.12)$$

В результате для диэлектрической функции получаем:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{f'}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \qquad (6.13)$$

С целью сделать модель более приближающейся к реальности, предположим, что в единичном объеме есть несколько осцилляторов. Тогда получим:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j'}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \qquad (6.14)$$

На частотах $\omega < \omega_{0j}$ резонансные члены обеспечивают постоянный вклад в диэлектрическую проницаемость, которая получила название высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞:

$$\varepsilon_\infty \cong 1 + \sum_j \frac{f_j'}{\omega_{0j}^2}. \qquad (6.15)$$

Высокочастотная диэлектрическая проницаемость определяет показатель преломления полупроводника $n = \sqrt{\varepsilon_\infty}$.

Если находиться спектрально в области уединенного резонанса j', так что другие резонансы $j \neq j'$ далеко удалены, то в этом случае можно записать:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\dfrac{f_j'}{\varepsilon_\infty}}{\omega_{0j'}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\gamma'}} \right). \qquad (6.16)$$

Диэлектрическая функция, согласно выражению (6.8), есть величина комплексная. Ее вещественная часть имеет вид:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{(4\pi e^2/m)N(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}, \qquad (6.17)$$

а мнимая часть равна:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(4\pi e^2/m)N(2\gamma\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}. \qquad (6.18)$$

В выражениях (6.17) и (6.18) величина

$$\omega_P = \sqrt{(4\pi e^2/m)N}$$

называется плазменной частотой. В том, что это действительно частота продольных плазменных колебаний свободных электронов с концентрацией N убедиться нетрудно. Действительно, в случае свободных электронов $\omega_0 \to 0$, предположим, что и $\gamma = 0$. Этому соответствуют продольные плазменные колебания с частотой ω_P, так как в случае продольных колебаний диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega_P) = 0$.

На рисунке 6.2 продемонстрировано качественное поведение вещественной, $\varepsilon_1(\omega)$, и мнимой, $\varepsilon_2(\omega)$, частей диэлектрической функции в окрестности резонансной частоты ω_0' одиночного гармонического осциллятора для различных значений константы затухания γ. При $\gamma \to 0$ $\varepsilon_1(\omega)$ в окрестности ω_0' демонстрирует сингулярное (разрывное) поведение, а $\varepsilon_2(\omega)$ на резонансной частоте имеет вид δ-функции. При возрастании затухания γ вещественная часть $\varepsilon_1(\omega)$ в области аномальной дисперсии всегда имеет конечные значения, а мнимая часть $\varepsilon_2(\omega)$ уширяется в полосу конечной ширины с контуром лорецевского типа.

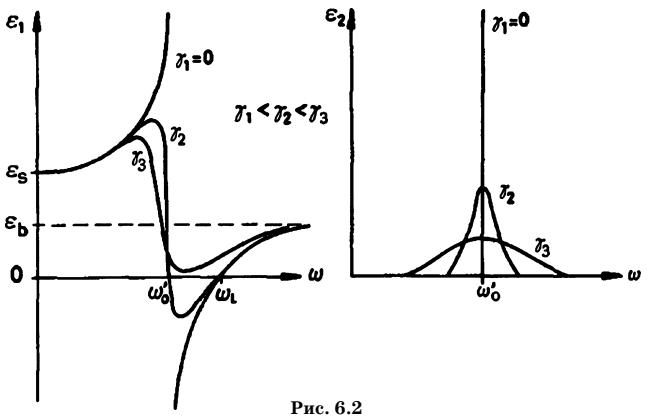

Рис. 6.2
Схематическое представление спектральных зависимостей вещественной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ частей диэлектрической функции в окрестности резонансной частоты ω_0' ансамбля одиночных осцилляторов Лоренца (область аномальной дисперсии) при различных значениях константы затухания γ

Комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ связана с комплексным показателем преломления $N_{\text{пр}} = n(\omega) + i\kappa(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = N_{\text{пр}}^2, \tag{6.19}$$

где $n(\omega)$ — вещественный показатель преломления, определяющий рефракцию в среде; $\kappa(\omega)$ — коэффициент экстинкции, ответственный за диссипацию в среде резонансного электромагнитного излучения. Видно, что

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= n^2(\omega) - \kappa^2(\omega); \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)\cdot\kappa(\omega). \end{aligned} \tag{6.20}$$

Зная $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ нетрудно отыскать дисперсии вещественного показателя преломления и коэффициента экстинкции и наоборот.

На рисунке 6.3 представленно качественное поведение спектров вещественной и мнимой частей комплексного показателя преломления для ансамбля одиночных осцилляторов Лоренца в окрестности резонансной частоты ω_0' при различных коэффициентах затухания.

Из рисунка 6.3 следует, что в области аномальной дисперсии между резонансной поперечной ω_0' и продольной ω_1 частотами вещественный показатель преломления близок к нулю. Именно в этой области отражательная способность диэлектрической среды максимальна. В то же время резонансная полоса экстинкции асимметрична и имеет конечную ширину при нулевом затухании.

Когда частота ω близко подходит к резонансной частоте ω_0', выражение (6.13) можно записать в более удобной, но приближенной форме:

$$\omega\varepsilon_2(\omega) \cong \left(\omega_P^2/4\right)\frac{2\gamma}{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2}. \tag{6.21}$$

В пределе $\gamma \to 0$ лоренцевская форма (6.16) преобразуется в δ-функцию, а именно

$$\lim_{\gamma\to 0}\frac{2\gamma}{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2} = 2\pi\delta(\omega_0-\omega). \tag{6.22}$$

Вышеизложенную модель можно распространить на случай многих осцилляторов с различными частотами ω_j. Если принять, что каждый осциллятор с частотой ω_j взаимодействует с электромагнитным полем E с силой осциллятора f_j в расчете на единичный объем, то для диэлектрической функции получим следующее выражение:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi e^2/m\sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2-\omega^2)-2i\gamma^j\omega}. \tag{6.23}$$

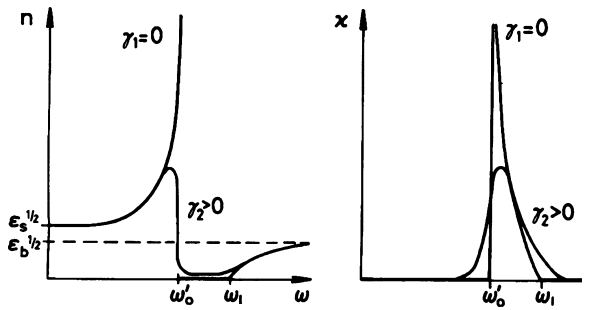

Рис. 6.3
Схематическое представление спектра вещественной $n(\omega)$ и мнимой $\kappa(\omega)$ частей комплексного показателя преломления вблизи резонансной частоты ω_0' ансамбля одиночных осцилляторов Лоренца (область аномальной дисперсии) при различных коэффициентах затухания γ

В случае полупроводников, выше порога собственного поглощения, резонансные частоты ω_j близки, а γ_j достаточно малы, поэтому можно использовать δ-функционное описание (формула (6.22)) для лоренцевского контура линии. В таком приближении для мнимой части диэлектрической функции в области межзонных переходов получим:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{2}\left(\frac{4\pi e^2}{m}\right)\int f(\varpi)\delta(\omega - \varpi)d\varpi, \qquad (6.24)$$

где $f(\varpi)$ — сила осциллятора в расчете на единичный частотный интервал.

Изложенная теоретическая модель легко адаптируется к различным ситуациям, представляющим интерес. Заметим, что связь с электронной структурой полупроводников устанавливается при использовании данной модели с помощью микроскопических расчетов всех резонансных частот ω_j и соответствующих сил осцилляторов f_j.

Глава 7. ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

7.1. ФОНОНЫ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ПРОСТЫХ ГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ. РЕШЕТОЧНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ

В гетерополярных полупроводниках, содержащих более одного атома в примитивной кристаллической ячейке, оптические фононы могут взаимодействовать с электромагнитным излучением. Такие фононы являются типичным примером квантовых заряженных простых гармонических осцилляторов (ПГО), откликающихся на поле плоской волны излучения:

$$E(r,t) = E_0 \exp i(qr - \omega t). \qquad (7.1)$$

Уравнение движения для фононного гармонического осциллятора с зарядом Q, массой M, собственной частотой поперечных колебаний ω_{0T} и амплитудой смещения u под действием поля волны (7.1) в отсутствии затухания γ запишем в следующем виде:

$$M\ddot{u} + M\omega_{0T}^2 u = QE. \qquad (7.2)$$

Равновесные решения (7.2) будем искать в форме:

$$u = u_0 \exp[i(qr - \omega t)]. \qquad (7.3)$$

Для смещения u получим:

$$u = \frac{QE}{M(\omega_{0T}^2 - \omega^2)}. \qquad (7.4)$$

Фононные осцилляторы под действием поля электромагнитной волны создают в среде макроскопическую поляризацию P (макроскопический дипольный момент), колеблющийся с частотой поля ω:

$$P = NQu, \qquad (7.5)$$

где N — плотность фононных осцилляторов. При наличии поля и индуцированной полем поляризации P электрическое смещение, или индукция, D выражается (в системе СГС) следующим образом:

$$D = E + 4\pi P = \varepsilon E; \quad D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E. \qquad (7.6)$$

где ε — диэлектрическая функция изотропной среды; $\varepsilon_0 = 1/4\pi$ — диэлектрическая проницаемость вакуума. После подстановки (7.4) и (7.5) в формулу (7.6) для диэлектрической функции получим:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi NQ^2}{M(\omega_{0T}^2 - \omega^2)} = 1 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M(\omega_{0T}^2 - \omega^2)}. \qquad (7.7)$$

В случае нескольких фононных осцилляторов с разными резонансными частотами уравнение (7.7) имеет более общий вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_i \frac{4\pi N_i Q^2}{M(\omega_{iT}^2 - \omega^2)}. \qquad (7.8)$$

Формулы (7.7) и (7.8) не учитывают, помимо пренебрежения на данном этапе рассмотрения затуханием γ, еще одно существенное обстоятельство. Дело в том, что в рассматриваемом случае фононные осцилляторы находятся не в разреженной, а в плотной кристаллической среде, поэтому в результирующую диэлектрическую функцию $\varepsilon(\omega)$ привносят свой вклад валентные электроны полупроводника. Рассмотрим область частот ω существенно меньших, чем ширина запрещенной зоны полупроводника ($E_g/\hbar$), но гораздо бóльших фононных частот ω_T, т. е. $\omega_T \ll \omega \ll (E_g/\hbar)$. Фононные осцилляторы в этой спектральной области не могут отслеживать столь высокочастотное электромагнитное поле (с частотой порядка $E_g/\hbar$), по сравнению с их собственными колебаниями, и поэтому они не вносят вклад в полную диэлектрическую функцию. Вклад в этой области частот от валентных электронов, напротив, существенный, и получил название высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞, которая, как правило, определяет вещественный показатель преломления

полупроводника на оптических частотах ниже границы (края) фундаментального поглощения, $n = \varepsilon_\infty^{1/2}$. Таким образом, во всем диапазоне частот для диэлектрической функции получаем:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi NQ^2}{M(\omega_{0T}^2 - \omega^2)} = \varepsilon_\infty + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M(\omega_{0T}^2 - \omega^2)}. \qquad (7.9)$$

В рассматриваемом случае собственного и изотропного объемного полупроводника нет сторонних избыточных зарядов. Поэтому в такой системе электрическая индукция удовлетворяет теореме Гаусса:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \qquad (7.10)$$

откуда проистекает следующее важное условие, которое накладывается на диэлектрическую проницаемость и взаимные направления волнового вектора и электрического вектора электромагнитной волны:

$$\varepsilon \cdot (\mathbf{q} \cdot \mathbf{E_0}) = 0. \qquad (7.11)$$

Условие (7.11) выполняется в двух независимых случаях: либо $\varepsilon = 0$ при $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{E_0}) \neq 0$, либо $\varepsilon \neq 0$, при $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{E_0}) = 0$. Рассмотрим эти случаи раздельно.

Случай 1 (поперечное поле излучения). Итак, рассмотрим условие, когда $\varepsilon \neq 0$, а $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{E_0}) = 0$. Это означает, что напряженность электрического поля поперечна направлению волнового вектора. Именно для поперечных полей отклик гармонического осциллятора описывается диэлектрической функцией вида (7.9). Видно, что ε расходится, когда $\omega \to \omega_T$ (в отсутствии затухания!), Поэтому несомненно, что ω_T является *резонансной поперечной частотой*.

Случай 2 (ситуация продольного поля). В этом случае $\varepsilon = 0$ и $\mathbf{E_0} \| \mathbf{q}$, отсюда следует, что продольные колебания фононных осцилляторов могут появляться только при равенстве нулю диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega_L)$. Таким образом, продольную частоту ω_L можно определить из условия $\varepsilon(\omega_L) = 0$. Решая в этих условиях уравнение (7.9) получаем:

$$\omega_L^2 = \omega_{0T}^2 + \frac{4\pi NQ^2}{M\varepsilon_\infty} = \omega_{0T}^2 + \frac{NQ^2}{M\varepsilon_0\varepsilon_\infty}. \qquad (7.12)$$

Согласно уравнению (7.12) квадрат продольной частоты больше квадрата резонансной частоты поперечных колебаний на величину $\left(\frac{NQ^2}{M\varepsilon_0\varepsilon_\infty}\right)$. Напомним, что в случае свободных носителей заряда с плотностью N эта величина является квадратом частоты продольных плазменных колебаний коллектива носителей, так как

$$\omega_P^2 = \frac{NQ^2}{M\varepsilon_0\varepsilon_\infty}.$$

На примере простого фононного осциллятора разность квадратов продольной и поперечной частот в области резонанса известна в литературе как *продольно-поперечное расщепление*:

$$\omega_L^2 - \omega_{0T}^2 = \frac{NQ^2}{M\varepsilon_0\varepsilon_\infty}. \qquad (7.12a)$$

По величине продольно-поперечного расщепления можно судить о вероятности оптического перехода, его силе осциллятора, и, в конечном итоге, об интенсивности поглощения. Далее, из уравнений (7.6) следует, что на продольной частоте возникающее продольное электрическое поле, E_L, равно в системе СИ:

$$E_L = -(1/\varepsilon_0\varepsilon_\infty)P = -(1/\varepsilon_0\varepsilon_\infty)NQu. \qquad (7.13)$$

Прежде всего, это означает, что продольное электрическое поле возникает без внешних зарядов. В рассматриваемом случае макроскопическое поле E_L появляется в результате когерентного сложения микроскопических продольных полей, проистекающих от каждого осциллятора. Видно также, что макроскопическое продольное поле направлено противоположно поляризации **P** и направлению смещения **u**, т. е. направление $\mathbf{E_L}$ совпадает с направлением возвращающей силы, действующей на осциллятор. Именно поэтому частота продольных колебаний больше частоты поперечных колебаний. В равновесных условиях, т. е. в отсутствии LO-фононов, макроскопическое продольное поле (7.13) отсутствует. Макроскопическая поляризация и стационарное смещение u в отсутствии внешнего поля существует только в сегнетоэлектриках (!).

Микроскопические параметры простого гармонического осциллятора — заряд Q и масса M, являются, по существу, не измеряемыми (в каком-то смысле фиктивными) величинами. С другой стороны, величины ω_T, ω_L и ε_∞ можно определить непосредственно из эксперимента. Если ввести еще *низкочастотную*, или *статическую диэлектрическую*, *проницаемость* $\varepsilon_0 = \varepsilon(\omega = 0)$, то диэлектрическую функцию можно выразить через экспериментально измеряемые величины:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty\left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega^2 - \omega^2}\right) = \varepsilon_\infty\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}, \qquad (7.14)$$

или

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)}. \qquad (7.15)$$

Отсюда сразу же можно получить хорошо известное, очень важное и часто используемое соотношение Лиддейна — Сакса — Теллера (ЛСТ):

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}. \qquad (7.16)$$

Это соотношение указывает, что диэлектрическая проницаемость на частотах, близких к нулевым, всегда больше проницаемости на частотах, много бóльших резонансной частоты.

7.2. ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА С УЧАСТИЕМ ФОНОНОВ

Чтобы установить спектральное поведение оптических констант в области фононных резонансов, следует обязательно учесть постоянную затухания γ в соответствующем уравнении движения для ТО-фонона. В этом случае уравнение движения (7.2) приобретает вид:

$$M\ddot{u} + \gamma M\dot{u} + M\omega_{0T}^2 u = QE. \qquad (7.17)$$

Диэлектрическая функция в этом случае является комплексной величиной и равна:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi NQ^2}{M(\omega_{0T}^2 - \omega^2 - i(\omega\gamma))} = \varepsilon_\infty + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M(\omega_{0T}^2 - \omega^2 - i(\omega\gamma))}. \quad (7.18)$$

Если теперь $\varepsilon(\omega)$ выразить через высокочастотную — ε_∞ и статическую — $\varepsilon(0)$ диэлектрические проницаемости, то для диэлектрической функции с учетом затухания фононов и ее вещественной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ частей получим следующие выражения, соответственно:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\left[1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)\right] - i\left(\frac{\omega\gamma}{\omega_T^2}\right)}; \quad (7.19)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\cdot\left(1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)\right)}{\left(1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)\right)^2 + \left(\frac{\gamma\omega}{\omega_T^2}\right)^2}; \quad (7.20)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\cdot\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_T^2}\right)}{\left(1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)\right)^2 + \left(\frac{\gamma\omega}{\omega_T^2}\right)^2}. \quad (7.21)$$

В качестве иллюстрации на рисунке 7.1*а* представлены спектры вещественной $\varepsilon_1 = (n^2 - \kappa^2)$ и мнимой $\varepsilon_2 = 2n\kappa$ диэлектрической функции, а на рисунке 7.1*б* спектры отражения, вычисленные с помощью формул (7.19)–(7.21) в области фононного резонанса для нескольких значений параметра затухания (γ/ω). Стрелками на рисунке указаны позиции TO- и LO-фононов.

Напомним, что при нормальном падении на границу раздела воздух — среда коэффициент отражения R с помощью оптических констант n и κ описывается следующим выражением:

$$R = \left|\frac{n - i\kappa - 1}{n - i\kappa + 1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 - \kappa^2}. \quad (7.22)$$

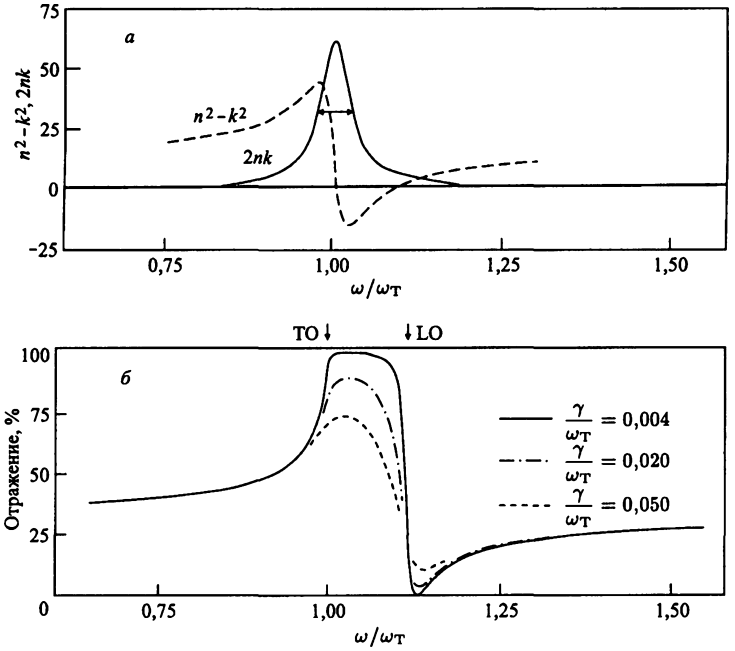

Рис. 7.1
а — вещественная и мнимая части диэлектрической функции гармонических осцилляторов для величины относительного затухания $\gamma/\omega_T = 0{,}05$; *б* — коэффициенты отражения, вычисленные для значений $\varepsilon_\infty = 12$ и $\varepsilon_0 = 15$ при различных коэффициентах затухания. Стрелками указаны частоты TO- и LO-фононов [1].

Глубокий минимум на рисунке 7.1*б* в спектре отражения соответствует $\varepsilon_1 = 1$. Даже при конечном затухании отражение между TO- и LO-фононами очень велико. Это означает, что в области продольно-поперечного расщепления падающее на полупроводник излучение в основном отражается, и только малая его доля проникает в образец. Отражательная способность максимальна на частоте TO-фонона и в отсутствии затухания равна 100%. Эта частота известна в литературе как частота остаточных лучей.

На рисунке 7.2 представлены экспериментально измеренные спектры фононного отражения для нескольких полупроводников III–V и II–VI со структурой цинковой

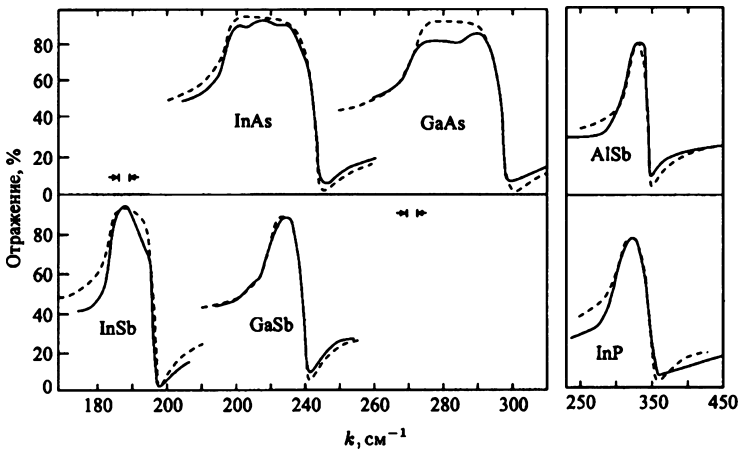

Рис. 7.2
Сравнение экспериментально измеренных спектров фононного отражения для ряда полупроводниковых соединений III–V со структурой цинковой обманки (сплошные кривые) с рассчитанными спектрами (штриховые кривые) по формулам, приведенным в тексте:

собственные частоты и коэффициенты затухания TO- и LO-фононов определялись с помощью подгонки [1].

Таблица 7.1

Полупроводник	T, К	ω_T, см$^{-1}$	ω_L, см$^{-1}$	γ/ω_T
InAs	4,2	218,9	243,3	< 0,01
GaSb	4,2	230,5	240,3	< 0,01
GaAs	4,2	273,3	297,3	< 0,01
GaP	300	366,3	401,9	0,003
GaN	300	555	740	—
CdTe	1,2	145	170	—
ZnSe	80	211	257	0,01

обманки. Измеренные спектры удается достаточно хорошо аппроксимировать с помощью выражения (7.19) для диэлектрической функции, используя для этого только два подгоночных параметра — резонансную частоту поперечных колебаний и константу затухания. Частоты TO- и LO- фононов и отношение постоянной затухания к частоте поперечного фонона, определенные из спектров отражения и рамановских спектров для нескольких полупроводниковых материалов III–V и II–VI со структурой цинковой обманки [1, 2] приведены в таблице 7.1. Полезно заметить, что частоты и затухание фононов можно также определить из независимых экспериментов по неупругому рассеянию света с участием фононов (или, как иногда пишут в литературе, с помощью рамановского рассеяния света).

7.3. МНОГОФОНОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

В атомных ковалентных полупроводниках, в частности Ge и Si, отсутствует однофононное поглощение оптическими фононами, так как такие фононы в Ge и Si не являются оптически активными. И тем не менее, в таких полупроводниках наблюдается поглощение света, связанное с фононами. Экспериментально измеренные спектры инфракрасного поглощения фононов в Ge и Si, измеренные Коллинсом и Фэном [3] показаны на рисунке 7.3, а инфракрасные спектры поглощения фононов

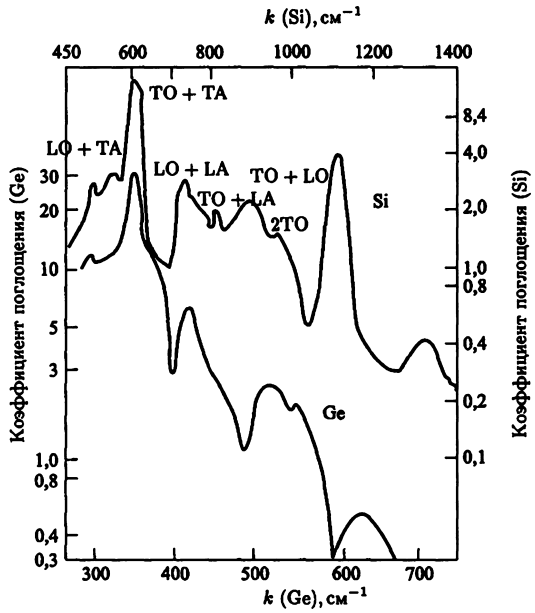

Рис. 7.3
Многофононное поглощение в Ge и Si, измеренное Коллинсом и Фэном [3]

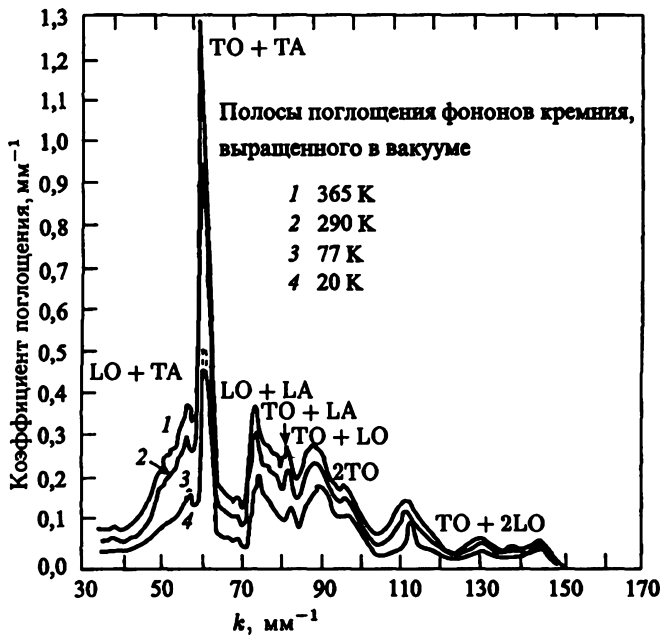

Рис. 7.4
Многофононное поглощение в Si, измеренное в области низких частот в работе [4]

Si, измеренные при различных температурах Джонсоном [4], представлены на рисунке 7.4. Механизм инфракрасного фононного поглощения атомным ковалентным полупроводником был предложен и детально описан Лэксом и Бурштейном [5]. Суть механизма состоит в следующем. В среде поляризация P является функцией смещения u ТО-фонона. Если раскладывать поляризацию P по степеням смещений u, то в полупроводниках со структурой цинковой обманки можно установить, что отличное от нуля слагаемое самого низкого порядка в разложении пропорционально u, как это было использовано ранее в формуле (7.5). В полупроводниках со структурой алмаза это слагаемое равно нулю вследствие правил отбора по четности. В таких атомных полупроводниках оптические фононы по симметрии четные, поэтому они не могут создавать нечетный вектор поляризации. В этой связи приходится включать

в рассмотрение члены разложения более высокого порядка. Отличные от нуля слагаемые второго порядка по смещениям фононов и приводят к инфракрасному фононному поглощения в кристаллах германия и кремния.

Лэкс и Бурстейн в своей работе [5] предлагают рассматривать эти слагаемые в разложении как суммарный эффект двух решеточных колебаний. Первое колебание нарушает инверсионную симметрию и приводит к появлению разнесенных зарядов противоположного знака на двух атомах примитивной ячейки, тогда как второе колебание приводит к осцилляциям относительного расстояния между этими зарядами и, тем самым, к осцилляциям порожденного электрического дипольного момента, который и взаимодействует с электромагнитной волной. Теория групп дает точный ответ на вопрос, какие комбинации двух колебательных мод вносят вклад в электрический дипольный момент. Многие парные комбинации включают оптические и акустические фононные моды на краю зоны Бриллюэна [6].

Если в решеточном поглощении принимают участие две фононные моды, то законы сохранения волнового вектора и энергии в этом случае выглядят следующим образом:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_0 \cong 0; \qquad (7.23)$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega, \qquad (7.24)$$

где $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ — волновые векторы фононов; $\mathbf{q}_0$ — волновой вектор фотона; ω_1 и ω_2 — частоты фононов; ω — частота фотона. Итак, при двухфононном поглощении нас интересуют пары состояний, удовлетворяющих условию (7.23)–(7.24). Учитывая, что плотность состояний в $\mathbf{q}$-пространстве возрастает с увеличением $\mathbf{q}$ (прежде всего это относится к акустическим фононам), вероятность двухфононного поглощения становится больше для фононов, которые появляются вблизи границ зоны Бриллюэна. Кроме того, каждая ветвь фононного спектра имеет на границе зоны критическую точку, в которой выполняется условие $\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q}) = 0$. Это означает, что существует некоторая область значений $\mathbf{q}$, в пределах которой энергия фонона

практически постоянна. Таким образом, качественное рассмотрение двухфононного поглощения показывает, что в этом процессе, прежде всего, участвуют фононы с волновыми векторами у границ зоны Бриллюэна. Суммы энергий этих фононов образуют подходящие пары и соответствуют пикам двухфононного поглощения, наблюдаемых экспериментально. Таким образом, в отличие от однофононных процессов поглощения, в рассматриваемом механизме волновые вектора фононов не ограничены центром бриллюэновской зоны, поэтому спектры двухфононного поглощения могут быть широкими полосами, которые определяются двухфононной плотностью состояний. На рисунках 7.3–7.4 приведены спектры двухфононного поглощения, измеренные в Ge и Si, структуру которых можно пытаться идентифицировать с помощью критических точек в фононной плотности состояний. В таблице 7.2 представлена идентификация пиков в спектрах инфракрасного фононного поглощения Si, основанная на предположении, что эти пики соответствуют суммам и разностям фононных частот, относящимся к фононным ветвям TA, LA, TO и LO: $\omega_{TA} = 127{,}4$ см$^{-1}$, $\omega_{LA} = 333{,}9$ см$^{-1}$, $\omega_{TO} = 482{,}3$ см$^{-1}$, $\omega_{LO} = 413{,}8$ см$^{-1}$. В дальнейшем в работе [7] была установлена корреляция этих многофонон-

Таблица 7.2

Частоты пиков в многофононных спектрах поглощения кремния и их идентификация с помощью четырех фононов, относящихся к краям зон Бриллюэна [8]

Частота наблюдаемого пика, см$^{-1}$	Идентификация	Частота расчетного пика, см$^{-1}$
371,8	TO – TA	354,9
566,2	LO + TA	541,2
609,8	TO + TA	607,9
739,7	LO + LA	747,7
818,7	TO + LA	816,2
896,1	TO + LO	896,1
963,9	2TO	964,6
1301,9	TO + 2LO	1309,9

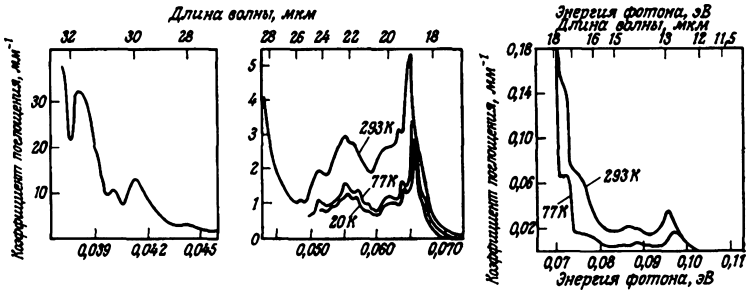

Рис. 7.5
Спектр фононного инфракрасного поглощения GaAs, измеренный в интервале энергий (0,038–0,11) эв при различных температурах [8]

ных пиков поглощения в Si с критическими точками в фононной плотности состояний, а именно с точками L, X, W и Σ зоны Бриллюэна. Такие многофононные пики поглощения наблюдались также и в полупроводниковых соединениях со структурой цинковой обманки. Подтверждением является спектр поглощения GaAs, измеренный при различных температурах (рис. 7.5). Видно, что коэффициент поглощения существенно зависит от температуры; в него дают вклад процессы, в которых одновременно участвуют два, три и даже четыре фонона.

Наконец, отметим, что помимо механизма многофононного поглощения Лэкса-Бурстейна есть еще дополнительный механизм, рассмотренный Спитцером [8]. Смысл этого механизма состоит в том, что благодаря разрешенному однофононному процессу в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки фотоны могут виртуально возбуждать TO-фононы непосредственно в центре зоны. Затем такой виртуальный TO-фонон распадается на два фонона благодаря ангармоническому взаимодействию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hass, M.* Optical effects associated with the dynamics of the crystal lattice // Optical Properties of III–V Compounds ; Semiconductors and Semimetals. — N.Y. : Academic, 1967. — Vol. 103. — P. 3–16.
2. *Fuchs, H. D.* Anharmonic decay time, isotopic scattering time, and inhomogeneous line broadening of optical phonons in ^{70}Ge,

^{76}Ge and natural Ge crystals / H. D. Fuchs, C. H. Grein, R. I. Devlin, J. Kuhl, M. Cardona // Phys. Rev. — 1991. — B. 44. — P. 8633–8642.
3. *Collins*, *R. J.* Infrared Lattice Absorption Bands in Germanium, Silicon, and Diamond / R. J. Collins, H. Y. Fan // Phys.Rev. — 1954. — Vol. 93. — 674 p.
4. *Johnson*, *F. A.* Lattice absorption bands in silicon // Proc. Phys. Soc. — London, 1959. — Vol. 73, 265.
5. *Lax*, *M.* Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals / M. Lax, E. Burstein // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 97. — 39 p.
6. *Birman*, *J. L.* Space Group Selection Rules : Diamond and Zinc Blende // Phys. Rev. — 1962. — Vol. 127. — 1093 p.
7. *Bilz*, *H.* Lattice vibrations and infared absorption of germanium, silicon and diamond / H. Bilz, R. Geik, K. F. Renk ; edited by R. F. Wallis // Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics. — Oxford : Pergamon, 1963. — p. 355–368.
8. *Spitzer*, *W. G.* Multiphonon lattice absorption // Optical Properties of III–V Compounds ; Semiconductors and Semimetals. — N. Y. :Academic, 1967. — Vol. 3. — p. 17.

Глава 8. ФОНОННЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ

В данном разделе нас будет интересовать явление, которое сопровождает распространение электромагнитной волны в кристалле с учетом кристаллических колебаний. Если бы атомные остовы (ионы) оставались неподвижными, то роль кристалла сводилась бы к тому, что в нем содержатся еще и связанные электроны, которые ответственны за возникновение в среде диэлектрической проницаемости ε_∞. Это сводится к уменьшению скорости света в кристалле от ее значения в вакууме, c, до значения $c/\varepsilon_\infty^{1/2}$. Однако, поскольку ионы тоже могут смещаться под действием поля электромагнитной волны, возникает сильное взаимодействие между светом и колебаниями решетки. Это взаимодействие приводит к новым коллективным возбуждениям, получившим название поляритонов, в рассматриваемом случае — фононных поляритонов, которые являются суперпозицией поляризационных колебаний среды с электромагнитными световыми колебаниями.

Для полного описания взаимодействия между электромагнитными волнами и кристаллической диэлектрической средой нужно воспользоваться уравнениями Максвелла:

$$\mathrm{div}\mathbf{D} = 0; \qquad (8.1)$$

$$\mathrm{div}\mathbf{B} = 0; \qquad (8.2)$$

$$\mathrm{rot}\mathbf{H} = (1/c)(\delta\mathbf{D}/\delta t); \qquad (8.3)$$

$$\mathrm{rot}\mathbf{E} = (-1/c)(\delta\mathbf{B}/\delta t). \qquad (8.4)$$

Мы рассматриваем только немагнитные полупроводники, поэтому будем пользоваться приближением $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ (в системе СИ $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$, где μ_0 — магнитная восприимчивость вакуума). Хорошо известно, что с помощью уравнений (8.1–8.4) и с помощью материального уравнения, связывающего $\mathbf{E}$ и $\mathbf{D}$, можно прийти к волновому уравнению для среды с однородной и не зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью ε:

$$\nabla^2\mathbf{E} = \frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}. \tag{8.5}$$

В обратном пространстве волновых векторов $\mathbf{k}$, или в представлении плоских волн с определенными волновыми векторами и частотами, это уравнение приобретает вид:

$$\mathbf{k}^2\mathbf{E} = \frac{\varepsilon}{c^2}\omega^2\mathbf{E}. \tag{8.6}$$

В рассматриваемом случае фононов, как простых гармонических осцилляторов, надо принять во внимание зависимость диэлектрической проницаемости от частоты ω и волнового вектора $\mathbf{k}$. Тогда получаем следующее дисперсионное уравнение:

$$k^2\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega) = \frac{\varepsilon(\mathbf{k},\omega)}{c^2}\omega^2\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega). \tag{8.7}$$

В данной конкретной задаче зависимость диэлектрической проницаемости от волнового вектора не является существенной (мы работает в длинноволновой, электродинамической области, когда световые волновые вектора $\mathbf{k}$ на несколько порядков меньше бриллюэновского волнового ветора $\mathbf{k}_B$, $\mathbf{k} \ll \mathbf{k}_B$). Поэтому можно положить $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(0, \omega) = \varepsilon(\omega)$ и получить соотношение:

$$c^2\mathbf{k}^2/\omega^2 = \varepsilon(\omega). \tag{8.8}$$

Совершенно очевидно, что выражение (8.8) является дисперсионным соотношением для поперечной электромагнитной волны внутри диэлектрической немагнитной среды с диэлектрической проницаемостью ε. Исключением является тривиальный случай $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$ при $\mathbf{k} = 0$, когда поперечные волны неотличимы от продольных. Если подставить в (8.8) выражение (7.15) для $\varepsilon(\omega)$, то получим:

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - \left(\dfrac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)}. \tag{8.9}$$

На рисунке 8.1 представлено схематическое изображение дисперсионных кривых в полярном полупроводнике, как в отсутствие взаимодействия между световой волной и оптическими колебаниями решетки, так и для смешанной световой волны с поляризационными колебаниями решетки — фононного поляритона, названного так в соответствии с терминологией Хапфилда.

Из рисунка следует, что при отсутствии фотон-фононного взаимодействия дисперсионная прямая для фотонов в полярном кристалле, имеющая наклон $(c\varepsilon_\infty^{-1/2})$, пересекает прямую дисперсии поперечных оптических фононов. Пересечение фотонной ветви с продольными фононами несущественно, поскольку поперечные электромагнитные волны с продольными колебаниями среды не взаимодействуют. Возникающее вырождение в точке пересечения фотонной и ТО-фононной ветвей снимается в результате фотон-фононного взаимодействия. Физическая первопричина кроется в том, что электромагнитные волны возбуждают ТО-фононы, а осциллирующие заряды атомных остовов кристалла излучают электромагнитные волны.

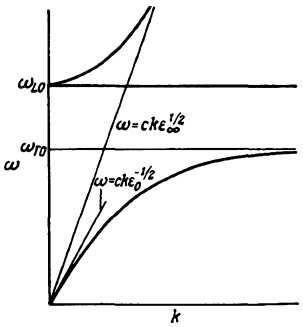

Рис. 8.1
Схематическое изображение фононных поляритонных мод:

тонкие прямые линии соответствуют предельным случаям, указанным в тексте. Взаимодействие между световыми и поперечными оптическими фононными модами приводит к дисперсионным поляритонным кривым, верхней и нижней, показанным на рисунке жирными линиями. Прямыми тонкими линиями с наклонами $\frac{\delta\omega}{\delta\mathbf{k}} = c\varepsilon_0^{-1/2}$ и с $c\varepsilon_\infty^{-1/2}$ изображены дисперсии фотонов в кристалле вдали от фононного резонанса, в низкочастотной и высокочастотной областях, соответственно, а также дисперсии LO- и TO-фононов в отсутствии взаимодействия со светом.

Эти две различные по характеру волны нельзя разделить. В результате взаимодействия (смешивания) частоты двух колебаний (мод) изменяются: одно из них увеличивается, а другое уменьшается. Иначе говоря, эти моды «расталкиваются», иногда это явление называют «антипересечением». На рисунке 8.1 качественно показаны зависимости решений уравнения (8.9) от волнового вектора. Если переписать (8.9) в виде квадратного уравнения относительно ω^2, то становится видно, что для каждого значения волнового вектора $\mathbf{k}$ существует два решения для ω^2. Иными словами, имеются две поляритонные ветви закона дисперсии (8.9) — нижняя и верхняя ветви фононных поляритонов (на рис. 8.1 показаны жирными линиями).

Полезно рассмотреть два предельных случая.

1. $c\mathbf{k} \gg \omega_{TO}$. В этом предельном случае частота света столь велика по сравнению с колебаниями решетки, что взаимодействие между этими типами волн по существу отсутствует. В этом пределе остаются «чисто световая» мода с частотой $c\mathbf{k}\varepsilon_\infty^{-1/2}$ и фононная мода ω_{TO}.

2. $c\mathbf{k} \ll \omega_{TO}$. При столь низких частотах закон дисперсии для верхней ветви можно получить, полагая просто $\mathbf{k} = 0$ и вычисляя корень уравнения $\varepsilon(\omega) = 0$. В этом случае получается частота продольного фонона ω_{LO}. Для нижней ветви находим закон дисперсии, полагая в правой части формулы (8.8) $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0$. В этом случае $\omega = c\mathbf{k}\varepsilon_0^{-1/2}$.

Полезно вспомнить, что отношения частот ω_{LO}/ω_{TO} следуют известному соотношению Лиддейна — Сакса — Теллера:

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}.$$

Итак, в двух перечисленных предельных случаях получаются уже известные колебательные моды решетки и электромагнитного поля. Но в промежуточной области решеточные и световая моды оказываются столь сильно связанными, что надо рассматривать их суперпозицию, которая получила название поляритона. Поляритоны могут возникать также и при взаимодействии световой волны с рядом других коллективных объемных и поверхностных колебаний, включая поверхностные плазменные

колебания. Наконец, обратим внимание на наличие на рисунке 8.1 запрещенной области частот. Эта область так называемого продольно-поперечного расщепления, $\omega_{LO}-\omega_{TO}$. Здесь происходит полное отражение света от поверхности кристалла, о чем шла речь в главе 7 «Фононы как простые гармонические осцилляторы».

Давайте теперь остановимся на экспериментальных исследованиях дисперсии фононных поляритонов с помощью метода неупругого рассеяния света. Экспериментальные результаты и сравнение с теорией для кристаллов GaP представлены на рисунке 8.2. Обычно волновой вектор фонона при неупругом рассеянии света слишком мал,

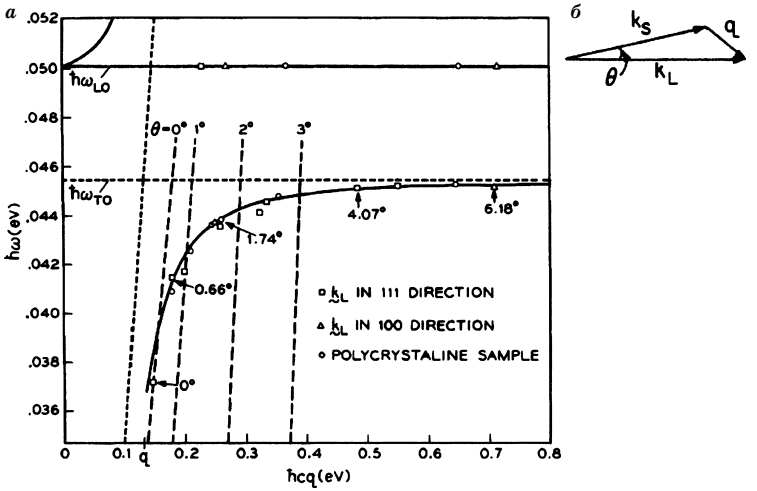

Рис.8.2
Сравнение теоретической дисперсии фононных поляритонов с экспериментальными значениями, измеренными с помощью неупругого рассеяния света (рамановского рассеяния) [1]

а — вдоль оси ординат отложена энергия фононного поляритона, измеряемая в рассеянии в эВ. Вдоль оси абсцисс отложена величина энергии, пропорциональная волновому вектору фононного поляритона q и также измеряемая в эВ. Квадраты соответствуют ориентации волнового вектора падающего фотона вдоль кристаллографического направления [111], треугольники — вдоль кристаллографического направления [100], кружки — поликристаллическому образцу. Числами около экспериментальных точек указаны углы рассеяния Θ, штриховыми линиями указаны изменения частоты рассеянного света в зависимости от волнового вектора $\mathbf{q}$ при разных значениях угла Θ, коротким пунктиром изображена дисперсия фотонов в кристалле; *б* — геометрия эксперимента: $\mathbf{k}_L$ и $\mathbf{k}_s$ — волновые вектора падающего и рассеянного фотонов; $\mathbf{q}$ — волновой вектор фононного поляритона.

чтобы с помощью полученных спектров было возможно построить дисперсионные кривые в пределах значительной части зоны Бриллюэна. И, тем не менее, рамановское рассеяние оказывается весьма эффективным методом для измерения дисперсии фононных поляритонов вблизи центра бриллюэновской зоны. Как следует из рисунка 8.1, поляритоны обладают существенной дисперсией именно в области световых волновых векторов, т. е. при $\mathbf{k} \leq 10^5$ см$^{-1}$, где метод неупругого рассеяния света весьма эффективен. На рисунке 8.2*а* и *б* сравниваются экспериментальные результаты, полученные при неупругом рассеянии света вперед из работы Генри и Хапфилда [1], с теоретически рассчитанной дисперсией фононных поляритонов по формуле (8.9). Геометрию эксперимента рассеяния вперед иллюстрирует рисунок 8.2*б*. Штриховыми кривыми, отмеченными различными значениями угла Θ, показаны изменения расчетной рамановской частоты от волнового числа поляритонов q для различных углов рассеяния Θ. Использованная конфигурация рассеяния позволяла в этих экспериментах наблюдать только нижнюю фонон-поляритонную ветвь. Согласие эксперимента с теоретическими представлениями выглядят достаточно хорошо и весьма убедительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Henry, C. H.* Raman Scattering by Polaritons / C. H. Henry, J. J. Hopfield // Phys. Rev. Lett. — 1965. — Vol. 15. — P. 964.

Глава 9. МЕЖЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В настоящем разделе ставится цель проанализировать, как взаимосвязаны между собой зонная энергетическая структура полупроводников и их оптические свойства. Поскольку данная тема весьма обширна, мы ограничимся здесь межзонными оптическими переходами на основе квантовой теории. Помимо этого будут обсуждены два очень поучительных примера: случаи прямых и непрямых оптических переходов. Явления внутризонного поглощения, в частности поглощение света свободными носителями в металле, или легированном полупроводнике, будут рассмотрены в отдельном разделе.

9.1. ОБЩИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ МЕЖЗОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Для решения задачи о межзонных оптических переходах используем полуклассический подход, а именно: электромагнитное поле будем рассматривать как классическое, а для электронов в кристалле используем их квантовое представление в виде блоховских волн. Такое рассмотрение не является строгим, в сравнении с полностью квантово-механическим подходом, при котором вводится квантование электромагнитного поля в виде фотонов. Тем не менее, такой подход привлекает своей простотой и прозрачностью. Наиболее существенно, что в рамках такого подхода получаемые результаты оказы-

ваются такими же, что и при строгом квантово-механическом рассмотрении.

Прежде всего, нам нужно найти гамильтониан, который описывает взаимодействие между внешним электромагнитным полем и электронами в полупроводнике. Запишем невозмущенный одноэлектронный гамильтониан в виде:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = p^2/2m + V(r), \tag{9.1}$$

где $V(r)$ — периодический решеточный потенциал. Для описания электромагнитного поля введем векторный, $\mathbf{A}(r)$, и скалярный, $\Phi(r)$, потенциалы, соответственно. Подчеркнем, что вследствие калибровочной инвариантности выбор этих потенциалов не является однозначным. Тем не менее, без потери общности, будем пользоваться калибровкой Кулона, согласно которой

$$\Phi = 0, \tag{9.2}$$

а из условия Лоренца и (9.2) следует

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \tag{9.3}$$

При таком выборе калибровки для магнитного и электрического полей получаем следующие выражения:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\delta \mathbf{A}}{\delta t} \text{ и } \mathbf{H} = \nabla \cdot \mathbf{A}, \tag{9.4}$$

где c — скорость света. Квантово-механический гамильтониан, описывающий движение заряда $-e$ во внешнем электромагнитном поле можно найти, заменив оператор импульса электрона $\boldsymbol{p}$ в (9.1) на $[\boldsymbol{p} + e/c \cdot \mathbf{A}]$. В результате получим:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m}[\boldsymbol{p} + (e/c \cdot \mathbf{A})]^2 + V(r). \tag{9.5}$$

Следует учесть, что оператор импульса $\boldsymbol{p}$ не коммутирует с $\mathbf{A}(r)$, однако благодаря выбранной калибровке это не привносит каких-либо сложностей. Будем также пренебрегать нелинейными эффектами, считая интенсивность электромагнитного поля достаточно слабой, и поэтому опустим слагаемое $\mathbf{A}^2$. Результирующий гамильтониан взаимодействия блоховского электрона с электромагнитным полем приобретает следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \left(\frac{e}{mc}\right)\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{p}. \tag{9.6}$$

Если сравнить это выражение с невозмущенным гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_0$, видно, что именно слагаемое $(e/mc)\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{p}$ описывает взаимодействие электромагнитного поля с блоховским электроном. Этот член получил название гамильтониана *электрон-излучательного* (или *электрон-фотонного*, если электромагнитное поле проквантовано) *взаимодействия*, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eR}}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eR}} = \left(\frac{e}{mc}\right)\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{p}. \tag{9.7}$$

В дальнейшем мы будем использовать этот гамильтониан как нестационарное гармоническое возмущение, стимулирующие оптические переходы как поглощательные, так и излучательные.

Существует и другая форма гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{eR}}$, которая часто встречается в литературе, а именно:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{eR}} = (-e)r \cdot \mathbf{E}. \tag{9.8}$$

В длинноволновом пределе, т. е. при малых волновых векторах световой волны (или фотона) $\mathbf{q}$, представления (9.7) и (9.8) эквивалентны и соответствуют дипольному приближению. Однако гамильтониан (9.7), по сравнению с (9.8), имеет более общий характер. В частности гамильтониан (9.7) учитывает при взаимодействии с электромагнитным полем действие на электрон силы Лоренца, что отсутствует в гамильтониане (9.8).

Если на электронную систему в кристалле действует электромагнитная волна заданной частоты ω, то векторный потенциал $\mathbf{A}(r, t)$ можно представить в виде:

$$\mathbf{A}(r, t) = \mathbf{e}_0\mathbf{A}_0\exp[\mathrm{i}(\mathbf{q} \cdot r - \omega t)] + \text{к.с.}, \tag{9.9}$$

где $\mathbf{e}_0$ — единичный вектор поляризации, параллельный вектору электрического поля электромагнитной волны; $\mathbf{q}$ — волновой вектор электромагнитной волны; к.с. —

означает комплексно сопряженное слагаемое первому члену в (9.9). Мы будем рассматривать только первое слагаемое в (9.9), ответственное за поглощательные переходы.

Согласно элементарной квантовой механике известно, что в первом приближении нестационарной теории возмущений вероятность перехода из начального состояния $|i\rangle$ с энергией E_i в конечное состояние $|f\rangle$ с энергией E_f под действием возмущения $H^*(e^{+i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})$, где H^* — не зависящая от времени часть возмущения дается выражением, известным как «золотое правило квантовой механики», или правило Ферми:

$$P_{i\to j} = \frac{2\pi}{\hbar}\langle |\, f|H^*|i\rangle\, |^2\ \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega). \qquad (9.10)$$

Возмущение $H^* \cdot e^{-i\omega t}$ вызывает переходы с поглощением кванта $\hbar\omega$, тогда как возмущение $H^* \cdot e^{i\omega t}$ приводит к испусканию кванта $\hbar\omega$. При изучении оптического возбуждения из основного состояния кристалла надо рассматривать в выражении (9.10) только слагаемое, отвечающее поглощению. Слагаемое в формуле (9.10), соответствующее испусканию света, вступает в роль при рассмотрении излучательных переходов, связанных с электронами, находящихся в возбужденном состоянии (явления люминесценции, излучательной рекомбинации и пр.).

Во втором приближении теории возмущений вероятность перехода записывается следующим образом:

$$P_{i\to j} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_{\beta}\frac{\langle f\,|\,H^*\,|\,\beta\rangle\langle\beta\,|\,H^*\,|\,i\rangle}{E_\beta - E_i \pm \hbar\omega}\right|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega \pm \hbar\omega). \quad (9.11)$$

Здесь символом $|\beta\rangle$ обозначены все промежуточные (виртуальные) состояния, и по этим состояниям ведется суммирование в формуле (9.11). Матричные элементы в (9.11) соответствуют следующей последовательности процессов: во-первых, система совершает переход из основного $|i\rangle$ в промежуточное $|\beta\rangle$ состояния и, во-вторых, из промежуточного в конечное $|f\rangle$. При переходе в промежуточное состояние энергия не сохраняется, сохранение энергии происходит между начальным и конечным состояниями.

Аналогичным образом можно записать вероятность перехода и в более высоких приближениях теории возмущений. Следует при этом иметь в виду, что под знаком δ-функции будет стоять выражение с числом поглощенных или испущенных квантов, равным порядку перехода.

Рассчитаем теперь вклад в оптические постоянные, происходящий в результате оптического перехода между одной парой зон — полностью заполненной валентной и пустой зоной проводимости. Представим блоховские волновые функции для электронов в зоне проводимости $|c\rangle$ и дырок в валентной зоне $|\upsilon\rangle$ в следующем виде:

$$|c = u_{c,\mathbf{k}_c}(r)\exp[i(\mathbf{k}_c r)]; \qquad (9.12)$$

$$|\upsilon = u_{\upsilon,\mathbf{k}_v}(r)\exp[i(\mathbf{k}_v r)]. \qquad (9.13)$$

Для вероятности поглощательного перехода в единицу времени между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости (см. рис. 9.1), под действием возмущения (9.7), запишем:

$$P_{\upsilon\mathbf{k}_v s_i \to c\mathbf{k}_c s_j} =$$

$$= \frac{2}{\hbar}\left(\frac{e\mathbf{A}_0}{mc}\right)^2 \delta_{s_i s_j}\,|\langle u_{c,\mathbf{k}_c}\,|\exp[i(\mathbf{q}r)]\mathbf{e}_0\,\boldsymbol{p}|\,u_{\upsilon,\mathbf{k}_v}\rangle|^2 \cdot \delta(E_c - E_\upsilon - \hbar\omega), \qquad (9.14)$$

где m — масса свободного электрона; c — скорость света в вакууме; $\mathbf{e}_0$ — единичный вектор поляризации, $\boldsymbol{p}$ — оператор импульса; s_i, s_j — спиновые индексы. Полученное выражение и составляет основу для вычисления оптических констант в области спектра, соответствующей межзонным оптическим переходам. Подчеркнем, что электрон-фотонный гамильтониан (9.7), или (9.8), не затрагивает спиновые степени свободы, сохраняя спиновую ориентацию электрона в результате рассматриваемого оптического перехода неизменной.

Остановимся на вычислении самого матричного элемента в выражении для вероятности перехода (9.14). Действие оператора $\boldsymbol{p}$ на $u_{\upsilon,\mathbf{k}_v}\exp(i\mathbf{k}_v r)$ даст два слагаемых в подынтегральной части. Интеграл от второго слагаемого, $\hbar\mathbf{k}_v u_{\upsilon,\mathbf{k}_v}\exp(i\mathbf{k}_v r)$, умноженного на $u^*_{c,\mathbf{k}_c}$, обращается

в нуль по той причине, что $u_{c,\mathbf{k}_c}$ и $u_{v,\mathbf{k}_v}$ ортогональны. Оставшийся интеграл можно разбить на две части, полагая $r = \mathbf{R}_j + r'$, где $\mathbf{R}_j$ — вектор решетки, а r' — находится в пределах одной элементарной ячейки. В результате, для интеграла, соответствующего матричному элементу оптического перехода, находим:

$$\begin{aligned}\int u^*_{c,\mathbf{k}_c} \exp[i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v)]\mathbf{e}_0 p u_{v,k_v}\, dr = \\ = \left(\sum_j \exp[i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v)\mathbf{R}_j]\right)\times \\ \times \int u^*_{c,\mathbf{k}_c} \exp[i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c+\mathbf{k}_v)]\mathbf{e}_0 p u_{v,\mathbf{k}_v}\, dr'.\end{aligned} \tag{9.15}$$

В первом сомножителе выражения (9.15) суммирование по всем векторам решетки $\mathbf{R}_j$ дает дельта-функцию, $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v)$, что обеспечивает сохранение волнового вектора в процессе оптического перехода, а именно:

$$\mathbf{q} + \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c. \tag{9.16}$$

Уравнение (9.16) является прямым следствием трансляционной симметрии кристалла и должно выполняться во всех процессах, которые происходят в идеальном кристалле. Этот закон сохранения волнового вектора может нарушаться, но только в сильно неупорядоченных средах, в частности, в аморфных полупроводниках.

При рассмотрении оптических переходов в типичных прямозонных полупроводниках вблизи фундаментального края их собственного поглощения следует иметь в виду, что волновые вектора фотонов, $|\mathbf{q}| = \frac{2\pi n}{\lambda}$ (где n — показатель преломления кристалла; λ — длина волны фотона) на несколько порядков меньше бриллюэновских волновых векторов кристалла. Типичное отношение

$$\left(\frac{a_0 n}{\lambda}\right) \le 10^{-3},$$

где a_0 — постоянная решетки кристалла.

Если также учесть, что волновые вектора $\mathbf{k}_v$ и $\mathbf{k}_c$ ограничены пределами первой зоны Бриллюэна, можно принять:

$$\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c. \tag{9.17}$$

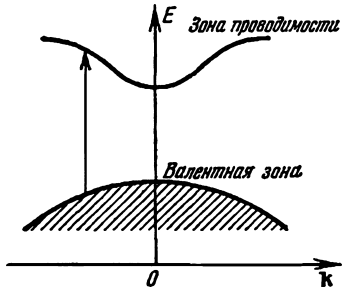

Рис. 9.1
Одноэлектронная зонная схема с вертикальными, дипольно-разрешенными оптическими переходами, вызванными электромагнитным полем излучения

Таким образом, мы приходим к заключению, что под действием исключительно электромагнитного поля излучения могут происходить только «вертикальные», или прямые («direct»), оптические переходы в схеме энергетических зон так, как это продемонстрировано качественно на рисунке 9.1. Итак, условие (9.16) отражает закон сохранения волнового вектора (или импульса), а соотношение (9.17) отвечает непосредственно дипольному приближению.

Теперь мы можем упростить выражение (9.14) для вероятности оптического перехода в единицу времени и переписать его в следующем виде:

$$P_{v\mathbf{k}s\to c\mathbf{k}s} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e\mathbf{A}_0}{mc}\right)^2 |\mathbf{e}_0 M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \cdot \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega]. \tag{9.18}$$

В формуле (9.18)

$$\mathbf{e}_0 M_{cv}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{c\mathbf{k}} | \mathbf{e}_0 p | \psi_{v\mathbf{k}} \rangle = \int u^*_{c,\mathbf{k}_c} \mathbf{e}_0 p u_{v,\mathbf{k}_v}\, dr'. \tag{9.19}$$

Интеграл (9.19) берется по объему элементарной ячейки кристалла, а соответствующий матричный элемент в этом выражении называется матричным элементом электрического дипольного перехода. Полезно также отметить, что электрическое дипольное приближение эквивалентно разложению в ряд Тейлора члена:

$$\exp(i\mathbf{q}r) \cong 1 + i(\mathbf{q}\cdot r) + \ldots,$$

и пренебрежению всеми слагаемыми разложения, зависящими от $\mathbf{q}$. Отсюда непосредственно приходим к выра-

жению (9.17) и к заключению о вертикальности разрешенных электрически-дипольных оптических переходов.

Если электрический дипольный матричный элемент равен нулю, то оптический переход будет определяться следующим членом разложения в ряд Тейлора, а именно $(\mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}u_{c,\mathbf{k}})$ в формуле (9.19). В этом случае получим матричный элемент:

$$\langle\psi_{c\mathbf{k}}\,|\mathbf{e}_0\boldsymbol{p}|\,\psi_{v\mathbf{k}}\rangle=\int\mathbf{q}\cdot(\nabla_{\mathbf{k}}u^*_{c,\mathbf{k}})(\mathbf{e}_0\boldsymbol{p})u_{v,\mathbf{k}}dr', \qquad (9.20)$$

который описывает электрически-квадрупольные или магнитно-дипольные переходы. Эти оптические переходы обусловлены членом $i(\mathbf{q}\cdot r)$, т. е. более высоким порядком в разложении $\exp(i\mathbf{q}r)$. По сравнению с электрически-дипольными переходами электрически-квадрупольные и магнито-дипольные переходы на несколько порядков более слабые, а именно в отношении $(a_0/\lambda)^2$ раз, где a_0 — постоянная кристаллической решетки, а λ — длина световой волны в среде.

Теперь, если мы хотим найти полное число переходов, $\Pi(\omega)$, вызываемых светом с частотой ω, в единицу времени и в единичном объеме среды, то следует просуммировать величину (9.18) по всем возможным состояниям в данном объеме. Для этого следует выполнить суммирование по всем компонентам волнового вектора $\mathbf{k}$, по спиновой переменной s и по зонным индексам v и c для заполненных и пустых зон соответственно. Учтем также, что разрешенные значения $\mathbf{k}$ заполняют зону Бриллюэна в объемных (3-х мерных) кристаллах с плотностью $V/(2\pi)^3$, где V — объем кристалла).

В результате получим :

$$\Pi(\omega)=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e\mathbf{A}_0}{mc}\right)^2\sum_{v,c}\int\frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\times$$
$$\times|\mathbf{e}_0M_{cv}(\mathbf{k})|^2\cdot\delta[E_c(\mathbf{k})-E_v(\mathbf{k})-\hbar\omega] \qquad (9.21)$$

Интегрирование в (9.21) ведется в пределах первой зоны Бриллюэна, а множитель 2 учитывает суммирование по спиновым переменным.

9.2. СВЯЗЬ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ С МАТРИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Теперь попытаемся установить связь между квантово-механическим выражением (9.21) для полной вероятности оптического перехода на частоте ω и оптическими константами, которыми пользуются при феноменологическом описании оптических свойств кристаллов. Оптические свойства можно характеризовать комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon=\varepsilon_1+i\varepsilon_2$ или комплексным показателем преломления $N=n+i\kappa$, где n — обычный (действительный) показатель преломления, ответственный за рефракцию, а κ — коэффициент экстинкции, ответственный за поглощение и диссипацию энергии электромагнитной волны в кристалле. Величины ε и N связаны между собой

$$\varepsilon=N^2.$$

Полезно вспомнить, как оптические константы вводятся в классической электродинамике. Нас будут интересовать диэлектрические свойства немагнитных конденсированных сред, поэтому магнитную восприимчивость будем считать равной $\mu=1$, это означает, что магнитная индукция $\mathbf{B}$ и напряженность магнитного поля $\mathbf{H}$ совпадают, $\mathbf{B}=\mathbf{H}$. Электрическая индукция $\mathbf{D}$ связана с макроскопической поляризацией (макроскопическим дипольным моментом) кристаллической среды $\mathbf{P}$, и, в приближении линейной оптики, обе величины прямо пропорциональны электрическому полю $\mathbf{E}$. В результате получаем:

$$\mathbf{P}=\hat{\alpha}\mathbf{E}, \qquad (9.22)$$

где $\hat{\alpha}$ — коэффициент поляризуемости среды;

$$\mathbf{D}=\mathbf{E}+4\pi\mathbf{P}=\varepsilon\mathbf{E}, \qquad (9.23)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, $\varepsilon(\omega)$, определяет дисперсионные свойства материальной среды. Показатель преломления $n=\sqrt{\varepsilon}$ фигурирует в большинстве оптических явлений, таких как отражение и рефракция.

Диэлектрическая функция обусловливает ток смещения $\mathbf{J_D}$, а именно:

$$\left(\frac{\mathbf{J_D}}{4\pi}\right) = \frac{\varepsilon}{c}\frac{\delta E}{\delta t}. \qquad (9.24).$$

Ток смещения бездиссипативный, поскольку сдвинут по фазе на 90° относительно фазы переменного электрического поля. Диссипация энергии поля в среде происходит только благодаря индуцированному току $\mathbf{J_{ind}}$:

$$\mathbf{J_{ind}} = \sigma\mathbf{E}, \qquad (9.25)$$

где σ — проводимость среды. Поглощаемая мощность поля единичным объемом среды (так называемое «джоулево тепло») равна:

$$\mathbf{P_a} = \mathbf{J_{ind}} \cdot \mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}^2. \qquad (9.26)$$

Теперь можно ввести коэффициент поглощения α как отношение поглощаемой мощности поля в единичном объеме среды к потоку энергии поля:

$$\alpha = \frac{\sigma\mathbf{E}^2}{\left(\frac{c}{n}\right)\frac{\varepsilon\mathbf{E}^2}{4\pi}} = \frac{4\pi\sigma}{nc}. \qquad (9.27)$$

Ток смещения (9.24) и индуцированный ток (9.25) фигурируют одновременно в нижеследующем уравнении Максвелла:

$$[\nabla\mathbf{H}] - \frac{1}{c}\frac{\partial(\varepsilon\mathbf{E})}{\delta t} = \frac{4\pi}{c}\delta\cdot\mathbf{E}. \qquad (9.28)$$

Взаимосвязь между этими токами можно установить, если ввести комплексную диэлектрическую функцию ε:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\hat{\alpha} + i\frac{4\pi\sigma}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \qquad (9.29)$$

В рассматриваемом случае индекс рефракции N также является комплексным:

$$N = n + i\kappa, \qquad (9.30).$$

где n — действительный показатель преломления, ответственный за рефракцию; κ — коэффициент экстинкции,

который непосредственно определяет коэффициент поглощения α(ω):

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa\omega}{c}. \qquad (9.31)$$

Пользуясь выражениями (9.29) и (9.31), нетрудно установить связь между коэффициентом поглощения и мнимой частью диэлектрической функции:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_2}{nc}. \qquad (9.32)$$

Средняя плотность энергии u электромагнитной волны, описываемой векторным потенциалом (9.9), дается соотношением:

$$u = \frac{n^2\mathbf{A}_0^2\omega^2}{2\pi c^2}. \qquad (9.33)$$

Известно также, что электромагнитное излучение распространяется в среде со скоростью c/n. Здесь имеется в виду случай сравнительно малой дисперсии, когда эта скорость совпадает с групповой, или со скоростью распространения сигнала.

Пользуясь квантово-механическим выражением для вероятности оптического перехода теперь можно получить микроскопические выражения для коэффициента поглощения, равно как и для других оптических констант. Так, для коэффициента поглощения, который по определению есть отношение поглощаемой мощности в единице объема к потоку энергии, получаем:

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u(c/n)}. \qquad (9.34)$$

Таким образом, для коэффициента поглощения находим:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2e^2}{ncm^2\omega}\sum_{v,c}\int\frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}|\mathbf{e}_0\cdot M_{cv}(\mathbf{k})|^2\,\delta[[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega]. \qquad (9.35)$$

Интеграл в формуле (9.35) берется по всей первой зоне Бриллюэна. С учетом (9.32) для мнимой части диэлектрической функции находим:

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{\omega^2m^2}\sum_{v,c}\int\frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}|\mathbf{e}_0\cdot M_{cv}(\mathbf{k})|^2\,\delta[[E_c(\mathbf{k})-E_v(\mathbf{k})-\hbar\omega]. \quad (9.36)$$

Формулы (9.35) и (9.36) являются основными, устанавливающими связь между структурой зон и оптическими константами. Выражением (9.36) удобнее пользоваться, чем подобными выражениями для других оптических констант, поскольку в него не входит показатель преломления.

Зная мнимую часть диэлектрической функции, $\varepsilon_2(\omega)$, в достаточно широкой спектральной области, можно рассчитать вещественную часть, $\varepsilon_1(\omega)$, пользуясь соотношениями Крамерса — Кронига, которые будут изложены в главе 11.

Глава 10. КВАНТОВОЕ РАССМОТРЕНИЕ МЕЖЗОННЫХ ПЕРЕХОДОВ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Теперь остановимся на последовательном квантовом рассмотрении межзонных оптических переходов. В таком подходе учтем, что электромагнитное поле должно быть проквантовано. Для этого можно использовать следующее выражение для векторного потенциала:

$$\mathbf{A}(r,t)=\sum_{\mathbf{k},\alpha}(a_{\mathbf{k},\alpha}e^{i\mathbf{k}r}+a^*_{\mathbf{k},\alpha}e^{-i\mathbf{k}r}), \quad (10.1)$$

где α — различные возможные состояния поляризации; $a_{\mathbf{k},\alpha}$ и $a^*_{\mathbf{k},\alpha}$ — операторы уничтожения и рождения, соответственно. Тогда энергия электромагнитного поля в представлении вторичного квантования может быть записана как сумма энергий независимых гармонических осцилляторов в виде:

$$E=\sum_{\mathbf{k},\alpha}\left(n_{\mathbf{k},\alpha}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\mathbf{k}}. \quad (10.2)$$

В формуле (10.2) $n_{\mathbf{k},\alpha}$ определяет числа заполнения, которые соответствуют собственным значениям энергии $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ и волновой функции поля излучения:

$$|\ldots n_{\mathbf{k},\alpha}\ldots\rangle. \quad (10.3)$$

Гамильтониан системы $\mathcal{H}_0$, среда плюс поле фотонов, равен:

$$\mathcal{H}_0=\mathcal{H}_\mathrm{M}+\mathcal{H}_\mathrm{R}, \quad (10.4)$$

а соответствующая гамильтониану (10.4) невозмущенная волновая функция имеет мультипликативный вид:

$$\Psi_{n,n_{\mathbf{k},\alpha}} = |\ldots n_{\mathbf{k},\alpha}\ldots\rangle\,|\psi_n(r_i,s_i)\rangle, \qquad (10.5)$$

где r_i и s_i означают пространственные и спиновые координаты электронов. Ядра в данной задаче предполагаются покоящимися, поэтому рассматриваются только электронные степени свободы.

Гармоническое возмущение, или оператор электрон-фотонного взаимодействия, $\mathcal{H}_{eR}$, в общем случае равен:

$$\mathcal{H}_{eR} = \sum_i \frac{e}{mc}\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + \sum_i \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}_i^2. \qquad (10.6)$$

При рассмотрении оптических переходов обычно ограничиваются первым слагаемым в операторе возмущения (10.6). Следует также иметь в виду, что операторы $\mathbf{A}_i$ и $\mathbf{p}_i$ не коммутируют. С помощью возмущения (10.6) оптические переходы могут быть рассчитаны во всех порядках нестационарной теории возмущений при использовании волновой функции материальной системы, взаимодействующей с полем фотонов, в виде:

$$\Psi(r,t) = \sum c_n(t)\Psi_{n,n_{\mathbf{k},\alpha}}. \qquad (10.7)$$

Так, в первом приближении нестационарной теории возмущений, для вероятности перехода в единицу времени с испусканием фотона (в пределе больших времен) получаем:

$$\frac{|c_{n',n}(t)|^2}{t} = \frac{4\pi^2(n_{\mathbf{k},\alpha}+1)}{\omega_{\mathbf{k}}V}|M_{n',n}|^2\,\delta(E_n - E_{n'} - \hbar\omega_{\mathbf{k}}), \qquad (10.8)$$

а для вероятности перехода с поглощением фотона, соответственно, имеем:

$$\frac{|c_{n',n}(t)|^2}{t} = \frac{4\pi^2 n_{\mathbf{k},\alpha}}{\omega_{\mathbf{k}}V}|M_{n',n}|^2\,\delta(E_n - E_{n'} + \hbar\omega_{\mathbf{k}}). \qquad (10.9)$$

В формулах (10.8) и (10.9) матричный элемент оператора импульса записывается в виде:

$$M_{n',n} = \langle\Psi_{n'}\left|\sum_i \exp(i\mathbf{k}r_i)\frac{e}{m}p_i\right|\Psi_n\rangle. \qquad (10.10)$$

Далее ограничимся дипольным приближением:

$$M_{n',n} = -i\omega e\langle\Psi_{n'}\left|\sum_i r_i\right|\Psi_n\rangle.$$

В этом случае для мнимой части диэлектрической проницаемости в расчете на единичный объем, пользуясь формулой (10.9) для вероятности перехода с поглощением фотона, получим следующее выражение:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega^2}\cdot\frac{1}{V}\sum_{n,n'}|M_{n',n}|^2\delta(E_n - E_{n'} + \hbar\omega)[f(E_n) - f(E_{n'})], \qquad (10.11)$$

где $f(E_n)$, $f(E_{n'})$ — фермиевские числа заполнения.

Приведенные выше выражения позволяют проводить вычисления мнимой части диэлектрической функции при условии известной электронной структуры полупроводников. Реальная часть диэлектрической функции в актуальной области спектра может быть затем вычислена с использованием соотношений Крамерса — Кронига.

Глава 11. ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ КРАМЕРСА — КРОНИГА

Взаимосвязь между электрическим смещением **D** и электрическим полем **E**, в приближении линейного отклика материальной системы на внешнее электромагнитное возмущение, можно записать в общем виде следующим образом:

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{E}(t) + \int_0^\infty F(\tau) E(t-\tau) d\tau = \hat{\varepsilon} E(\tau), \qquad (11.1)$$

где функция $F(\tau)$ описывает известные свойства среды (поляризуемость, восприимчивость); $\hat{\varepsilon}$ — интегральный оператор, характеризующий диэлектрические свойства системы. Подчеркнем, что в выражении (11.1) нижний предел интегрирования равен нулю в соответствии с принципом причинности, поскольку отклик системы во временно́й шкале в принципе не может опережать внешнее возмущение. В Фурье-преобразованном виде выражение (11.1) выглядит следующим образом:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega),$$

где диэлектрическая функция

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^\infty F(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \qquad (11.2)$$

В изотропной среде диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ является скалярной величиной. В анизотропных средах (в одноосных и двуосных кристаллах) эта величина представляет собой тензор. В дальнейшем ограничимся рассмотрением изотропных кристаллических сред. Мы будем использовать длинноволновое приближение ($\lambda \gg a$, a — постоянная решетки) и пока проигнорируем эффект пространственной дисперсии, т. е. зависимость диэлектрической функции от волнового вектора **q**.

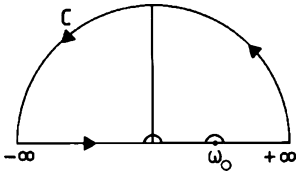

Рис. 11.1
Контур интегрирования в верхней комплексной ω-полуплоскости

Итак, диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ является комплексной величиной, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, с действительной и мнимой частями, представляющими собой четные и нечетные функции частоты ω, соответственно. Нетрудно убедиться, что $\varepsilon(-\omega^*) = \varepsilon^*(\omega)$. Свойства диэлектрической функции таковы, что она не содержит нулей в верхней половине комплексной $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ плоскости. В этих условиях можно вычислить интеграл по замкнутому контуру C (интеграл Коши, рис. 11.1):

$$I = \int \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\omega - \omega_0} d\omega. \qquad (11.3)$$

В результате можно получить следующие соотношения между вещественной, $\varepsilon_1(\omega)$, и мнимой, $\varepsilon_2(\omega)$, частями диэлектрической функции, которые известны в литературе как соотношения Крамерса — Кронига (КК):

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'; \qquad (11.4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \qquad (11.5)$$

Эти дисперсионные соотношения названы так по имени авторов, которые их впервые установили [1–3]. Соотношения (11.4) и (11.5) справедливы для диэлектрических кристаллических сред, в частности, для полупроводников. Для металлических систем соотношение (11.5) выглядит следующим образом:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \frac{4\pi\sigma_1(0)}{\omega}. \qquad (11.6)$$

Во всех вышеприведенных выражениях (11.4)–(11.6) символ P означает главное значение интеграла Коши.

Представим выражения для мнимой, $\varepsilon_2(\omega)$, и действительной, $\varepsilon_1(\omega)$, частей диэлектрической функции в несколько иной форме:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}} |M_{cv}|^2 (E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega); \qquad (11.7)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m}\left[\sum_{\mathbf{k}}\left(\frac{2}{m\hbar\omega_{cv}}\right)\frac{|M_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2}\right], \qquad (11.8)$$

где $\hbar\omega_{cv} = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$. Выражение для $\varepsilon_1(\omega)$ специально написано в форме, сходной для диэлектрической функции совокупности классических гармонических осцилляторов (осцилляторов Лоренца). Целесообразно для этого вспомнить формулу (6.17) из главы 6:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m}\left(\frac{N_i}{\omega_i^2 - \omega^2}\right), \qquad (11.9)$$

где N_i — число осцилляторов с частотой ω_i в единичном объеме. Если теперь сравнить выражения (11.8) и (11.9), нетрудно увидеть, что безразмерная величина

$$f_{cv} = \frac{2|M_{cv}|^2}{m\hbar\omega_{cv}} \qquad (11.10)$$

является ничем иным, как числом осцилляторов с частотой ω_{cv}. В частности, поэтому величина f_{cv} называется *силой осциллятора оптического перехода*.

Соотношения Крамерса — Кронига являются весьма эффективным инструментом, позволяющим рассчитывать с хорошей точностью вещественную часть $\varepsilon_1(\omega)$, если $\varepsilon_2(\omega)$ известна в достаточно широком спектральном диапазоне, и наоборот. Аналогичные дисперсионные соотношения можно установить и для других комплексных оптических величин, например, для комплексного показателя преломления

$$N = n + i\kappa,$$

где n — действительный показатель преломления; κ — коэффициент экстинкции, непосредственно связанный с коэффициентом поглощения

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda},$$

где λ — длина волны в вакууме.

Комплексный показатель преломления сам по себе не является функцией отклика на электромагнитное возмущение, тем не менее, N имеет те же аналитические свойства, что и диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$. Так, $N \to 1$ при $\omega \to \infty$ и здесь также выполняется принцип причинности (т. е. отклик не может распространяться быстрее скорости света), поэтому комплексный показатель преломления также является аналитической функцией в верхней полуплоскости комплексной переменной ω. По этой причине можно получить соотношения КК для комплексного показателя преломления. Если в формулах (11.4) и (11.5) заменить ε_1 и ε_2 на n и κ, соответственно, то в результате получим:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega'\kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'; \qquad (11.11)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{n(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \qquad (11.12)$$

Наконец подчеркнем, что в подавляющем большинстве экспериментов, связанных с межзонными, дипольно-разрешенными переходами (область фундаментального поглощения) существенно проще измерить отражение света при нормальном падении на чистую поверхность объекта, свободную от загрязнений и механических дефектов, чем измерить $\varepsilon(\omega)$ и $N(\omega)$ объемного образца. Поэтому целесообразно установить соотношения КК для комплексной функции отражательной способности, аналитические свойства которой подобны ε и $\hat{N}$. Здесь уместно вспомнить, что соотношения Крамерса — Кронига, связывающие амплитуду и фазу комплексной функции отражательной способности в уравнениях Френеля в случае нормального падения излучения на поверхность объекта, были

впервые установлены и проанализированы Робинсоном [5]. Предложенный им метод вычисления оптических параметров основывался на идеях, развитых в теории электрических цепей, а именно на дисперсионном соотношении между активным и реактивным сопротивлениями.

Итак, уравнение Френеля для отраженного пучка излучения при нормальном падении (амплитуды отражательной способности r) имеет вид:

$$r = \frac{\hat{N}-1}{\hat{N}+1} = \frac{n-i-1}{n-i+1} = |r|e^{i\Theta}. \qquad (11.13)$$

Измеряемое в эксперименте отражение R равно квадрату амплитуды отражательной способности r:

$$R = |r|^2 = \frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2-\kappa^2}, \qquad (11.14)$$

а фазовый угол

$$\Theta = \mathrm{arctg}\left(\frac{-2\kappa}{n^2+\kappa^2-1}\right) \qquad (11.15)$$

расположен в квадранте $0 \le \Theta \le \pi$, поскольку коэффициент экстинкции κ является величиной заведомо положительной в приближении линейной оптики. Фазовый сдвиг $\Theta(\omega)$ для любой частоты ω можно рассчитать на основе измеренных данных по отражению с помощью соотношений КК между действительной и мнимой частями комплексной функции отражательной способности:

$$\ln r = \ln|r| + i\Theta. \qquad (11.16)$$

Соответствующее выражение для $\Theta(\omega)$ имеет вид:

$$\Theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2-\omega'^2}d\omega'. \qquad (11.17)$$

Амплитуда отражательной способности и фазовый сдвиг в свою очередь связаны с показателем преломления и коэффициентом экстинкции посредством следующих выражений:

$$n = (1-r^2)/(1+r^2-2r\cos\Theta); \qquad (11.18)$$
$$\kappa = 2r\sin\Theta/(1+r^2-2r\cos\Theta). \qquad (11.19)$$

С помощью приведенных выше формул (11.17)–(11.19) комплексная отражательная способность, показатель преломления, коэффициент экстинкции и, в конечном итоге, диэлектрическая функция могут быть получены с помощью измерений отражения в широком диапазоне частот.

Однако практически невозможно измерить отражение в диапазоне частот от нуля до бесконечной частоты. Поэтому возникает необходимость в экстраполяциях, как в области низких частот вплоть до нуля, так и в области очень высоких частот. При низких частотах в чистых полупроводниках отражение R обычно аппроксимируется константой, связанной со статической диэлектрической проницаемостью. При достаточно высоких частотах валентные, слабо связанные электроны в полупроводнике ведут себя как газ свободных электронов, и обязанная таким электронам действительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1(\omega)$ равна:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_P}{\omega}\right)^2. \qquad (11.20)$$

В формуле (11.20) плазменная частота

$$\omega_P = \left(\frac{4\pi N_0 e^2}{m}\right)^{1/2}$$

определяется плотностью N_0 только валентных электронов. Например, в случае соединений группы III–V, а также атомных полупроводников Ge и Si число слабо связанных валентных электронов в расчете на атом равно четырем. Что же касается электронов атомных остовов, то они связаны слишком сильно, чтобы давать ощутимый вклад в диэлектрическую функцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЕННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И РАССЧИТАННЫЕ ИЗ НИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Итак, в предыдущем разделе мы установили, что оптические характеристики твердого тела и полупроводников в частности могут быть установлены с помощью анализа экспериментально измеренных спектров отражения

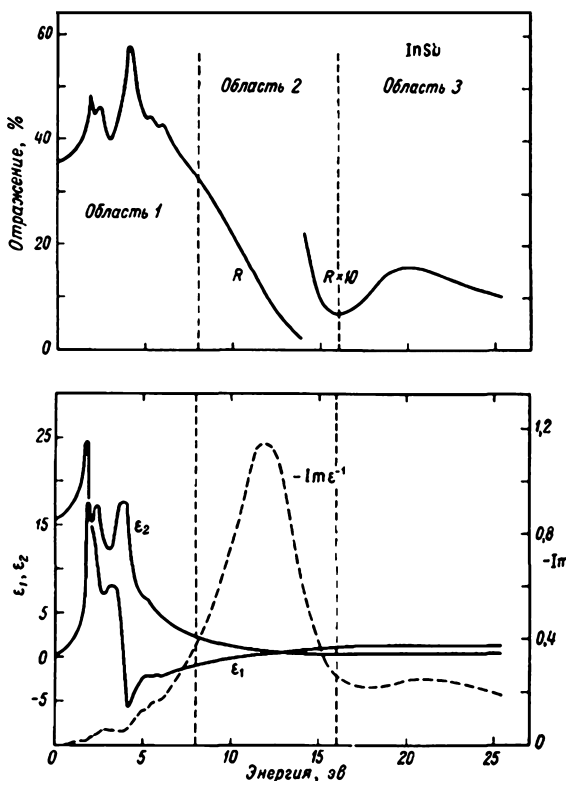

Рис. 11.2
Спектр отражения R, действительная (ε_1) и мнимая (ε_2) части диэлектрической проницаемости, а также функция потерь энергии $-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$ для InSb [9]

с помощью дисперсионных соотношений Крамерса — Кронига. Такой подход позволяет вычислить действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости, характеризующие оптические свойства кристаллов. Представленные на рисунке 11.2 результаты для InSb, полученные Филиппом, Тафтом и Эренрайхом [6–11], типичны для полупроводниковых соединений III–V, а также для Ge и Si (см. также рис. 11.3, [12]). Эти данные достаточно хорошо иллюстрируют применимость такого подхода в широкой области энергий.

При описании оптических свойств III–V полупроводниковых соединений, а также атомных алмазоподобных полупроводников Ge и Si удобно выделить три спектральные области (рис. 11.2).

Первая область, которая простирается от нулевой частоты и края фундаментального поглощения до примерно 8–10 эв, характеризуется резкой структурой, котрая связана с прямыми межзонными переходами из валентной зоны в зону проводимости. Во второй области, которая тянется примерно до 16 эв, наблюдается сильный спад отражения, что напоминает частотное поведение оптических констант нормальных металлов в ультрафиолетовой области спектра. Это связано с тем, что валентные электроны полупроводника в этой области ведут себя практически как свободные электроны и поэтому привносят свой вклад в коллективные плазменные колебания. Это подтверждает достаточно острый и сильный пик функции ($-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$), который описывает потери энергии быстрых электронов, движущихся в веществе, связанный с плазменными колебаниями.

Вероятность возбуждения плазмона впервые была вычислена Фрелихом [13, 14], который полагал, что скорость потери энергии электроном в металле пропорциональна в среднем энергии плазмона. Эта вероятность оказалась пропорциональной мнимой части обратной диэлектрической проницаемости. Если учесть, что

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \tag{11.21}$$

то скорость потерь энергии, связанная с возбуждением плазмона, будет пропорциональна:

$$-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1}) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \tag{11.22}$$

В случае, когда мнимая часть диэлектрической проницаемости очень мала, функция (11.22) будет иметь очень высокий максимум в той точке, где вещественная часть обращается в нуль. Этим подтверждает простой результат, отмеченный ранее в разделе 6, что плазменные

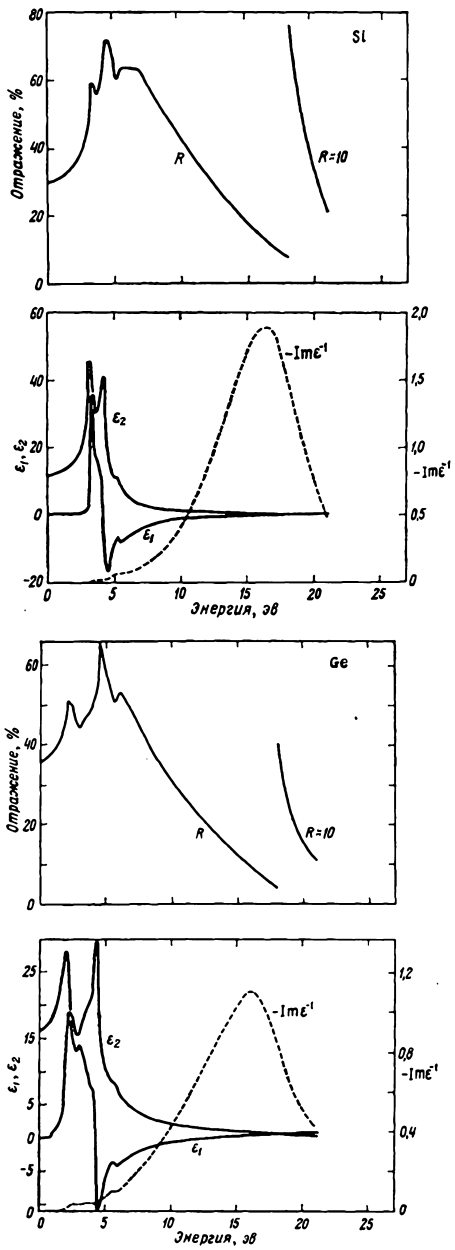

Рис. 11.3
Спектр отражения R, действительная (ε_1) и мнимая (ε_2) части диэлектрической проницаемости, а также функция потерь энергии $-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$ для Si (слева) и Ge (справа) [12]

колебания в шкале частот отвечают точке, в которой диэлектрическая проницаемость обращается в нуль. Итак, максимум мнимой части обратной диэлектрической проницаемости возникает в «металлической» области спектра, и его спектральное положение соответствует энергии плазмона. На рисунке 11.2, где приведены спектры отражения и диэлектрической проницаемости для InSb, максимум в спектре потерь энергии отвечает энергии плазмона $\hbar\omega_P \cong 12$ эв.

В третьей области спектра, отмеченной на рисунке 11.2, отражение вновь возрастает с ростом частоты, обнаруживая некоторое добавочное оптическое поглощение. Эта структура связана с переходами между заполненными d-зонами, лежащими ниже валентной зоны, и состояниями свободной зоны проводимости.

Качественно аналогичное поведение спектров отражения, диэлектрической функции и спектра потерь энергии наблюдается и в других полупроводниковых соединениях III–V, II–VI, а также в Ge и Si (рис. 11.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kramers, H. A.* On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum // Atti Congr. Intern. Fis. — Como, 1927. — Vol. 2. — P. 545.
2. *Крамерс, Х. А.* Дисперсия и поглощение рентгеновских лучей / / Phys. Zs. — 1927. — № 30. — С. 522.
3. *de Kronig, R. L.* On the theory of dispersion of X-rays // Journ. Opt. Soc. Am. — 1926. — Vol. 12. — P. 547.
4. *Крониг, Р.* Квантовая теоря дисперсии в металлических проводниках // Phys. Rev. — 1929. — № 30. — С. 521.
5. *Robinson, T. S.* Optical Constants by Reflection // Proc. Roy. Soc. B. — 1952. — Vol. 65. — P. 910.
6. *Philipp, H. R.* Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 ev / H. R. Philipp, E. A. Taft // Phys. Rev. — 1959. — Vol. 113. — P. 1002.
7. *Philipp, H. R.* Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 ev / H. R. Philipp, E. A. Taft // Phys. Rev. — Vol. 120. — P. 37.
8. *Ehrenreich, H.* Optical Properties of Semiconductors in the Ultra-Violet / H. Ehrenreich, H. R. Philipp // Proc. Int. Conf. Phys. Semic. — Exeter ; London, 1962. — P. 367.

9. *Ehrenreich*, *H*. Interband Transitions in Groups 4, 3-5, and 2-6 Semiconductors / H. Ehrenreich, H. R. Philipp, J. C. Phillips // Phys. Rev. Lett. — Vol. 8. — P. 59.
10. *Philipp*, *H. R.* Piezoreflectance in Ge / H. R. Philipp, W. C. Dash, H. Ehrenreich // Phys. Rev. — Vol. 127. — P. 762.
11. *Philipp*, *H. R.* Optical Properties of Semiconductors / H. R. Philipp, H. Ehrenreich // Phys. Rev. — Vol. 129. — P. 1550 (1963)
12. *Philipp*, *H. R.* Optical properties in the fundamental absorption / H. R. Philipp, H. Ehrenreich // Semiconductors and Semimetals. — N. Y. : Academic, 1967. — Vol. 3. — P. 93–124.
13. *Fröhlich*, *H*. Energy Loss of Moving Electrons to Dipolar Relaxation / H. Fröhlich, R. L. Platzman // Phys. Rev. — Vol. 92. — P. 1152.
14. *Фрёлих*, *Г*. Плазменные колебания и энергетические потери заряженных частиц в твердых телах / Г. Фрёлих, Х. Пельцер // Proc. Roy. Soc. A. — 1955. — № 68. — С. 525.

Глава 12. ПРАВИЛА СУММ В ЛИНЕЙНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Оптические функции, в частности, диэлектрическая функция, обладают интересными общими свойствами, которые можно установить вне зависимости от микроскопической теории и конкретных модельных представлений. Эти общие свойства известны в литературе как правила сумм, поскольку они связывают результат суммирования оптических констант в широком спектральном интервале с универсальными константами. Правила сумм, о которых пойдет речь ниже, используются для проверки и контроля согласованности приближений, используемых при расчетах оптических констант на основании выполненных экспериментальных измерений.

Прежде всего, остановимся на правиле сумм, известном в атомной спектроскопии как правило Томаса — Рича — Куна (Thomas — Reiche — Kuhn, TRK). Это правило сумм установлено на основе первых принципов (см., например, [1]) и гласит, что сумма сил осцилляторов, f_{ij}, всех одноэлектронных оптических переходов между парами атомных уровней равна полному числу электронов N, или заряду ядра Z атома (или иона):

$$\sum_j f_{ji} = Z. \qquad (12.1)$$

Суммирование производится по всем возможным конечным состояниям j и не зависит от начального состояния i. Правило сумм (12.1) точно применимо для одноэлектронных переходов в атоме водорода и в одноэлектронных ионах.

Теперь перейдем к правилу сумм для диэлектрической функции. Пользуясь уравнением (11.4) на частотах существенно больших частот межзонных оптических переходов, можно записать:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \left(\frac{2}{\pi}\right)\omega^{-2}\int_0^\infty \omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega'. \qquad (12.2)$$

Точность этого выражения растет по мере увеличения частоты ω. На больших частотах можно пренебречь периодическим потенциалом в кристалле и рассматривать все электроны в атоме как свободные. В таком приближении для диэлектрической постоянной получим:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{1 - N_0 e^2}{m\varepsilon_0\omega^2} = \frac{1-\omega_P^2}{\omega^2}, \qquad (12.3),$$

где N_0 — полное число электронов в единице объема; m — масса свободного электрона; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 1/4\pi$; ω_P — плазменная частота. Сравнивая сомножители при ω^{-2} в уравнениях (12.2) и (12.3) в конечном итоге получим для правила сумм следующее выражение:

$$\int_0^\infty \omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega' = (\pi/2)N_0e^2/(m\varepsilon_0) = (\pi/2)\omega_P^2. \qquad (12.4)$$

Другое правило сумм можно получить с помощью такой же процедуры для мнимой части диэлектрической функции $\mathrm{Im}\{[-\varepsilon(\omega)]^{-1}\}$. Если мы снова воспользуемся уравнением (12.4) и возьмем обратную величину от (12.3), то получим:

$$\int_0^\infty \omega'\,\mathrm{Im}\{[-\varepsilon(\omega)-1]\}d\omega' = (\pi/2)N_0e^2/(m\varepsilon_0). \qquad (12.5)$$

Наконец, мы можем сформулировать правило сумм, пользуясь соотношением Крамерса — Кронига для показателя преломления и коэффициента экстинкции, в виде:

$$\int_0^\infty \omega'\kappa(\omega')d\omega' = (\pi/4)N_0e^2/(m\varepsilon_0) = (\pi/4)\omega_P^2. \qquad (12.6).$$

Другое полезное правило сумм известно как частный случай дисперсионного соотношения (11.4) при переходе к пределу $\omega \to 0$:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{\pi}{2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega}d\omega. \qquad (12.7)$$

Это правило сумм очень существенно, поскольку оно устанавливает связь между межзонным оптическим поглощением и статической диэлектрической постоянной.

Анализируя асимптотическое поведение мнимой части комплексного показателя преломления, авторы работы [2] учли, что коэффициент экстинкции κ(ω) спадает с ростом частоты быстрее, чем ω^{-1} для свободных электронов, и сформулировали еще одно правило сумм:

$$\int_0^\infty [n(\omega)-1]d\omega = 0. \qquad (12.8)$$

В заключение подчеркнем, что все сформулированные правила сумм не предполагают, что изучаемая система находится в основном состоянии или в термодинамическом равновесии. Если в какой-то спектральной области системы есть излучение, то это ассоциируется с отрицательными значениями коэффициента экстинкции κ(ω) в этой области [1]. Правила сумм показывают, что такое излучение должно компенсироваться дополнительным поглощением в других частях спектра. Это означает, что правила сумм в определенном смысле являются законами сохранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stern, F.* Elementary Theory of the Optical Properties of Solids / eds. F. Seitz and D. Turnbull // Solid State Physics. — Academic Press., 1963. — Vol. 15. — P. 299.
2. *Altarelli, M.* Superconvergence and Sum Rules for the Optical Constants / M. Altarelli, D. Dexter, H. M. Nussenzweig, D. Y. Smith // Phys. Rev. B. — Vol. 6. — P. 4501.

Глава 13. СИНГУЛЯРНОСТИ ВАН ХОВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

В разделе о межзонных оптических переходах мы установили, что стандартный метод расчета оптических констант кристалла состоит в вычислении квантово-механического выражения для мнимой части диэлектрической проницаемости (формула (9.6)). В этом параграфе будет продемонстрировано, что вблизи особых точек энергетического спектра, отличающихся высокой симметрией и получивших название критических точек, оптические константы имеют определенное аналитическое поведение, которое зависит также и от размерности исследуемой кристаллической системы.

Ранее было установлено, что матричные элементы $|\mathbf{e}_0 M_{cv}(r)|^2$, отвечающие оптическим переходам между заданной парой зон, валентной и проводимости, являются в случае дипольно-разрешенных переходов плавными функциями волнового вектора $\mathbf{k}$. Исключения составляют окрестности точек, где по соображениям симметрии переходы запрещены в нулевом порядке по волновому вектору. Если отвлечься от запрещенных переходов и считать $|\mathbf{e}_0 M_{cv}(r)|^2 \cong \text{const}$, что является достаточно обоснованным приближением для дипольно-разрешенных переходов, то вклад в диэлектрическую проницаемость от рассматриваемой пары зон, выражение (9.36), оказывается пропорциональным величине, которая получила название *комбинированной плотности состояний*:

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \int \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar(\omega)]. \qquad (13.1)$$

В выражении (13.1) интегрирование ведется по бриллюэновской зоне. Коэффициент 2 в числителе подынтегрального выражения связан с двумя проекциями спина электрона. В случае трех измерений, 3D, воспользовавшись свойствами δ-функции и переходя от суммирования по $\mathbf{k}$ к интегрированию по энергии E, для *комбинированной плотности состояний* получим:

$$J_{cv}^{3D}(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})]|}. \qquad (13.2)$$

В интеграле (13.2) dS — элемент площади поверхности постоянной энергии в $\mathbf{k}$-пространстве в соответствии с условием:

$$E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E.$$

Непосредственно из выражения (13.2) видно, что особенности в аналитическом поведении комбинированной плотности состояний возникают, когда

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) = 0, \qquad (13.3)$$

или, в более общем случае, когда

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) - \nabla_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) = 0. \qquad (13.4)$$

Критические точки (13.3) являются точками самой высокой симметрии зоны Бриллюэна, тогда как критические точки (13.4) могут возникать при произвольных значениях $\mathbf{k}$, в частности, они располагаются на осях симметрии.

Вопрос о числе критических точек, возникающих в зоне Бриллюэна, обсуждался Филлипсом [1], что же касается типов, возникающих в критических точках сингулярностей, то они впервые проанализированы Ван Ховом [2].

Аналитический вид функции $J_{cv}(E)$ можно установить, если разложить разность энергий $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$ в ряд Тейлора в окрестности соответствующей критической точки, ограничившись квадратичными членами разложения. Если совместить начало координат в $\mathbf{k}$-пространстве с критической точкой и обозначить соответствующие проекции волновых векторов вдоль главных осей через $\mathbf{k}_x$, $\mathbf{k}_y$,

$\mathbf{k_z}$, то в квадратичном приближении для разности дисперсий зоны проводимости и валеньной зоны получим:

$$E_c(k) - E_v(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2}\left(a_x \frac{k_x^2}{\mu_x} + a_y \frac{k_y^2}{\mu_y} + a_z \frac{k_z^2}{\mu_z}\right). \quad (13.5)$$

В формуле (13.5) μ_j ($j = x, y, z$) — компоненты тензора приведенной эффективной массы, а целые числа a_i ($i = x, y, z$) равны +1 или −1.

Сингулярности Ван Хова классифицируются в зависимости от числа отрицательных коэффициентов a_i в формуле (13.5). Так, в 3D случае в зависимости от знаков a_i возникает четыре типа сингулярностей. Критические точки в 3-х мерном случае обозначаются следующим образом:

- M_0(min) — соответствует случаю, когда все три коэффициента $a_i = +1$. Эта точка соответствует минимуму в спектре энергий;
- M_1(saddle) — когда два коэффициента положительны, а один коэффициент отрицателен. Эта точка седловая;
- M_2(saddle) — когда два коэффициента отрицательны, а один положительный. Это другая седловая точка в случае трехмерного спектра;
- M_3(max) — когда все три коэффициента $a_i = -1$. Такая точка соответствует максимуму в спектре энергий.

Видно, что нижние индексы при символе M соответствуют числу отрицательных коэффициентов в квадратичном разложении разности энергий.

В двумерных кристаллических структурах, где энергия зависит лишь от двух компонент волнового вектора $\mathbf{k}$, например от $\mathbf{k_x}$ и $\mathbf{k_y}$, выражение для комбинированной плотности состояний приобретает вид:

$$J_{cv}^{2D}(E) = \frac{2}{(2\pi)^2 c}\int d\mathbf{k_x} d\mathbf{k_y} \delta[E_c(\mathbf{k_x}, \mathbf{k_y}) - E_v(\mathbf{k_x}, \mathbf{k_y}) - E]. \quad (13.6)$$

Здесь коэффициент $1/c$ (c — размер в направлении z) появляется из-за интегрирования по $\mathbf{k_z}$, а само интегрирование в (13.6) ведется теперь по двумерной бриллюэновской зоне.

В двумерном, 2D-случае есть три критические точки, которые обозначаются следующим образом:

- P_0(min) — отвечает случаю, когда все два коэффициента $a_i = +1$. Эта точка соответствует минимуму в спектре энергий;
- P_1(saddle) — седловая точка. В этом случае один коэффициент положительный, а другой отрицательный;
- P_2(max) — соответствует точке максимума. В этом случае все коэффициенты отрицательны, $a_i = -1$.

В одномерных структурах, где энергия зависит только от одной компоненты $\mathbf{k}$, скажем $\mathbf{k_z}$, выражение для комбинированной плотности состояний имеет следующий вид:

$$J_{cv}^{1D}(E) = \frac{2}{2\pi(ab)}\int dk_z \delta[E_c(\mathbf{k_z}) - E_v(\mathbf{k_z}) - E]. \quad (13.7)$$

В формуле (13.7) множитель $1/(ab)$ появляется из-за интегрирования по $\mathbf{k_x}$, $\mathbf{k_y}$ (a и b — размеры в x- и y-направлениях).

В одномерном, 1D-случае имеются две критические точки:

- Q_0(min) — $a = +1$;
- Q_1(max) — $a = -1$.

Пользуясь формулами (13.5), (13.6) и (13.7) и квадратичным разложением, легко установить аналитическое

Таблица 13.1

Аналитическое поведение комбинированной плотности состояний $J(E)$ в критических точках энергетического спектра в случаях 3D, 2D и 1D измерений

Размерность	Тип сингулярности	Комбинированная плотность состояний	
		$E < E_0$	$E > E_0$
3D	M_0	0	$(E - E_0)^{1/2}$
	M_1	$C - (E_2 - E)^{1/2}$	C
	M_2	C	$C - (E - E_2)^{1/2}$
	M_3	$(E_2 - E)^{1/2}$	0
2D	P_2	0	C
	P_1	$-\ln\lvert 1 - E/E_2\rvert$	$-\ln\lvert 1 - E_2/E\rvert$
	P_0	C	0
1D	Q_2	0	$(E - E_2)^{3/2}$
	Q_1	$(E_2 - E)^{3/2}$	0

поведение комбинированной плотности состояний вблизи критических точек во всех рассмотренных случаях 3-х, 2-х и 1-го измерений. Соответствующие результаты приведены в таблице 13.1. В таблице константа C соответствует аддитивному постоянному вкладу в комбинированную плотность состояний.

Зависимости комбинированной плотности состояний от энергии схематически продемонстрированы на рисунках 13.1–13.3 для трехмерного, двумерного и одномерного энергетического спектров соответственно.

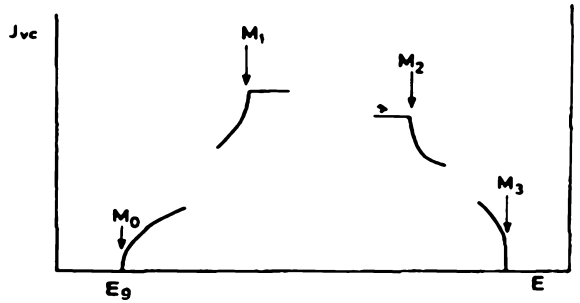

Рис. 13.1
Схематическое представление поведения комбинированной плотности состояний $J_{vc}(E)$ в функции энергии E вблизи критических точек в трехмерном случае

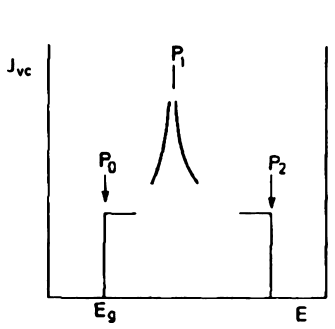

Рис. 13.2
Схематическое представление поведения $J_{vc}(E)$ в окрестности критических точек в двумерном случае

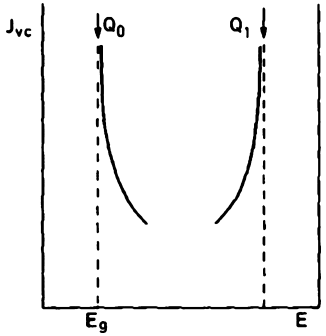

Рис. 13.3
Схематическое представление поведения $J_{vc}(E)$ в окрестности критических точек в одномерном случае

13.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ГЕРМАНИЯ

Вещественная и мнимая части диэлектрической функции могут быть рассчитаны исходя из зонной структуры полупроводника. Тщательное сравнение теоретических и экспериментальных кривых является наиболее прямой и строгой проверкой точности расчета зонной структуры. Такое сравнение позволяет также идентифицировать те оптические переходы в обратном пространстве, которыми обусловлены поведение и структура найденных в оптических экспериментах диэлектрических функций. Первый и достаточно успешный в количественном отношении результат был достигнут при интерпретации спектра Ge [3]. Выбор Ge был далеко не случайным, поскольку именно на кристаллическом германии в конце 1940-х гг. прошлого столетия был реализован первый полупроводниковый транзистор. На рисунке 13.4 приведен один из первых расчетов зонного энергетического спектра Ge, выполненный без учета спин-орбитального взаимодействия в работе [3].

Для расчета в зоне Бриллюэна выбиралось достаточно большое число точек, и для каждой из выбранных точек

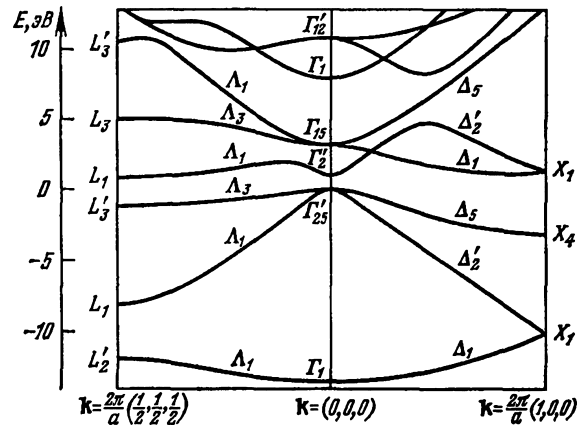

Рис. 13.4
Энергетический спектр Ge, рассчитанный без учета спин-орбитального взаимодействия [3]

методом полуэмпирического псевдопотенциала (или (**k**·**p**)-методом) рассчитывались энергетические уровни в валентных зонах и в зонах проводимости. Величины энергии вычислялись для большого числа значений волнового вектора **k**. В случае Ge число независимых точек составляло несколько тысяч. Отсюда возникает возможность определить, сколь часто встречается заданное значение разности энергий $E_{vc}(E)$ во всех возможных точках **k**-пространства в условиях равномерного распределения выбранных точек. Таким образом, численно определяется комбинированная плотность состояний для всех рассматриваемых пар валентных зон и зон проводимости во всей зоне Бриллюэна. Точность результатов зависит от числа взятых в **k**-пространстве точек, а также от принятой характерной энергии ΔE, в пределах которой разности энергий считаются одинаковыми. Точность расчета растет по мере уменьшения интервала ΔE и одновременного увеличения числа используемых точек в **k**-пространстве. Для вычисления диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ требуется, согласно формуле (9.36), разделить вычисленную комбинированную плотность состояний на ω^2 и умножить на постоянный коэффициент, содержащий квадрат матричного элемента перехода. Самосогласованность такой процедуры, ее надежность и точность устанавливаются с помощью проверки правила сумм (формула (12.4)). На рисунке 13.5 представлены результаты такого расчета, выполненные в работе [3]. Из рисунка 13.5 достаточно убедительно следует, что спектр $\varepsilon_2(\omega)$, а следовательно и спектр поглощения в интервале 0,8–7 эв удовлетворительно описывается при учете прямых оптических переходов из точек самой верхней валентной зоны $L_3' - \Gamma_{25}' - X_4$ в две самые низко расположенные зоны проводимости. Видно, что пики и ступенчатые изломы в плотности состояний отчетливо проявляются в экспериментально определенном спектре. Так, например, имеется ступенька, соответствующая переходу $\Gamma_{25}' \to \Gamma_2'$, а также еще одна ступенька при большей энергии, соответствующая переходу $\Gamma_{25}' \to \Gamma_{15}'$, которые соответствуют дипольно-разрешенным переходам. За уступом, соответствующим переходу $L_3' \to L_1$, следует пик,

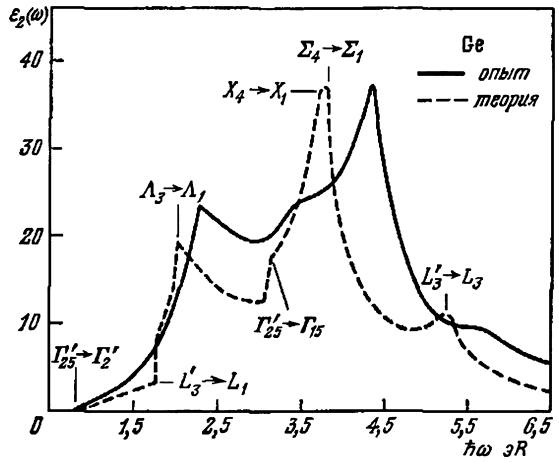

Рис. 13.5
Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\omega)$ германия, описывающий спектр поглощения света, согласно данным работы [3]:

сплошная линия соответствует экспериментальным результатам, штриховая отвечает теоретическим расчетам. Указаны типы оптических переходов (соответствующие пары точек в валентной зоне и зоне проводимости) в критических точках. Шкала энергий в эВ.

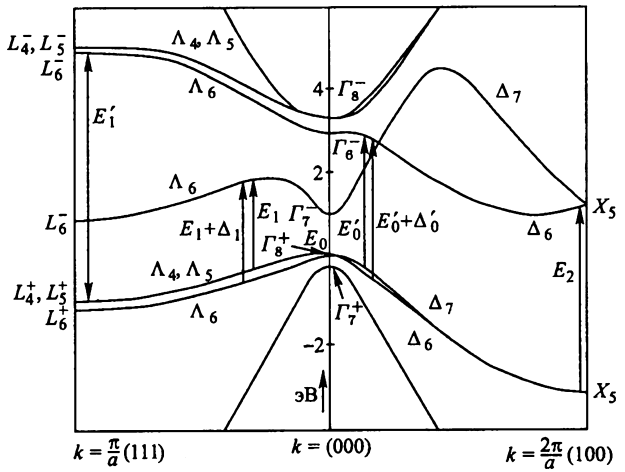

Рис. 13.6
Зонная схема Ge, рассчитанная в рамках расширенного (**k**·**p**)-метода, на которой показаны переходы, ответственные за появление структуры мнимой части диэлектрической функции ε_i на рисунке 13.7

связанный с переходом $\Lambda_3 \to \Lambda_1$ в некоторой точке на оси Λ. Виден резкий пик в области энергий 3,5 эв, который связан с почти вырожденными по энергии переходами в ряде точек с основным вкладом, проистекающим от перехода $X_4 \to X_1$.

Дальнейшее подтверждение этой интерпретации было получено при наблюдении спин-орбитального расщепления линий, связанных с переходами из состояний валентной зоны Γ'_{25}, L'_3 и Λ_3, а также при учете экситонных эффектов. На рисунке 13.6 приведена зонная схема Ge, рассчитанная в рамках расширенного $(\mathbf{k}\cdot\mathbf{p})$-метода, в которой представлена система обозначений прямых междузонных оптических переходов, предложенная Кардоной [6]. Переходы, происходящие в центре бриллюэновской зоны, а также вдоль направлений $\langle 111\rangle$ и $\langle 100\rangle$, обозначаются нижними индексами 0, 1 и 2, а именно E_0, E_1 и E_2 соответственно. На рисунке 13.6 в качестве иллюстрации эти переходы показаны стрелками на зонной схеме. Приведенная зонная структура была рассчитана с помощью расширенного $(\mathbf{k}\cdot\mathbf{p})$-метода, т. е. для всей зоны. В таком подходе волновой вектор электрона не ограничивается окрестностями вблизи критических точек, а простирается вплоть

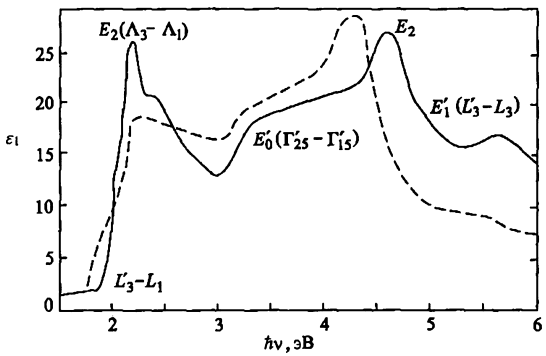

Рис. 13.7
Сравнение экспериментальных (пунктир) и расчетных (сплошная линия) значений мнимой части диэлектрической функции для Ge из работы [7]:

здесь же для сравнения приведены обозначения оптических переходов согласно работе [3].

до границ бриллюэновской зоны [5, 6]. Сравнение с экспериментом приведено на рисунке 13.7. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, ε_i, как правило, возрастает в начале прямого перехода, соответствующего наименьшей энергии. В полупроводниках типа алмаза, в частности, в германии, а также типа цинковой обманки этот переход обычно происходит в центре зоны Бриллюэна между самой верхней валентной зоной Γ_{4v} и самой нижней зоной проводимости Γ_{1c}, и в литературе на него часто ссылаются, как на переход E_0, согласно обозначению Кардона (рис. 13.6). В обозначениях работы [3] этот переход представляется как $\Gamma'_{25} \to \Gamma'_2$ (рис. 13.5). Если же в валентной зоне есть заметное спин-орбитальное взаимодействие, как, например, в полупроводниках, содержащих тяжелые элементы (As, In, Sb, O и др.), то это взаимодействие приводит к дублетному расщеплению этого перехода. Переход с большей энергией Γ_{7v}–Γ_{6c} с участием спин-отщепленной валентной зоны называется переходом $E_0 + \Delta_0$.

Выше края фундаментального поглощения ε_i, как правило, имеет асимметричный пик, связанный с переходами, проистекающими от восьми эквивалентных направлений $\langle 111\rangle$ в зоне Бриллюэна. Если спин-орбитальное расщепление невелико (как, например в Ge, Si и GaP), то наблюдается только один пик, который называется E_1-переходом. Согласно зонной структуре, такие переходы связаны с седловыми критическими точками типа M_1 в комбинированной плотности состояний. В этом случае продольная отрицательная приведенная масса, отвечающая этому переходу, очень велика, поэтому критические точки E_1-перехода часто моделируются как двумерные критические точки P_0. Если спин-орбитальное взаимодействие в валентной зоне велико, то E_1-переход расщепляется на дублет E_1 и $E_1 + \Delta_1$. С помощью расширенного $(\mathbf{k}\cdot\mathbf{p})$-метода можно показать, что спин-орбитальное расщепление Δ_1 вдоль кристаллографического направления $\langle 111\rangle$ в валентной зоне составляет примерно 2/3 от спин-орбитального расщепления Δ_0 в центре зоны [6]. Такое «правило 2/3», сформулированное Кардоной [6], является проверкой достоверности идентификации E_1-переходов.

Таблица 13.2

Спин-орбитальные расщепления валентной зоны в центре зоны Бриллюэна (Δ_0) и вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ (Δ_1) и их отношение в нескольких полупроводниках с тетраэдрической координацией [8]

Полупроводник	Δ_0, эВ	Δ, эВ	Δ_1/Δ
Si	0,044	0,03	1,47
Ge	0,296	0,187	1,58
GaN	0,019	0,032	0,59
GaAs	0,341	0,220	1,55
InP	0,108	0,133	0,81
InAs	0,38	0,267	1,42
InSb	0,803	0,495	1,62
ZnSe	0,432	0,27	1,59
CdTe	0,949	0,62	1,53

В таблице 13.2 приведены спин-орбитальные расщепления в центре зоны и вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ в нескольких полупровдниках с тетраэдрической координацией, включая Ge, из которой видно, что «правило 2/3» выполняется вполне удовлетворительно, за исключением GaN и InP.

Величина ε_i достигает сильного абсолютного максимума, известного как пик E_2. В этот пик дают вклад переходы, происходящие в широкой области зоны Бриллюэна вблизи границ в направлениях [100] и [110]. Некоторые из них ассоциируются с критическими точками типа M_2.

На отмеченные выше особенности накладывается более слабая структура, известная, согласно обозначениям Кардона, как E_0' и E_1'. Эта структура связана с переходами между валентной зоной и более высокими зонами проводимости в центре зоны и вдоль направления $\langle 111 \rangle$ соответственно.

Согласие между теорией и экспериментом, наблюдаемое на рисунках 13.5 и 13.7, указывает на то, что структура, проявляющаяся в оптических спектрах, несомненно, связана с критическими точками в плотности состояний. Современное состояние теории в этой области учитывает эффекты кулоновского взаимодействия фотовозбужденного электрона с остающейся дыркой, т. е. экситонные эффекты, что улучшает согласие с экспериментом. В частности, учет экситонных эффектов усиливает E_1-переходы, ослабляя одновременно E_1'-переходы. Наконец, заметим, что на практике в оптических переходах с большими энергиями содержатся очень часто вклады от нескольких критических точек разного типа. И только переходы E_0 и E_1 могут быть определенно отнесены к трехмерным критическим точкам M_0 и M_1 (или двумерным точкам P_0) сингулярностей Ван Хова.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Phillips, J. C.* Critical Points and Lattice Vibration Spectra // Phys. Rev. — 1956. — Vol. 104. — p. 1263.
2. *van Hove, L.* The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal // Phys. Rev. — 1953. — Vol. 89. — p. 1189.
3. *Brust*, D. Critical Points and Ultraviolet Reflectivity of Semiconductors / D. Brust, J. C. Phillips, F. Bassani // Phys. Rev. Lett. — Vol. 9. — P. 94.
4. *Brust*, D. Electronic Spectra of Crystalline Germanium and Silicon // Phys. Rev. — Vol. 134. — A1337.
5. *Cardona, M.* Energy-Band Structure of Germanium and Silicon: The k·p Method / M. Cardona, F. H. Pollak // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 142. — p. 530.
6. *Cardona, M.* Modulation Spectroscopy // Solid State Physics. — N. Y. : Academic Press., 1969. — Suppl. II. — p. 55.
7. *Higginbotham, C. W.* Band structure and optical properties of semiconductors: *PhD Thesis.* — Providence : Brown University, 1970.
8. *Cardona, M.* Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors / M. Cardona, N. E. Christinsen, G. Fasol // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 38. — p. 1806.

Глава 14. ДИПОЛЬНО РАЗРЕШЕННЫЙ ПРЯМОЙ КРАЙ СОБСТВЕННОГО ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Действие многих полупроводниковых устройств, таких как лазеры и фотоприемники, основано на использовании оптических переходов в области края фундаментального поглощения. Здесь нас будут интересовать полупроводники с прямым краем фундаментального, или собственного, поглощения, который определяется прямыми, или вертикальными, оптическими переходами между ближайшими экстремумами зон, валентной и проводимости, расположенными при одинаковых значениях волновых векторов $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$.

В очень распространенных случаях полупроводниковых соединений III–V, II–VI ближайшие экстремумы зон расположены в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = 0$, Γ — точка), и переходы между этими зонами, как правило, дипольно разрешены.

В случае прямого края фундаментального поглощения диэлектрическую проницаемость, а также коэффициент поглощения нетрудно вычислить. Представим разность энергий E_{cv} вблизи прямой энергетической щели E_g в виде квадратичного разложения по волновому вектору:

$$E_{cv}(\mathbf{k}) = E_g + (\hbar^2/2\mu)\mathbf{k}^2, \qquad (14.1)$$

где μ — приведенная (оптическая) эффективная масса, $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$.

Для комбинированной плотности состояний $J_{cv}(E)$ (в рассматриваемом случае вблизи критической точки M_0) получаем:

$$J_{cv}(E) = \begin{cases} \left[2^{\frac{1}{2}}\mu^{\frac{3}{2}}(\pi^2\hbar^3)\right](E_{cv} - E_g)^{1/2} & \text{для всех } E_{cv} > E_g \\ 0 \quad \text{для всех } E_{cv} < E_g \end{cases}. \qquad (14.2)$$

Используя полученный результат для комбинированной плотности состояний, нетрудно найти выражения для мнимой части диэлектрической проницаемости, а также для коэффициента поглощения вблизи прямой щели E_g в функции энергии фотона или частоты. Эти выражения имеют следующий вид:

$$\varepsilon_i(\omega) = 2\left(\frac{2\mu}{\hbar^3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{|P_{cv}|^2}{m_0^2\omega^2}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{для } \hbar\omega > E_g \qquad (14.3)$$

и

$$\varepsilon_i(\omega) = 0 \quad \text{для } \hbar\omega < E_g; \qquad (14.4)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_i}{nc} = 2\left(\frac{2\mu}{\hbar^3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{|P_{cv}|^2}{m_0^2 nc\omega}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{для } \hbar\omega > E_g \qquad (14.5)$$

и

$$\alpha(\omega) = 0 \quad \text{для } \hbar\omega < E_g. \qquad (14.6)$$

Согласно формулам (14.3) и (14.5) зависимость ε_i^2 или квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона должна быть прямой линией. Величину энергетической щели (прямой запрещенной зоны) можно отыскать по пересечению этой линии с осью абсцисс (шкалой энергий фотонов), а квадрат модуля матричного элемента перехода можно определить из наклона этой прямой линии. Пример графика зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона для PbS представлен на рисунке 14.1,

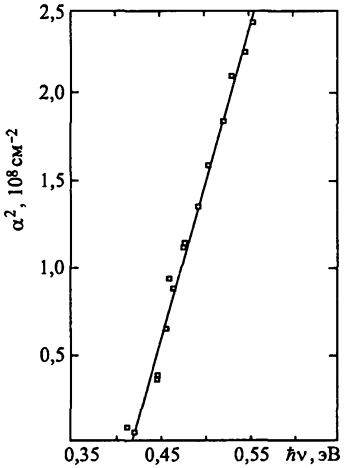

Рис. 14.1
Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона для PbS [1]

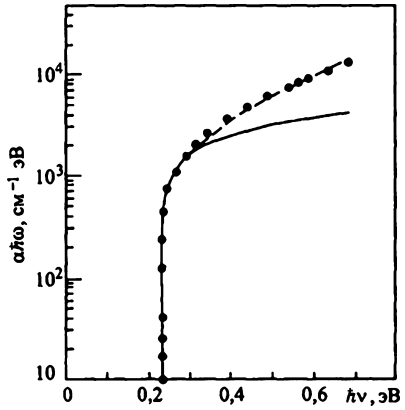

Рис. 14.2
Полулогарифмическая зависимость коэффициента поглощения InSb от энергии фотона, $T = 5$ К:

сплошная линия — расчет с учетом корневой зависимости; пунктир — расчет с учетом матричного элемента; точка пересечения с осью абсцисс дает величину прямой щели [2].

а полулогарифмическая зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона для InSb показана на рисунке 14.2. В обоих случаях точка пересечения с осью абсцисс дает величину прямой энергетической щели.

ДИПОЛЬНО-ЗАПРЕЩЕННЫЙ ПРЯМОЙ КРАЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Теперь рассмотрим случай, который относится к прямозонному полупроводнику, у которого прямой электрический дипольный переход между вершиной валентной зоны и самым нижним минимумом зоны проводимости запрещен правилами отбора. Одним из примеров прямозонного полупроводника с «запрещенным» краем прямого фундаментального поглощения являются кристаллы закиси меди, Cu_2O. Причина дипольного запрета состоит в том, что экстремумы одноэлектронных состояний как зоны проводимости, так и валентной зоны находятся в центре зоны Бриллюэна и являются четными (образованы из атомных s-орбиталей). Однако, как известно, электрические дипольные переходы разрешены между состояниями различной четности.

Если $|P_{vc}|^2 = 0$ в критической точке M_0 это означает, что следует рассмотреть возможность того, что $|P_{vc}|^2 \neq 0$ для волновых векторов $\mathbf{k}$, находящихся несколько в стороне от критической точки. Феноменологически можно

разложить $|P_{vc}(\mathbf{k})|^2$ в ряд Тейлора по степеням $\mathbf{k}$. Предполагая $|P_{vc}|^2 = 0$ при $\mathbf{k} = 0$ и ограничившись первым ненулевым членом разложения, получим:

$$|P_{vc}(\mathbf{k})|^2 \cong |dP_{vc}/d\mathbf{k}|^2\mathbf{k}^2. \qquad (14.7)$$

При подстановке (14.7) в выражение для матричного элемента оптического перехода появляется член, пропорциональный $\mathbf{k}^2$. В конечном итоге, для полупроводника с прямой «запрещенной» щелью мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_i(\omega)$ зависит от энергии фотона следующим образом:

$$\varepsilon_i(\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}} & \text{для } \hbar\omega > E_g; \\ 0 & \text{для } \hbar\omega < E_g. \end{cases} \qquad (14.8)$$

Для «запрещенного» края фундаментального поглощения $\varepsilon_i(\omega)$ возрастает гораздо медленнее с ростом энергии фотона, по сравнению с дипольно-разрешенным краем. Поэтому «запрещенный» край фундаментального поглощения труднее идентифицировать, кроме тех случаев, когда в спектрах проявляются достаточно интенсивные экситонные эффекты, которые будут отдельно рассмотрены в главе 20.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schoolar, R. B.* Optical Constants of Lead Sulfide in the Fundamental Absorption Edge Region / R. B. Schoolar, J. R. Dixon // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 137. — p. A667.
2. *Johnson, E.J.* Absorption near the Fundamental Edge // Semiconductors and Semimetals. — N. Y. : Academic Press, 1967. — Vol. 3. — P. 153–258.

Глава 15. НЕПРЯМЫЕ МЕЖДУЗОННЫЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Помимо прямозонных полупроводников, которые мы рассмотрели в предыдущей главе, имеется довольно обширный класс полупроводников с непрямой щелью (будем их именовать в дальнейшем непрямозонными полупроводниками), у которых ближайшие экстремумы зон, валентной и проводимости, существенно разнесены в **k**-пространстве на величину равную или близкую бриллюэновскому импульсу. К числу таких полупроводников относятся атомные, алмазоподобные полупроводники Ge, Si, кристаллический алмаз, некоторые полупроводниковые соединения III–V и II–YI со структурой цинковой обманки, например, GaP, AlAs, CdTe, а также халькогениды серебра AgBr, AgCl и некоторые другие соединения. Типичная картина зонного устройства таких полупроводников продемонстрирована на рисунке 15.1. Совершенно очевидно, что в собственно непрямозонном полупроводнике, свободном от примесей и дефектов, только за счет электрон-фотонного взаимодействия невозможно возбудить электрон из вершины валентной зоны в электронную долину, расположенную на краю зоны Бриллюэна. Этот запрет следует из закона сохранения волнового вектора, следующего из трансляционной симметрии кристалла, так как импульс фотона чрезвычайно мал в сравнении с бриллюэновским импульсом. И, тем не менее, в таких непрямозонных полупроводниках, достаточно чистых и специально нелегированных, наблюдаются достаточно протяженные и относительно слабые по интенсивности

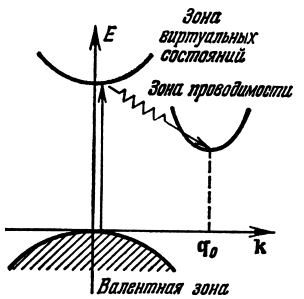

Рис. 15.1
Схема непрямых межзонных оптических переходов с участием фононов:

с помощью света электрон из валентной зоны возбуждается в виртуальное (промежуточное) состояние вышерасположенной зоны проводимости, из которого с участием фонона, благодаря электрон-фононному взаимодействию, рассеивается в конечное электронное состояние зоны проводимости, расположенное на краю зоны Бриллюэна.

хвосты поглощения, которые простираются в сторону меньших энергий относительно края фундаментального поглощения, связанного с прямыми междузонными переходами в этих полупроводниках. Природа таких длинноволновых хвостов поглощения, как станет ясно из последующего текста, связана с непрямыми оптическими переходами, обусловленными электрон-фононным взаимодействием. Такая идея прозвучала в работе Дж. Бардина с соавторами еще в середине 1950-х гг. [1], в которой впервые была проанализирована роль деформационного электрон-фононного взаимодействия и связанных с ним непрямых электрон-фононных оптических переходов. Эта работа была нацелена, прежде всего, на объяснение происхождения длинноволновых хвостов собственного фундаментального поглощения в непрямозонных и чистых кристаллах Ge. Выбор германия был не случаен, учитывая успешное создание первого транзистора именно в этом полупроводнике.

На качественном уровне электрон-фононное взаимодействие возникает вследствие изменения потенциальной энергии электрона при смещении атомов или ионов в результате их колебаний. Поэтому гамильтониан деформационного электрон-фононного взаимодействия феноменологически можно записать в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{e\text{-}ph} = \sum_{\mathbf{q}} \left[V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{q}r+\Omega_{\mathbf{q}}t)} + V^{*}_{\mathbf{q}} a^{+}_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}r+\Omega_{\mathbf{q}}t)} \right], \qquad (15.1)$$

где Ω_q и $\mathbf{q}$ — частота фонона и его волновой вектор, соответственно; $a_{\mathbf{q}}$ и $(a^{+}_{\mathbf{q}})$ — операторы уничтожения (рождения)

фононов в представлении вторичного квантования. Матричные элементы операторов $\mathrm{a}_{\mathbf{q}}$ и $\mathrm{a}_{\mathbf{q}}^{+}$ в системе волновых функций, зависящих от чисел заполнения фононов, записываются в стандартном виде:

$$\langle n-z|\mathrm{a}_{\mathbf{q}}|n\rangle=\sqrt{n},\quad \langle n+1|\mathrm{a}_{\mathbf{q}}^{+}|n\rangle\sqrt{n+1}. \qquad (15.2)$$

Символом $|n\rangle$ обозначена волновая функция состояния, в котором число заполнения фонона $n_{\mathbf{q}}$ в условиях термодинамического равновесия дается формулой Бозе — Эйнштейна:

$$n_{\mathbf{q}}=\frac{1}{e^{\left(\frac{\hbar\Omega_{\mathbf{q}}}{\mathrm{k}T}\right)}-1},$$

где $\hbar\Omega_{\mathbf{q}}$ — энергия фонона.

Теперь раскроем смысл оператора электрон-фононного взаимодействия $\mathrm{V}_{\mathbf{q}}$ в формуле (15.1). Будем исходить из весьма упрощенной модели, беря за основу атомный полупроводник и представляя потенциальную энергию электрона в таком кристалле в виде суммы слагаемых атомного типа. Каждое слагаемое, согласно предположению, отвечает мгновенному положению данного атома и не меняет своей формы при его движении. Тогда гамильтониан возмущения, описывающий взаимодействие электрона с решеткой, можно записать в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{eL}=\sum_{R_j}[\mathrm{V}(r-R_j-\delta\mathbf{R}_{\mathbf{j}})]-\mathrm{V}(r-R_j), \qquad (15.3)$$

где $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{j}}$ — вектор смещения j-го атома при колебаниях; $\mathrm{V}(r-R_j)$ — потенциальная энергия электрона в поле атома, расположенного в точке R_j, и суммирование ведется по всем равновесным положениям атомов в кристалле R_j. Линеаризуем (15.3), ограничившись членами первого порядка разложения в ряд по смещениям $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{j}}$:

$$\mathcal{H}_{eL}=-\sum_{R_j}\delta\mathbf{R}_{\mathbf{j}}\cdot\nabla_r\mathrm{V}(r-R_j). \qquad (15.4)$$

Благодаря трансляционной симметрии решетки также целесообразно представить $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{j}}$ в виде разложения по нормальным координатам. В конечном итоге получим гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, который представляет собой сумму слагаемых, каждое из которых соответствует определенному фонону той или иной ветви фононного спектра и отвечает определенной поляризации:

$$\mathcal{H}_{e-ph}=\left(\frac{\hbar}{2M\Omega_{\mathbf{q}}}\right)^{1/2}\times$$
$$\times\left[\mathrm{a}(\mathbf{q})\sum_{R_j}\mathbf{e}_{\alpha}\exp(i\mathbf{q}\cdot R_j)\cdot\nabla_r\mathrm{V}(r-R_j)+\text{к. с.}\right], \qquad (15.5)$$

где $\mathbf{e}_{\alpha}$ — единичный вектор поляризации фонона; M — масса всего кристалла. Выражение (15.5) можно представить еще и в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{e\text{-}ph}=\mathrm{a}(\mathbf{q})e^{-i\omega\mathbf{q}t}\cdot\mathrm{V}_{\mathrm{p}}(\mathbf{q},\,r)+\text{к. с.}, \qquad (15.6)$$

где

$$\mathrm{V}_{\mathrm{p}}(\mathbf{q},r)=\left(\frac{\hbar}{2M\Omega_q}\right)^{1/2}\sum_{R_j}\exp(i\mathbf{q}\cdot R_j)\mathbf{e}_{\alpha}\cdot\nabla_r\mathrm{V}(r-R_j). \qquad (15.7)$$

Оператор $\mathrm{V}_{\mathrm{p}}(\mathbf{q},\,r)$ (выражение (15.7)), по сути, есть функция Блоха с волновым вектором $\mathbf{q}$. Первое и второе слагаемые в правой части (15.6) ответственны за поглощение и испускание фонона с заданным волновым вектором $\mathbf{q}$.

Теперь можно записать полный гамильтониан нестационарного возмущения для описания непрямых электрон-фононных оптических переходов в виде:

$$\hat{\mathcal{H}}=\mathcal{H}_{eR}+\mathcal{H}_{e\text{-}ph}, \qquad (15.8)$$

где $\mathcal{H}_{eR}$ и $\mathcal{H}_{e\text{-}ph}$ — операторы электрон-фотонного и электрон-фононного взаимодействий, соответственно. Предполагается, что оба возмущения достаточно слабы, что позволяет применить теорию возмущений. Далее будем пользоваться вторым приближением нестационарной теории возмущений. Для расчета вероятности оптического перехода будем опираться на зонную схему, изображенную на рисунке 15.1. Итак, мы рассматриваем процесс, когда валентный электрон из потолка валентной зоны с волновой функцией $\psi_{v\mathbf{k}_1 s}$ в результате поглощения фотона

и последующего рассеяния с участием фонона попадает в нижайшую зону проводимости с минимумом на краю зоны Бриллюэна, где его волновая функция становится $\psi_{c\mathbf{k}_2 s}$. В этом процессе поглощаются фотон с энергией $\hbar\omega$ и одновременно поглощается (рождается) фонон с волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ и энергией $\hbar\Omega_q$. Под действием электрон-фотонного возмущения H_{eR} электрон из валентной зоны совершает прямой оптический переход в зону проводимости, которая играет роль промежуточного (виртуального) состояния. Как правило, роль промежуточного состояния выполняет зона проводимости, ближайшая по своему энергетическому расположению к рассматриваемой валентной зоне, в которую прямой переход дипольно разрешен, хотя, в принципе, промежуточных состояний может быть несколько. При таком мгновенном вертикальном переходе сохраняется импульс из-за трансляционной симметрии кристалла, но не сохраняется энергия. Практически одновременно с этим процессом, вследствие электрон-фононного нестационарного возмущения, электрон рассеивается в зону проводимости на край зоны, приобретая при этом большой бриллюэновский импульс за счет поглощения (или рождения) фонона. Такой процесс рассеяния также должен быть разрешенным.

В рассматриваемом процессе вероятность непрямого перехода в единицу времени с одновременным поглощением фотона и фонона запишем следующим образом:

$$\Pi_{absv\mathbf{k}_1 s\to c\mathbf{k}_2 s} = \\ = \frac{2\pi}{\hbar}\cdot\left|\frac{\langle\psi_{c\mathbf{k}_2}|\mathrm{V_p}(\mathbf{q},r)|\psi_{i\mathbf{k}_1}\rangle n_q^{1/2}\langle\psi_{i\mathbf{k}_1}|\mathbf{e}_0\cdot p|\psi_{v\mathbf{k}_1}\rangle}{(E_i(\mathbf{k}_1)-E_v(\mathbf{k}_1)-\hbar\omega)}\right|\times \\ \times\delta(E_c(\mathbf{k}_2)-E_v(\mathbf{k}_1)-\hbar\omega-\hbar\Omega_{\mathbf{q}}). \qquad (15.9)$$

В этом выражении для вероятности перехода учитывается только одно промежуточное (виртуальное) состояние $\psi_{i\mathbf{k}_1}$, которым, в рассматриваемом процессе, является ближайшая к валентной зоне зона проводимости, расположенная в центре зоны Бриллюэна, а волновые функции $\psi_{v\mathbf{k}_1}$ и $\psi_{c\mathbf{k}_2}$ отвечают потолку валентной зоны начального и дну зоны проводимости конечного состояний соответственно. Если роль других промежуточных состояний существенна, то их аддитивный вклад несложно учесть соответствующим суммированием. В формуле (15.9) через $n_{\mathbf{q}}$ обозначено число заполнения фононов с волновым вектором $\mathbf{q}$, а энергетический знаменатель представляет собой разность энергий промежуточного и конечного состояний.

Далее стандартным способом можно получить выражение для коэффициента поглощения:

$$\alpha_{ph.abs.(\omega)} = \frac{4\pi^2e^2}{ncm^2\omega}\iint\frac{2}{(2\pi)^3(2\pi)^3}d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2\times \\ \times\left|\frac{\langle\psi_{c\mathbf{k}_2}|\mathrm{V_p}(\mathbf{q},r)|\psi_{i\mathbf{k}_1}\rangle n_q^{1/2}\langle\psi_{i\mathbf{k}_1}|\mathbf{e}_0\cdot p|\psi_{v\mathbf{k}_1}\rangle}{(E_i(\mathbf{k}_1)-E_v(\mathbf{k}_1)-\hbar\omega)}\right|^2\times \\ \times\delta(E_c(\mathbf{k}_2)-E_v(\mathbf{k}_1)-\hbar\omega-\hbar\Omega_{\mathbf{q}}). \qquad (15.10)$$

Интегрирование в (15.10) ведется по бриллюэновской зоне. Целесообразно сделать ряд упрощений, чтобы применить формулу (15.10) для практических целей. Будем считать зоны изотропными, а также допустим, что величина

$$C = \left|\frac{\langle\psi_{c\mathbf{k}_2}|\mathrm{V_p}(\mathbf{q},r)|\psi_{i\mathbf{k}_1}\rangle n_{\mathbf{q}}^{1/2}\langle\psi_{i\mathbf{k}_1}|\mathbf{e}_0\cdot p|\psi_{v\mathbf{k}_1}\rangle}{(E_i(\mathbf{k}_1)-E_v(\mathbf{k}_1)-\hbar\omega)}\right|^2,$$

фигурирующая в подынтегральном выражении (15.10), не зависит от волновых векторов $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$. Такое приближение достаточно обоснованно в случае разрешенных переходов, а также в условиях, когда энергетический знаменатель в формуле (15.10) не слишком мал. Затем, учитывая, что непрямые переходы совершаются в относительно небольшой окрестности экстремума зоны проводимости с волновым вектором $\mathbf{q}_0$ в конечном состоянии, можно с хорошим приближением принять энергию фонона равной константе $\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$, а также считать, что число заполнения фононов $n_{\mathbf{q}_0}$ не зависит от волновых векторов $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$. После таких, вполне оправданных, упрощений выражение (15.10) приобретает следующий вид:

$$\alpha_{ph.abs.(\omega)} \cong \frac{4\pi^2e^2}{ncm^2\omega}\iint\frac{2}{(2\pi)^3(2\pi)^3}d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2\times \\ \times\delta(E_c(\mathbf{k}_2)-E_v(\mathbf{k}_1)-\hbar\omega-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}). \qquad (15.11)$$

Предполагая квадратичный закон дисперсии в электронных зонах, можно написать:

$$E_c(\mathbf{k}_2)=\frac{\hbar^2\mathbf{k}_2^2}{2m_c^*}+E_g^i \quad \text{и} \quad E_v(\mathbf{k}_1)=-\frac{\hbar^2\mathbf{k}_1^2}{2m_v^*}, \qquad (15.12)$$

где $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ — волновые векторы, которые отсчитываются каждый от своего экстремума; E_g^i — ширина непрямой щели в соответствии с рисунком 15.1. Если подставить выражения (15.12) в уравнение (15.11), затем перейти к полярным координатам и выполнить интегрирование, получим:

$$\iint\frac{2}{(2\pi)^3(2\pi)^3}d\mathbf{k}_1d\mathbf{k}_2\cdot\left(\frac{\hbar^2\mathbf{k}_2^2}{2m_c^*}+\frac{\hbar^2\mathbf{k}_1^2}{2m_v^*}+E_g^i-\hbar\omega-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}\right)=$$
$$=\begin{cases}0 & \text{при } \hbar\omega<E_g^i-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}\\ \dfrac{1}{8(2\pi)^3}\left(\dfrac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}n_{\mathbf{q}_0}(\hbar\omega-E_g^i+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})^2 & \\ \quad \text{при } \hbar\omega>E_g^i-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0} & \end{cases} \qquad (15.13)$$

В конечном итоге, мы установили, что коэффициент поглощения света, соответствующий непрямым электрон-фононным переходам с абсорбцией фонона $\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$, дается выражением:

$$\alpha_{ph.abs.(\omega)}=\begin{cases}0 & \text{при } \hbar\omega<E_g^i-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0};\\ C_1n_{\mathbf{q}_0}(\hbar\omega-E_g^i+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})^2 & \text{при } \hbar\omega>E_g^i-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0},\end{cases} \qquad (15.14)$$

где

$$C_1=\frac{C}{\omega}\frac{4\pi^2e^2}{ncm^2\omega}\frac{1}{8(2\pi)^3}\left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Непрямые электрон-фононные переходы происходят также и с эмиссией фононов. Вклад таких переходов в результирующее электрон-фононное поглощение нетрудно определить, если в формуле (15.14) изменить знак энергии фонона и заменить множитель $n_{\mathbf{q}_0}$ на $(n_{\mathbf{q}_0}+1)$. В конечном итоге, для коэффициента электрон-фононного поглощения с эмиссией фононов с волновым вектором $\mathbf{q}_0$ получим:

$$\alpha_{ph.emiss.(\omega)}=\begin{cases}0 & \text{при } \hbar\omega<E_g^i+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0};\\ C_1(n_{\mathbf{q}_0}+1)(\hbar\omega-E_g^i-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}) & \\ \quad \text{при } \hbar\omega>E_g^i+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}. & \end{cases} \qquad (15.15)$$

Результирующий спектр электрон-фононного поглощения дается аддитивным вкладом спектров с абсорбцией и эмиссией фононов:

$$\alpha_{sum}=\alpha_{ph.abs.(\omega)}+\alpha_{\text{ph.emiss.}(\omega)}. \qquad (15.16)$$

Таким образом, мы установили, что коэффициент электрон-фононного поглощения, во-первых, квадратично зависит от энергии фотона, а, во-вторых, соответствующий спектр электрон-фононного поглощения содержит две ступеньки с четко очерченными длинноволновыми порогами. Длинноволновая (так называемая стоксова) ступенька, отвечающая переходам с абсорбцией фононов, имеет порог $\hbar\omega_s=E_g^i-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$, а коротковолновая (антистоксова) ступенька, соответствующая электрон-фононным переходам с эмиссией фононов, имеет другой порог $\hbar\omega_a=E_g^i+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$. Расстояние между указанными порогами составляет удвоенную энергию фонона $2\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$, а энергия, соответствующая середине расстояния между порогами ступенек, в точности отвечает энергии непрямой щели E_g^i. Другой достопримечательностью электрон-фононных спектров поглощения является их сильная чувствительность к температуре, что связано с присутствием в выражениях (15.14) и (15.15) числа заполнения фононов $n_{\mathbf{q}_0}$. Так, при охлаждении кристалла, $T\to 0$, поглощение в длинноволновой электрон-фононной ступеньке драматически уменьшается из-за «вымораживания» равновесных фононов $(n_{\mathbf{q}_0}\to 0)$, тогда как поглощение в коротковолновой ступеньке, уменьшаясь, стремится к предельной величине, что связано с процессами спонтанной эмиссии фононов. Подчеркнем также, что в оптических электрон-фононных переходах с заданным волновым вектором $\mathbf{q}_0$ могут принимать, в принципе, участие и другие фононы, каждый из которых при этом дает свой аддитивный вклад в коэффициент поглощения, который описывается формулами (15.14) и (15.15).

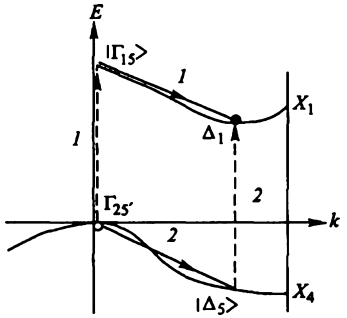

Рис. 15.2
Схема зонной структуры непрямозонного полупроводника Si:

переход, обусловленный электрон-фононным взаимодействием $H_{e\text{-}ph}$, изображен сплошной линией, а переход, обусловленный электрон-фотонным взаимодействием H_{eR}, — пунктиром. Промежуточные состояния обозначены как $|\Gamma_{15}\rangle$ в процессе *1* и $|\Delta_5\rangle$ в процессе *2*.

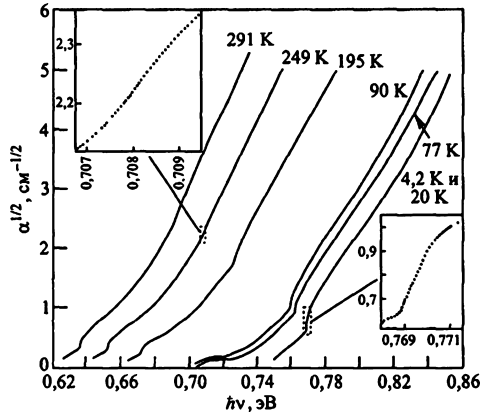

Рис. 15.3
Край поглощения Ge, связанный с непрямыми электрон-фононными переходами:

на вставках показана структура спектров, обусловленная экситонными эффектами [2].

В случае кремния помимо процесса *1*, подробно проанализированного выше, возможен и другой процесс непрямого электрон-фононного оптического поглощения с участием фонона, обозначенный на рисунке 15.2 цифрой *2*. Оба процесса похожи в отношении конечного состояния, однако, для процесса *2* промежуточным состоянием является состояние $|\Delta_5\rangle$ в валентной зоне. В случае Si оба процесса (*1* и *2*) из-за особенностей зонного спектра оказываются существенными. Оба процесса дают одинаковую спектральную и температурную зависимости в спектрах поглощения, и их вклады в спектр складываются аддитивно.

На рисунках 15.3–15.5 в качестве иллюстрации приведены спектры электрон-фононного поглощения Ge, Si и GaP и их поведение при вариации температуры. В случае Ge на вставках к спектрам указаны спектральные особенности электрон-фононного поглощения, обусловленные экситонными эффектами, о которых речь пойдет позже в соответствующих разделах.

Подчеркнем, что в оптических переходах с заданным волновым вектором может принимать участие целый ряд фононов, и каждый из них дает свой вклад в спектр поглощения, описываемый формулами (15.14) и (15.15) (например, рис. 15.5).

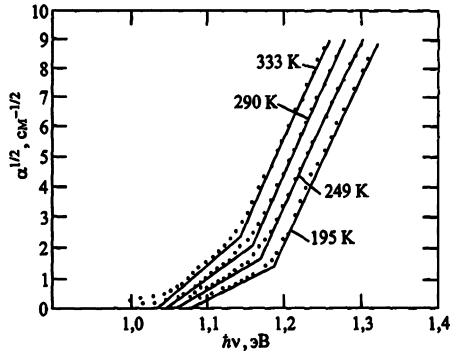

Рис. 15.4
Зависимость квадратного корня коэффициента электрон-фононного поглощения Si для нескольких температур:

наблюдаемые ступеньки (линейные участки спектров) отвечают переходам с поглощением и эмиссией фононов [3].

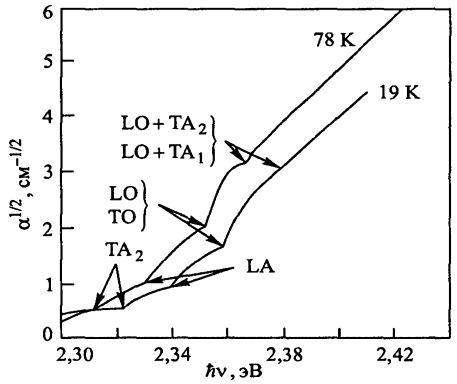

Рис. 15.5
Зависимость квадратного корня коэффициента электрон-фононного поглощения GaP при двух температурах:

стрелками указаны пороги поглощения различных фононных мод [5].

Задача о том, какие именно фононы принимают участие в непрямых оптических переходах, решается достаточно точно с помощью анализа правил отбора. По соображениям симметрии разрешены лишь те переходы, у которых одновременно отличны от нуля как матричный элемент соответствующей компоненты оператора импульса (т. е. виртуальный оптический переход дипольно-разрешен), так и матричный элемент оператора электрон-фононного взаимодействия, $V_p(\mathbf{q}, r)$. Матричные элементы вычисляются с учетом свойств симметрии фононов рассматриваемой колебательной ветви, так и электронных волновых функций начального, промежуточного (виртуального) и конечного состояний. Такие правила отбора были сформулированы, в частности, для германия и кремния Дж. Хапфилдом и М. Лэксом в работе [6], а для ряда полупроводниковых соединений, в частности, слоистых полупроводников, Ф. Бассани с соавторами в работе [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bardeen, J.* Photoconductivity property of PbS / J. Bardeen, F. J. Blatt, L. J. Hall ; edited by R. J. Breckenridge et al. // In Photocoductivity conference. — N. Y. : John Wiley&Sons, 1956. — p. 146.
2. *MacFarlane, G. G.* Infrared Absorption of Germanium near the Lattice Edge / G. G. MacFarlane, V. Roberts // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 97. — p. 1714.
3. *MacFarlane, G.G.* Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Ge / G. G. MacFarlane, N. P. McLean, J. E. Quarrington, V. Roberts // Phys. Rev. — 1957. — Vol. 108. — p. 1377.
4. *MacFarlane, G. G.* Infrared Absorption of Silicon Near the Lattice Edge / G.G. MacFarlane, V. Roberts // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 98. — p. 1865.
5. *Gershenson, M.* Radiative transitions near the band edge of GaP / M. Gershenson, D. G. Thomas, R. E. Dietz ; edited by A. C. Stickland // Proc. Inter. Conf. on the Physics of Semiconductors. — London : IOP, 1962. — P. 752.
6. *Lax, M.* Selection Rules Connecting Different Points in the Brillouin Zone / M. Lax, J. J. Hopfield // Phys. Rev. — 1961. — Vol. 124. — p. 115.
7. *Bassani, F.* Band Structure and Electronic Properties of AgCl and AgBr // F. Bassani, R. S. Knox, W. Fowler // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 137. — p. A1217.

Глава 16. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ И ПОЛУПРОВОДНИКЕ

16.1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ

При рассмотрении свободных электронов в кристаллической среде их вклад можно отнести как к электропроводности, так и к диэлектрической проницаемости, каждая из этих физических величин является комплексной. Анализируя оптические свойств простого металла*, рассмотрим вклад свободных электронов в диэлектрическую проницаемость. Будем исходить из уравнения движения свободных электронов в поле электромагнитной волны, которое аналогично уравнению движения для связанных электронов в диэлектрике (выражение (6.2)), если в последнем положить возвращающую силу, $-m\omega_0^2 x$, равной нулю. Такой подход к решению проблемы был впервые предложен и развит Друде [1]. Следуя этому подходу и полагая в формуле (6.8) $\omega_0 = 0$, для комплексной диэлектрической функции металла получим следующее выражение:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \qquad (16.1)$$

* Под простыми подразумеваются металлы, у которых электроны проводимости проистекают только из атомных *s*- или *p*-оболочек. Примерами могут служить щелочные металлы, алюминий, у которого электроны проводимости происходят из $(3s)^2$- и 3*p*-валентной оболочки. В рамках простой модели «желе», предложенной еще Зоммерфельдом, положительные ионы заменяются равномерно размазанным положительным зарядом, или фоном, благодаря которому выполняется обязательное условие электрической нейтральности образца. Модель «желе» содержит лишь один параметр — концентрацию электронов n_0, или среднее межчастичное расстояние. Металлы с незаполненными *d*-оболочками являются отдельным предметом и здесь не будут рассматриваться.

Лоренцеву поправку в случае простого металла вводить не следует. Эта поправка учитывает разницу между средним и локальным полем. Однако в простом металле волновая функция свободного электрона почти равномерно распределена по элементарной ячейке, так что действующее локальное поле очень близко к среднему. Этот вопрос детально рассмотрен Дарвиным в работе [3]. Будем помнить, что в формуле (16.1) представлена диэлектрическая функция без учета вклада электронов в заполненных оболочках атомных остовов. Этот вклад может быть существенным, и этот вопрос будет рассмотрен несколько позже.

Итак, основываясь на выражении (16.1), для вещественной, $\varepsilon_1(\omega)$, и мнимой, $\varepsilon_2(\omega)$, частей диэлектрической функции для нормального, простого металла получаем:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2 = 1 - \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{\omega^2 + \gamma^2}; \qquad (16.2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa = \frac{\gamma}{\omega} \cdot \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{\omega^2 + \gamma^2}. \qquad (16.3)$$

Обсудим структуру этих выражений. Есть три величины, имеющие размерность частоты: плазменная частота $\omega_P = (Ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}$; коэффициент затухания γ и статическая электрическая проводимость $\sigma = Ne^2/m\gamma$ ($\gamma^{-1} \cong t_0$ — величина, связанная с временем свободного пробега электрона). Видно, что плазменная частота ω_P представляет собой среднее геометрическое частот σ/ε_0 и γ, а именно:

$$\omega_P^2 = Ne^2/m\varepsilon_0 = \gamma \cdot \sigma/\varepsilon_0. \qquad (16.4)$$

Интересно взглянуть на масштабы частот перечисленных выше величин γ, ω_P и σ/ε_0, взяв в качестве примера медь — самый распространенный в электротехнике металл. Перечисленные величины имеют следующие типичные значения:

$$\gamma \cong 4 \cdot 10^{13} \text{ рад/с}, \tau \cong 2{,}5 \cdot 10^{-14} \text{ с};$$
$$\omega_P \cong 1{,}7 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1};$$
$$\sigma/\varepsilon_0 \cong 6{,}7 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}.$$

Угловым частотам этих величин соответствуют следующие длины волн: γ отвечает длине волны инфракрасного диапазона около 47 мкм; ω_P соответствует длина волны ультрафиолетового диапазона, примерно равная 1150 Å; σ/ε_0 отвечает рентгеновскому диапазону. В отличие от проводимости, константа затухания и плазменная частота определяют вполне характерные области частот в оптическом спектре металла. Поэтому проанализируем соотношения (16.2)–(16.3) и поведение оптических величин n и κ при непрерывном переходе от очень высоких частот к самым низким.

Итак, пусть $\omega > \omega_P$, т. е. мы находимся в рентгеновском диапазоне. Поскольку $\omega \gg \gamma$, затуханием можно пренебречь. В этой области произведение $2n\gamma \cong 0$, так что поглощение, определяемое величиной , также будет пренебрежимо мало. Таким образом, выражение (16.2) принимает вид:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 = 1 - \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{\omega^2} = 1 - \left(\frac{\omega_P}{\omega}\right)^2. \qquad (16.5)$$

Видно, что в области высоких частот, $\omega > \omega_P$, простой металл (в рамках модели «желе») полностью прозрачен для электромагнитного излучения. Однако непосредственно использовать полученный результат в теории реальных металлов следует с большой осторожностью, поскольку с учетом взаимодействия электронов с решеткой (это в большей степени касается легированных полупроводников), а также с учетом электронов заполненных оболочек атомных остовов выражение (16.5) может оказаться неприменимым. Тем не менее, при достаточно высоких энергиях, вклад, вносимый перечисленными причинами в случае простых металлов, является незначительным и формула (16.5) становится приближенно верной.

Плазменную частоту можно найти, определяя точку в шкале энергий, в которой $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \cong 0$. Так, щелочные металлы довольно хорошо описываются моделью «желе», и для этих металлов плазменная частота составляет величину порядка 10^{16} с$^{-1}$. Это означает, что в ультрафиолетовой области спектра, на частотах $\omega > \omega_P$, эти

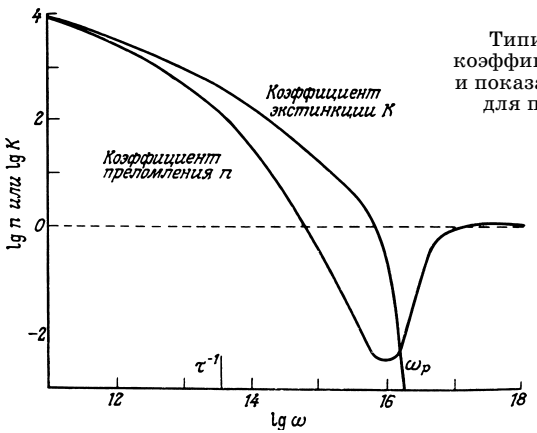

Рис. 16.1
Типичное поведение коэффициента экстинкции и показателя преломления для простого металла

металлы оказываются практически прозрачными, что является хорошо известным экспериментальным фактом, впервые установленным Вудом [4] (см. график $\kappa(\omega)$ для простого металла на рис. 16.1).

Далее, если ω значительно превышает ω_P, то показатель преломления будет несколько меньше единицы. Этот факт, состоящий в том, что в области рентгеновского диапазона показатель преломления у металлов лишь немного меньше единицы, надежно установлен экспериментально. В рентгеновском диапазоне это остается в силе даже при учете поляризуемых диполей атомных остовов.

Когда частота становится меньше плазменной, $\omega < \omega_P$, величина $\varepsilon_1(\omega) = \left[1 - \left(\frac{\omega_P}{\omega}\right)^2\right]$ становится отрицательной, и поэтому следует брать другое решение уравнений (16.2)–(16.3):

$$\kappa^2 = \left(\frac{\omega_P}{\omega}\right)^2 - 1. \qquad (16.6)$$

Пока величина $\gamma \ll \omega$ произведение $2n \cong 0$, но теперь в этих условиях $n = 0$ при $\kappa \neq 0$.

Итак, при частотах меньших плазменной, $\omega < \omega_P$, электромагнитные волны должны сильно затухать, и сама величина затухания возрастает по мере уменьшения часто-

ты (см. рис. 16.1, а также рис. 16.2 для серебра и ртути из работы Шульца [5]).

Напомним, что коэффициент отражения:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 - \kappa^2}.$$

Спектры отражения металлов демонстрируют достаточно хорошо очерченный плазменный край: на частотах

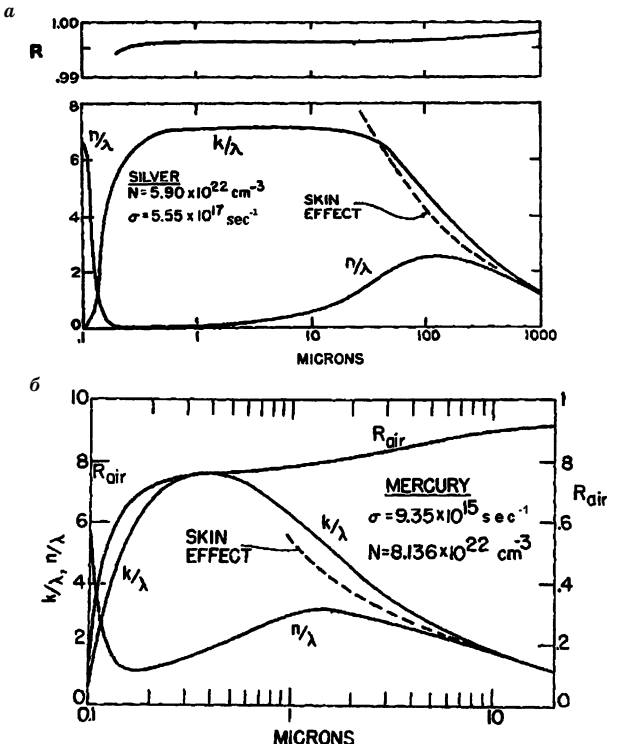

Рис. 16.2
Поведение показателя преломления n/λ, коэффициента экстинкции κ/λ и коэффициента отражения металла на границе с воздухом R_{air} в функции длины волны λ в микронах, рассчитанные в рамках теории Друде:

а — для серебра, хорошего металла; *б* — жидкой ртути, плохого металла. На рисунках указаны плотность электронов N ($см^{-3}$) и электронная проводимость σ ($с^{-1}$) для кажого металла. Пунктиром изображена область скин-эффекта. Из работы Шульца [5].

$\omega < \omega_P$, вблизи плазменной частоты, резко вырастает коэффициент отражения, сохраняющий большую величину вплоть до самых низких частот. Поэтому металлы, как правило, демонстрируют характерный «металлический блеск» (рис. 16.2). Согласно модели Друде отражение металлов очень резко падает в диапазоне $0 \le \varepsilon_1 \le 1$, т. е. при частоте несколько большей ω_P. Если $\varepsilon_2 = 0$ ($\kappa = 0$), то коэффициент отражения уменьшается до нуля при $\varepsilon_1 = 1$. Именно это уменьшение отражения и называется *плазменным краем* или *краем Друде*. У большинства металлов, тем не менее, не происходит падения отражения до нуля. Это обусловлено вкладом в диэлектрическую функцию межзонных переходов связанных электронов, о чем пойдет речь в п. 16.2.

Теперь рассмотрим область еще более низких частот, $\omega \ll \gamma$, соответствующих микроволновому и радиочастотному диапазонам. В этой области, согласно выражению (16.2):

$$n^2 - \kappa^2 = 1 - (\omega_P/\gamma)^2. \qquad (16.7)$$

Видно, что правая часть выражения (16.7) имеет большое и отрицательное постоянное значение, так как в рассматриваемой области $\gamma \ll \omega_P$. Из соотношения (16.3) следует, что в этом случае $2n\kappa = \omega_P^2/\omega\gamma$, следовательно, произведение $n\kappa$ будет неограниченно возрастать при $\omega \to 0$. Поскольку разность $(n^2 - \kappa^2)$ стремится к постоянной величине, а сами n и κ возрастают при низких частотах, это означает, что в пределе $\omega \to 0$ коэффициенты n и κ сравниваются (см. рис. 16.2*а* и *б*). Поэтому в этом предельном случае, если воспользоваться соотношением (16.4), получаем:

$$n = \kappa = \sqrt{\frac{\omega_P^2}{2\omega\gamma}} = \sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}}. \qquad (16.8)$$

Это означает, что при достаточно низких частотах (в микроволновом диапазоне), оптическое поведение определяется обычной низкочастотной электрической проводимостью.

Спектральная зависимость, описываемая выражением (16.8), наблюдалась Хагеном и Рубенсом [6] на основании экспериментальных исследований отражения металлических зеркал в далекой инфракрасной области. Эта экспериментальная работа появилась практически одновременно с теоретическими исследованиями Друде [1] и послужила одним из подтверждений ее справедливости.

При изучении поведения металлов в области низких частот (микроволновый и радиочастотный диапазоны) более естественно считать, что свободные электроны обусловливают в первую очередь электропроводность, а не поляризацию. Если рассмотреть уравнение движения свободного электрона в металле под действием поля плоской электромагнитной волны, распространяющейся в направлении x, то для скорости электрона получим выражение:

$$\dot{x} = -\frac{eE_0}{m(\gamma + i\omega)}\exp(i\omega t). \qquad (16.9)$$

Плотность электрического тока, $J = -Ne\dot{x}$, связана с электрическим полем соотношением:

$$J(\omega) = \frac{Ne^2}{m\gamma\left(1 + i\dfrac{\omega}{\gamma}\right)} \cdot E_0 \exp(i\omega t). \qquad (16.10)$$

Тогда комплексная электрическая проводимость $\sigma(\omega)$ окажется равной:

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2}{m\gamma} \cdot \frac{1 - \left(\dfrac{i\omega}{\gamma}\right)}{1 + \left(\dfrac{\omega}{\gamma}\right)^2}. \qquad (16.11)$$

При самых низких частотах проводимость стремится к предельной статической величине:

$$\sigma(\omega)\big|_{\omega \to 0} = \frac{Ne^2}{m\gamma},$$

однако в общем случае она зависит от частоты в соответствии с выражением (16.11). Описание оптических свойств металла на языке поляризации, или же проводимости,

в сущности, являются альтернативными способами описания одного и того же явления.

Определим теперь величину затухания электромагнитной волны в металле в низкочастотной области. Для амплитуды электрического поля волны в металле при нормальном падении можно написать:

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - 2\pi x/\lambda)] \cdot \exp(-\omega\kappa x/c). \qquad (16.12)$$

Напряженность поля волны падает в e раз на расстоянии $c/\omega\kappa$. Это расстояние называют глубиной скин-слоя и обозначают символом δ. В результате, пользуясь выражением (16.8), для толщины скин-слоя получаем:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\sigma\mu_0}}, \qquad (16.13)$$

где μ_0 — магнитная восприимчивость вакуума.

При сильном охлаждении электропроводность металла существенно возрастает вследствие увеличения времени свободного пробега t_0, или уменьшения затухания γ. Это сильно затрагивает оптические свойства в длинноволновой области спектра. Возникают и другие, качественно новые особенности: вместе со временем t_0 значительно возрастает длина свободного пробега электронов, которая становится больше, а при глубоком охлаждении в высокосовершенных образцах, существенно больше глубины скин-слоя. В таких условиях следует учитывать тот факт, что электроны, находящиеся глубже скин-слоя, там, где электрическое поле мало, проникают в область скин-слоя еще до того, как они испытают соударения. Явления, которые возникают в таких низкотемпературных условиях, получили название аномального скин-эффекта. В качестве примера можно отметить разнообразные резонансные, размерно-резонансные радиочастотные и микроволновые методы изучения Ферми-поверхностей в металлах, использующие явление аномального скин-эффекта (см. например [7, 8]). Однако эта очень интересная проблематика выходит за пределы настоящего курса, и мы не будем на ней останавливаться.

16.2. СВЯЗАННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ

Металлы помимо свободных электронов имеют также и электроны связанные, принадлежащие заполненным оболочкам ионных остовов. Связанные электроны вовлечены в межзонные оптические переходы и, таким образом, дают дополнительный вклад в диэлектрическую функцию металла, так что результирующая диэлектрическая функция приобретает вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}}{-\omega^2 + i\omega\gamma} + \sum_k \frac{\frac{N_k e^2}{m\varepsilon_0}}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_k}, \qquad (16.14)$$

где ω_k — резонансная частота k-того осциллятора, имеющего затухание γ_k. В физике плазмы уравнение (16.14) обычно называют дисперсионным уравнением плазмы. Последнее слагаемое в приведенном выше выражении непосредственно описывает вклад связанных электронов. Доказательства присутствия этих слагаемых в (16.14) были получены при тщательном исследовании частотных зависимостей показателя преломления (n) и коэффициента экстинкции (κ) металлов. Спектральные изменения оптических констант и коэффициента отражения с длиной волны в видимой области спектра, которые объясняют цвет таких металлов, как золото, серебро и медь, обусловлены именно дополнительными слагаемыми в формуле (16.14), ответственными за вклад связанных электронов. Иллюстрацией вклада оптических переходов за счет связанных электронов в диэлектрическую функцию меди является рисунок 16.3.

На рисунке отчетливо видно сильное поглощение меди в видимой области спектра. Очевидно, что слагаемые в выражении (16.14), обусловленные связанными электронами, будут существенно модифицировать плазменную частоту. Давайте определим плазменную частоту, используя формулу (16.14) и принимая $\varepsilon(\omega_P) = 0$. Если плазменная частота расположена далеко от всех резонансных частот связанных электронов, то можно пренебречь всеми величинами γ_k.

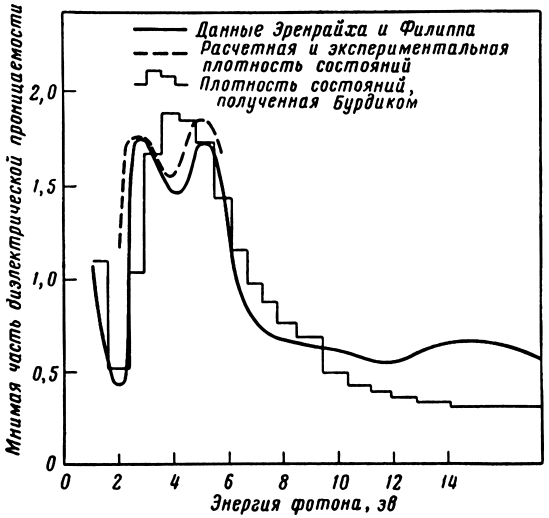

Рис. 16.3
Плотность состояний для меди согласно работам [9, 10, 11, 12]:
пунктирная кривая обозначает плотность состояний, определенную экспериментально по внешнему фотоэффекту. Сплошная кривая рассчитана Бурдиком [11]. Из работы Эренрайха и Филиппа [12].

В этих условиях дисперсионное уравнение принимает следующий достаточно простой вид:

$$1 = \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{\omega_P^2} + \sum_k \frac{N_k e^2/m\varepsilon_0}{\omega_P^2 - \omega_k^2}. \qquad (16.15)$$

Можно считать, что в первом приближении плазменная частота определяется ее значением для свободных электронов, т. е.

$$\omega_P^2 = Ne^2/m\varepsilon_0.$$

Тогда второй член в формуле (16.15) можно рассматривать, как возмущение. При этом саму сумму по k можно разбить на две части: на слагаемые, для которых $\omega_k < \omega_P$ (т. е. для которых резонанс связанных электронов находится в видимой или инфракрасной спектральной области), и на слагаемые, для которых $\omega_k > \omega_P$ (т. е. резонанс расположен в ультрафиолетовом или рентгеновском диапазонах). Слагаемые первого типа приведут к увеличению плазменной частоты, т. е. если для некоторого слагаемого в сумме (16.15) частота $\omega_k < \omega_P$, то соответствующую этому слагаемому величину $\frac{N_k e^2}{m\varepsilon_0}$ следует прибавить к члену $\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}$, обусловленному свободными электронами. Иными словами, слагаемые такого типа, по сути, приводят к эффективному увеличению числа свободных электронов и соответствующему возрастанию плазменной частоты. С другой стороны, если $\omega_k > \omega_P$, то соответствующее слагаемое в выражении (16.15) будет отрицательным, что приведет к уменьшению результирующей плазменной частоты. Подробное исследовние этого вопроса выполнено Пайнсом [13].

Сделаем еще одно дополнительное замечание, касающееся плазменного дисперсионного соотношения (16.14). Для этого рассмотрим рентгеновские длины волн, когда частота ω велика по сравнению со всеми другими резонансными частотами кристалла, т. е. мы имеем дело с жесткими рентгеновскими лучами и относительно легкими элементами. Тогда в формуле (16.14) можно пренебречь величинами ω_k^2 по сравнению с ω^2, в результате получим:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\left(N + \sum_k N_k\right) \cdot \frac{e^2}{m\varepsilon_0}}{\omega^2}. \qquad (16.16)$$

В этом предельном случае все электроны, свободные и связанные, влияют на дисперсию одинаковым образом. Это соотношение представляет собой предельный случай рассеяния Томсона. Однако, как только частота подойдет к краю K-поглощения для самого тяжелого элемента в кристалле, возникнет первый резонанс, и мы столкнемся с явлениями поглощения и аномальной дисперсии, характерными для рентгеновской спектроскопии. Подобная ситуация должна быть для каждого края поглощения, соответствующего каждому типу связанных электронов в атомах кристалла.

16.3. ПОГЛОЩЕНИЕ СВОБОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Теперь рассмотрим оптические свойства свободных носителей в полупроводниках, которые также хорошо описываются в рамках модели Друде, подобно свободным электронам в металлах. Плотностью свободных носителей в полупроводниках, в отличие от металлов, можно управлять, изменяя степень легирования, или же, в неравновесных условиях, варьируя уровень электрической инжекции, или мощность оптической накачки. Как правило, при легировании полупроводников концентрации свободных, несобственных носителей не превышают 10^{20} см$^{-3}$. Поэтому плазменные частоты в полупроводниках расположены в инфракрасном диапазоне длин волн, в отличие от металлов, у которых плазменные частоты расположены в ультрафиолетовой области. Для описания оптических свойств свободных носителей будем также пользоваться теорией Друде и запишем для комплексной диэлектрической функции и ее вещественной и мнимой частей следующие выражения:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{Ne^2/m^*\varepsilon_0}{(\omega^2 + i\omega\gamma)}\right); \qquad (16.17)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{Ne^2/m^*\varepsilon_0}{\omega^2 + \gamma^2}\right); \qquad (16.18)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa = \frac{\varepsilon_2\omega}{nc} = \frac{\gamma}{\omega}\cdot\frac{\varepsilon_\infty Ne^2/m^*\varepsilon_0}{\omega^2 + \gamma^2}. \qquad (16.19)$$

Плазменная частота ω_P в рассматриваемом случае равна:

$$\omega_P^2 = \frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0\varepsilon_\infty}. \qquad (16.20)$$

В формулах (16.17)–(16.20) плазменная частота свободных носителей экранируется высокочастотной диэлектрической проницаемостью ε_∞, а m^* — эффективная масса носителя.

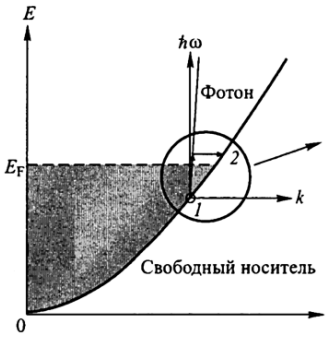

Рис. 16.4
Схематическая иллюстрация процесса поглощения на свободных носителях в окрестности уровня Ферми E_F:
тонкой линией изображена дисперсия фотона в кристалле. При поглощении фотона носитель из состояния *1* под уровнем Ферми возбуждается фотоном в свободное место *2* выше E_F. Горизонтальной стрелкой указан импульс, который связан с рассеянием на «третьем теле» — фононе или структурном дефекте.

Сам процесс поглощения электромагнитного излучения свободным носителем в полупроводнике, равно как и в металле, состоит в аннигиляции фотона и возбуждении носителя из заполненного состояния ниже уровня Ферми, E_F, в пустое состояние выше E_F. В этом процессе должны сохраняться энергия и импульс. Поскольку фермиевская скорость носителя заряда много меньше скорости света и, как следствие, импульс фотона много меньше импульса носителя, для сохранения импульса в таком процессе требуется участие еще одного «тела», фонона или структурного дефекта в кристалле, на которых может рассеиваться носитель, возбуждаемый светом. Схематическое изображение поглощения фотона на свободных носителях в окрестности уровня Ферми проиллюстрировано на рисунке 16.4. Такое рассеяние носителя при поглощении фотона учитывается в уравнениях (16.17)–(16.19) введением затухания γ.

Для коэффициента поглощения фотона свободным носителем в полупроводнике нетрудно получить:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2\omega}{nc} = \frac{\varepsilon_\infty\omega_P^2\gamma}{nc(\omega^2 + \gamma^2)}, \qquad (16.21)$$

где n — вещественный показатель преломления; c — скорость света. В низкочастотной области, где $\omega \ll \gamma$, для коэффициента поглощения имеем:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2\omega}{nc} = \frac{\varepsilon_\infty\omega_P^2\gamma}{nc(\omega^2 + \gamma^2)}, \qquad (16.22)$$

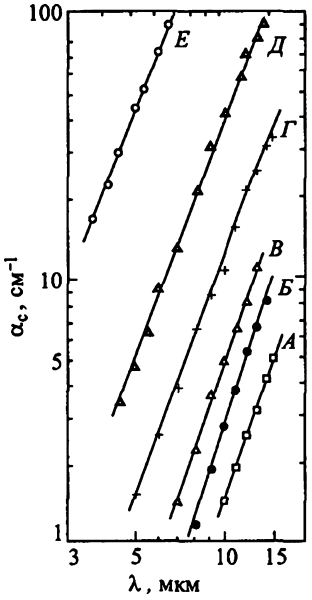

Рис. 16.5
Поглощение на свободных носителях в n-InAs при комнатной температуре для разных концентраций (в единицах 10^{17} см$^{-3}$) [15]:
$А$ — 0,28; $Б$ — 0,85; $В$ — 1,4; $Г$ — 2,5; $Д$ — 7,8; $Е$ — 39.

при условии, что обратное время затухания равно времени свободного пробега носителя, $(\gamma)^{-1} = t_0$. Однако на самом деле вероятности рассеяния носителей на фононах, оптических и акустических, и на заряженных примесях зависят от энергии носителя. Поэтому величина $\gamma \neq (\langle t_0 \rangle)^{-1}$, и по этой причине формула (16.22) является только приближенной. Подчеркнем, что измерения поглощения свободными носителями одновременно с измерениями электрической проводимости дают очень полезную информацию о фактических механизмах рассеяния носителей в исследуемых полупроводниках. Детали читатель сможет найти в обзоре Фэна [14].

На рисунке 16.5 в двойном логарифмическом масштабе представлен коэффициент поглощения свободными носителями в n-InSb при комнатной температуре и различных концентрациях электронов в функции длины волны (из статьи [15]). Прямыми линиями на рисунке показана аппроксимация экспериментальных зависимостей простым выражением:

$$\alpha(\omega) \propto \lambda^p, \qquad (16.23)$$

где λ — длина волны инфракрасного излучения. В рассматриваемом случае InSb показатель степени $p = 3$. Для других соединений со структурой цинковой обманки аппроксимация по формуле (16.23) работает также хорошо, но при других значениях показателя p, который изменяется в интервале 2–3 в зависимости от механизма рассеяния свободного носителя. Происхождение формулы (16.23) нетрудно понять, если предположить, что $\omega \gg \gamma$ и что показатель преломления n не зависит от частоты (это предположение означает, что вклад валентных электронов в $n = \sqrt{\varepsilon_0}$ много больше вклада свободных электронов). При таких предположениях коэффициент поглощения свободными носителями можно представить в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{nc}(\omega^2 + \gamma^2)^{-1} \propto \lambda^2. \qquad (16.24)$$

Наблюдаемые отклонения p от 2 можно объяснить зависимостью γ от ω.

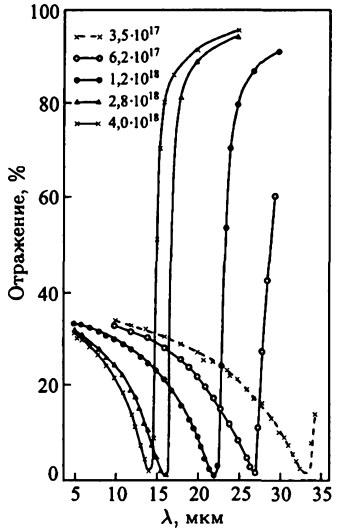

Рис. 16.6
Плазменный край в спектрах отражения n-InSb при $T = 293$ К [16]:
сплошные кривые — аппроксимация по формулам теории Друде.

Прекрасная иллюстрация плазменного края, наблюдаемого в спектрах отражения n-InSb, продемонстрирована на рисунке 16.6 [15]. Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных зависимостей (точки) с эффективной массой m^* в качестве единственного подгоночного параметра. Авторы [15] нашли, что в InSb m^* возрастает от значения $0{,}023m_0$ при низких концентрациях носителей до $0{,}041m_0$ при высоких концентрациях, что связано с сильной непараболичностью зоны проводимости в узкозонном полупроводнике InSb.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Drude, P.* Zur Elektronentheorie der Metalle // Ann. d. Phys. — 1900. — Vol. 306. — P. 566–613.
2. *Drude, P.* Optische Eigenschaften und Elektronentheorie // Ann. d. Phys. — 1904. — Vol. 319. — P. 936–961.
3. *Darwin, C. G.* The Refractive Index of an Ionized Medium // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1934. — Vol. 146. — P. 17–46.

4. *Wood*, *R. W.* Remarkable Optical Properties of the Alkali Metals // Phys. Rev. — 1933. — Vol. 44. — p. 353.
5. *Schulz*, *L. G.* The experimental study of the optical properties of metals and the relation of the results to the Drude free electron theory // Advan. Phys. — 1957. — Vol. 6. — P. 102.
6. *Hagen*, *E.* Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen / E. Hagen, H. Rubens // Ann. d. Physik. — 1903. — Vol. 11. — 873–901.
7. *Pippard*, *A. B.* The Surface Impedance of Superconductors and Normal Metals at High Frequencies // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1947. — Vol. 191. — P. 370–415.
8. *Канер*, *Э. А.* Аномальное проникновение электромагнитного поля в металл и радиочастотные размерные эффекты / Э. А. Канер, В. Ф. Гантмахер // УФН. — 1968. — № 94. — С. 193–241.
9. *Berglund*, *C.N.* Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory // C. N. Berglund, W. E. Spicer / Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — p. A1030.
10. *Berglund*, *C. N.* Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment / C. N. Berglund, W. E. Spicer // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — p. A1044.
11. *Burdick*, *G. A.* Energy Band Structure of Copper // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 129. — p. 138.
12. *Erenreich*, *H.* Optical Properties of Ag and Cu / H. Erenreich, H. R. Philipp // Phys.Rev. — 1962. — Vol. 128. — p. 1622.
13. *Pines*, *D.* Collective Energy Losses in Solids // Rev. Mod. Phys. — 1956. — Vol. 28. — P. 184.
14. *Fan*, *H. Y.* Optical effects connected with free carriers // Optical Properties of III–V Compounds. — N. Y. : Academic, 1967. — Vol. 3. P. 405. — (Semiconductors and Semimetals).
15. *Dixon*, *J. R.* Optical absorption mechanism in InAs // Proc. Int. Confer. on the Phys. Semic. — Prague ; N. Y. : Czech. Acad. Sci. ; Academic, 1961. — P. 366.
16. *Spitzer*, *W. G.* Determination of Optical Constants and Carrier Effective Mass of Semiconductors / W. G. Spitzer, H. Y. Fan // Phys. Rev. — 1957. — Vol. 106. — p. 882.

Глава 17. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ПЛАЗМОННЫЕ И ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В теории оптических свойств металлов была введена плазменная частота, ω_P, которая, в частности, определяет границу в спектре между областью прозрачности металла при более высоких частотах, и, его непрозрачностью в области низких частот. В работах Друде [1] по оптическим свойствам металлов смысл плазменной частоты не разъяснялся. Плазменная частота была впервые определена и ее смысл был раскрыт Тонксом и Ленгмюром в работе [2], которая касалась осцилляций электронной плотности в электрически нейтральных газовых разрядах, содержащих равное количество электронов и ионов. То, что подобные колебания могут существовать в металлах, стало ясным значительно позже, благодаря основополагающим работам Бома и Пайнса по этой проблеме [3, 4, 5]. В этих работах дана квантовая трактовка коллективным плазменным колебаниям, сам же термин плазмон, как квант коллективного электронного возбуждения в электронной плазме твердого тела, был введен Д. Пайнсом [5, 6].

Остановимся кратко на одном из рассуждений Тонкса и Ленгмюра [2], объясняющих плазменные колебания. Это рассмотрение интересно, поскольку носит общий характер и не содержит предположений о направлении смещения зарядов. Исходным в рассмотрении является уравнение Максвелла:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \mathbf{J} + \operatorname{rot}\mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \qquad (17.1)$$

куда следует подставить плотность тока

$$\mathbf{J} = -Ne\mathbf{v},$$

где $\mathbf{v}$ — скорость электрона.

Далее, если использовать $\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E}$ и взять производную по времени от первого уравнения, то получим:

$$\mathrm{rot}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -Ne\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \varepsilon_0\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \qquad (17.2)$$

Согласно уравнению Максвелла,

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0\partial\mathbf{H}/\partial t.$$

Следовательно,

$$\mathrm{rot}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E}. \qquad (17.3)$$

При потенциальном характере электрического поля, что соответствует рассматриваемому случаю, $\mathrm{rot}\mathbf{E} = 0$, а значит левая часть уравнения (17.2) равна нулю. Пользуясь законом Ньютона $md\mathbf{v}/dt = -e\mathbf{E}$, в конечном итоге получаем осцилляторное уравнение:

$$\varepsilon_0\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{Ne^2}{m}\mathbf{E} = 0. \qquad (17.4)$$

Отсюда следует, что электрический вектор должен совершать гармонические колебания с плазменной частотой

$$\omega_P^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}.$$

Плазменные колебания являются коллективным явлением, обусловленным дальнодействующим характером кулоновских сил. Однако после того как этот коллективный эффект учтен, остающееся взаимодействие между электронами в электронной плазме оказывается короткодействующим. Действительно, примем, что кулоновское взаимодействие между двумя электронами и соответствующая этому взаимодействию кулоновская энергия , e^2/r, экранируется на характерном расстоянии λ, так что для экранированной кулоновской энергии взаимодействия можно написать следующее выражение:

$$V(r) = \frac{e^2}{r}\exp(-r/\lambda). \qquad (17.5)$$

Это хорошо известный в литературе «потенциал Юкава». Попытаемся найти на основании качественных соображений явное выражение для длины экранирования λ. Для электронного газа длина экранирования должна быть равна произведению величин с размерностью скорости и времени. Для вырожденного электронного газа это будет фермиевская скорость v_F, а для газа невырожденного — средняя тепловая скорость $v_{th} = (3k_\mathrm{B}T/m)^{1/2}$. Далее плазменные колебания рассматриваются как движение электронов, направленное так, чтобы экранировать любое электрическое поле, возникшее из-за относительного смещения отрицательных и положительных зарядов. Таким образом, характерное время должно определяться периодом плазменных колебаний $T \approx \omega_P^{-1}$. Основываясь на таком рассуждении можно получить оценку величины длины экранирования:

$$\lambda \approx v_{\mathrm{F}(th)}/\omega_P. \qquad (17.6)$$

В случае металлов, где электронный газ вырожден, оценки для значений плазменной частоты дают $\omega_P \approx 10^{16}$ с$^{-1}$, а типичные значения фермиевской скорости $v_\mathrm{F} \approx 10^{-2}c$, где c — скорость света в вакууме. Отсюда для длины экранирования в металле получаем $\lambda \approx 10^{-8}$ см. Эта оценка длины экранирования отражает хорошо известный факт, что в металлической среде не может быть протяженных в пространстве электрических полей. Точное выражение для длины (радиуса) экранирования в вырожденном электронном Ферми-газе в металле (известна, как *длина экранирования Томаса — Ферми* λ_TF) имеет вид:

$$\lambda_\mathrm{TF}^{-2} = \frac{6\pi n_0 e^2}{E_\mathrm{F}}, \qquad (17.7)$$

где E_F — фермиевская энергия; n_0 — плотность электронного газа.

В легированных полупроводниках концентрации электронов (или дырок) малы по сравнению с концентрациями электронов в металлах и обычно составляют значения

порядка 10^{16}–10^{20} см$^{-3}$. Полупроводники, как правило, имеют большую диэлектрическую проницаемость и малую эффективную электронную массу, что ведет к большой величине эффективного боровского радиуса

$$a_{\mathrm{B}} = \varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e^* e^2}.$$

Точное выражение для длины (радиуса) экранирования в невырожденном электронном газе в полупроводнике (в литературе эта величина известна, как *длина экранирования Дебая — Хюккеля*, или *дебаевский радиус экранирования*, λ_{DH}) можно получить, если в формуле (17.7) заменить $E_{\mathrm{F}} \to 3/2k_{\mathrm{B}}T$, а также подставить в знаменатель высокочастотную диэлектрическую проницаемость ε_∞. В конечном итоге точное выражение для дебаевского радиуса экранирования в полупроводнике принимает вид:

$$\lambda_{\mathrm{DH}}^{-2} = \frac{4\pi n_0 e^2}{\varepsilon_\infty k_{\mathrm{B}} T}. \qquad (17.8)$$

В легированных полупроводниках значения радиусов экранирования, λ_{DH} или λ_{TF}, на несколько порядков превышают аналогичные значения для металлов и находятся в пределах 10^{-4}–10^{-6} см в зависимости от степени легирования (концентрации примесей).

После того как представлен главный динамический эффект кулоновского взаимодействия и изложены представления о плазменных колебаниях, можно перейти к описанию возбуждений в рамках модели независимых частиц. Простейшая из моделей — это модель свободных электронов, волновая функция которых представляется антисимметризованным детерминантом из плоских волн. В таком представлении антисимметричной волновой функции независимых частиц учтены лишь корреляции между электронами, которые следуют из принципа Паули, а именно: вблизи электрона со спином «вверх» возникает область (фермиевская «дырка»), в пределах которой исключается появление других электронов с такой же ориентацией спина. При этом легко строится волновая функция основного состояния в пространстве импульсов, для

которых $\hbar|\mathbf{k}| \le \hbar k_{\mathrm{F}}$, где k_{F} — фермиевское волновое число, $k_{\mathrm{F}} = (3\pi^2 n_0)^{1/3}$; n_0 — концентрация электронов. Простейшее одночастичное возбуждение в рамках этой модели можно получить, если перевести (возбудить) электрон из состояния с импульсом $\hbar|\mathbf{k}| \le \hbar k_{\mathrm{F}}$ в свободное состояние над поверхностью Ферми с импульсом $\hbar|\mathbf{k}'| > \hbar k_{\mathrm{F}}$. При этом система в целом приобретет импульс $\hbar\mathbf{q} = (\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k})$, и ее энергия возрастет на следующую величину:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e}(\mathbf{q}+\mathbf{k})^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\mathbf{k}^2. \qquad (17.9)$$

Совершенно очевидно, что при заданном значении полного переданного системе импульса $\hbar\mathbf{q}$ оказываются разрешенными отнюдь не все значения энергии возбуждения. Ее дозволенные значения лежат в пределах между максимальным:

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2}{2m_e}(q^2 + 2k_{\mathrm{F}}q) \qquad (17.10)$$

и минимальным:

$$E_{\min} = \begin{cases} 0 & 0 \le q \le 2k_{\mathrm{F}} \\ \dfrac{\hbar^2}{2m_e}(\mathbf{q}^2 - 2k_{\mathrm{F}}\mathbf{q}) & q > 2k_{\mathrm{F}} \end{cases}. \qquad (17.11)$$

На рисунке 17.1 показана плазменная мода, пересекающая электронно-дырочный континуум одночастичных возбуждений (на рисунке область континуума заштрихована) с очерченной верхней границей $E_{\max}(\mathbf{q})$ (формула (17.10)). При малых значениях волнового вектора дисперсия плазмона описывается выражением:

$$\omega_P^2(\mathbf{q}) = \omega_P^2 + \alpha\mathbf{q}^2 + \ldots \qquad (17.12)$$

Коэффициент α в разложении (17.12) имеет размерность квадрата скорости и простая теория показывает, что $\alpha = 3/5v_{\mathrm{F}}^2$. При больших $\mathbf{q}$ квадратичное разложение (17.12) работает плохо и следует учитывать более высокие степени $\mathbf{q}$.

Критическое волновое число $\mathbf{k}_{\mathrm{c}}$ на рисунке 17.1, соответствует точке, в которой дисперсионная ветвь плазмонов достигает граничной области континуума одночастич-

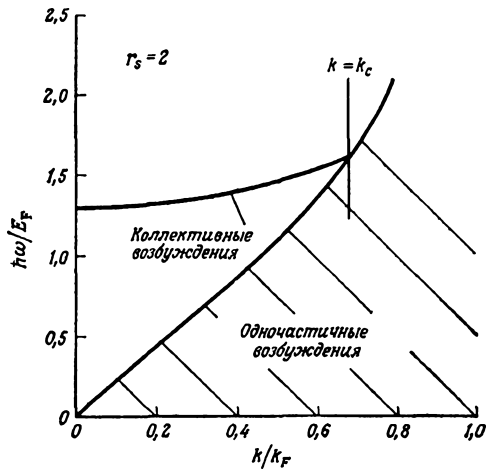

Рис. 17.1
Качественная картина дисперсии коллективных плазменных и одночастичных возбуждений (верхняя и нижняя кривые соответственно) в вырожденном электронном газе в трансляционно-инвариантных системах:

заштрихована область континуума одночастичных («частица — дырка») возбуждений, где плазмоны сильно затухают. Безразмерный параметр $r_s = 2$ отвечает электронной плотности, когда межчастичное расстояние равно удвоенному боровскому радиусу $a_B = \hbar^2/m_e e^2$, $\mathbf{k}_c$ — критическое волновое число разъяснено в тексте.

ных возбуждений. Следовательно, при $\mathbf{k} > \mathbf{k}_c$ плазмон может распадаться на одночастичные возбуждения и поэтому в этой области перестает существовать как элементарное возбуждение. Такой эффект называется «затуханием Ландау». Действительно, плазмонные пики в экспериментах по характеристическим потерям энергии в области волновых векторов $\mathbf{k} > \mathbf{k}_c$ сильно уширяются и в конечном итоге пропадают.

Критическая точка $\mathbf{k}_c$ (или ее еще называют предельным углом $\Theta_c = \mathbf{k}_c/k_F$) была точно определена, напрмер, для Al, и найденное экспериментальное значение $\Theta_c = 0{,}84$ хорошо согласуется с теорией.

В длинноволновой области $\mathbf{k} \ll \mathbf{k}_c$, согласно простой теории, плазмоны не затухают, и поэтому их время жизни, казалось бы, должно быть бесконечно большим. Однако эксперимент показывает, что это не так. Причинами

затухания плазмонов и их конечного времени жизни в области $\mathbf{k} < \mathbf{k}_c$ может быть их взаимодействие с периодическим решеточным потенциалом, а также одновременное возбуждение нескольких электронно-дырочных пар.

17.1. НАБЛЮДЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ И ОДНОЧАСТИЧНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Плазменные колебания в металлах были обнаружены и продолжают эффективно исследоваться с помощью экспериментов по характеристическим потерям энергии электронов, зондирующих плазму. Этот метод является единственным, дающим богатую информацию о коллективных плазменных модах с энергией в несколько электронвольт и более. В легированных полупроводниках, в отличие от металлов, существуют низкочастотные плазменные волны. В отличие от высокочастотных межзонных плазмонов в этих же полупроводниках, низкочастотные плазмоны связаны исключительно с электронами проводимости. Типичные энергии этих низкочастотных волн составляют ~ 0,01 эв и менее, и их очень трудно наблюдать и исследовать в экспериментах по характеристическим потерям энергии электронов.

Очень эффективным инструментом изучения низкочастотных плазменных колебаний оказался метод неупругого рассеяния света. На рисунке 17.2 представлена качественная схема экспериментов по рассеянию света электронной плазмой в полупроводнике. Падающий на образец пучок света характеризуется волновым вектором $\mathbf{k}_0$ и частотой ω_0. Рассеянный свет характеризуется волновым

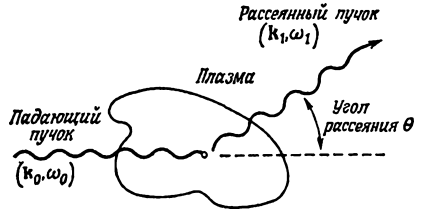

Рис. 17.2
Качественная схема экспериментов по неупругому рассеянию света электронной плазмой

вектором $\mathbf{k}_1$ и частотой ω_1. Рассеяние вызывается флуктуациями в системе многих частиц, а поскольку флуктуации движутся, то рассеянное излучение претерпевает частотный, доплеровский сдвиг $\Delta\omega = \omega_0 \pm \omega_1$. Флуктуации могут иметь одночастичное происхождение, или же быть связанными с коллективными плазменными модами. В любом случае спектр рассеянного излучения несет очень интересную информацию о структуре многочастичной электронной системы.

Эксперименты по неупругому рассеянию света в полупроводниках должны выполняться таким образом, чтобы плазма пропускала падающее излучение без его сильного поглощения. Эти условия можно сформулировать следующим образом:

$$\omega_P < \omega_0 < E_g/\hbar.$$

В случае электронной плазмы в полупроводниках существуют два различных режима экспериментов по неупругому рассеянию света. В пределе больших волновых векторов $\mathbf{k}$ (т. е. когда $\mathbf{k}\lambda_D$, $\mathbf{k}\lambda_{TF} \gg 1$) частицы рассеивают свет независимо друг от друга. Поэтому спектр рассеянного излучения в этом случае (*одночастичный спектр рассеяния*) отражает свойства движения отдельных независимых частиц. При малых $\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}\lambda_D$, $\mathbf{k}\lambda_{TF} \ll 1$), наоборот, происходит интерференция волн, рассеянных различными частицами. В этом случае амплитуда рассеянной волны очень чувствительна к корреляциям в многочастичной системе, и спектр определяется коллективными плазменными эффектами. Этот предельный случай получил название *коллективного режима*.

Плазма электронов проводимости, в силу ее относительно малой плотности, слабо влияет на общую структуру кристалла. Однако среди различных типов плазмы твердого тела электронная плазма в легированных полупроводниках является уникальной в том смысле, что в ней характерные величины — плазменная и циклотронная частоты, энергия Ферми, частоты фононов, энергии спиновых возбуждений, а в некоторых полупроводниках и ширина запрещенной зоны — могут оказаться сравнимыми величинами. Отсюда возникают новые, подчас неожиданные возможности для взаимодействия и связывания волн различной природы с плазменными волнами. Наконец, для исследований электронной плазмы в полупроводниках методом рассеяния света сегодня имеется широкий набор разнообразных непрерывных и импульсных, перестраиваемых по частоте лазерных источников света, крайне востребованных в экспериментах по неупругому рассеянию света.

Теперь остановимся на некоторых экспериментах, связанных с исследованиями спектров одночастичного и коллективного возбуждений в электронной плазме полупроводников методом неупругого рассеяния света.

17.2. ОДНОЧАСТИЧНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

В пределе малых волновых векторов $\mathbf{q}$ электрон, движущийся со скоростью $\mathbf{v}$, будет рассеивать фотон вследствие эффекта Допплера. Возникающий в таких условиях спектральный сдвиг будет равен $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{v})$. Следовательно, для газа свободных и невзаимодействующих электронов спектр неупругого рассеяния света должен представлять собой суперпозицию таких линий, смещенных в результате эффекта Допплера. Гамильтониан рассеивающей системы равен:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}' &= r_0(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2^+ \exp[i(\mathbf{q}r - \omega t)] + \text{э. с.} = \\ &= r_0(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2^+ \exp(-i\omega t)\rho_q + \text{к. с.},\end{aligned} \qquad (17.13)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2$; $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$; $r_0 = e^2/(mc^2) = 2{,}82 \cdot 10^{-13}$ см$^{-1}$ — классический радиус электрона; $\mathbf{A}_1$ и $\mathbf{A}_2$ — векторные потенциалы падающего и рассеянного фотона; $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ — единичные векторы поляризации падающего и рассеянного фотона; ρ_q — фурье-компонента плотности электронов.

Если через $|i\rangle$ и $|f\rangle$ обозначить начальное и конечное состояния для электрона, описываемые плоскими волновыми функциями, то, пользуясь нестационарной теорией возмущений, для поперечного сечения рассеяния мощности света можно получить следующее выражение:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} =$$

$$= \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 \sum_f |\langle f | \exp(i\mathbf{q}r) | i\rangle|^2 \times \delta(\omega - \omega_f - \omega_i) = \tag{17.13}$$

$$= \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 S(\mathbf{q}, \omega),$$

где

$$S(q,\omega) = Av_i \left[\sum_f |\langle f | \rho_q | i\rangle|^2 \, \delta(\omega_{fi} - \omega) \right]$$

— динамический структурный фактор, и где $Av_i[\ ]$ представляет статистическое усреднение по состоянию $|i\rangle$.

С помощью неупругого рассеяния света были выполнены измерения равновесного распределения по скоростям в электронной плазме n-GaAs в условиях, когда это

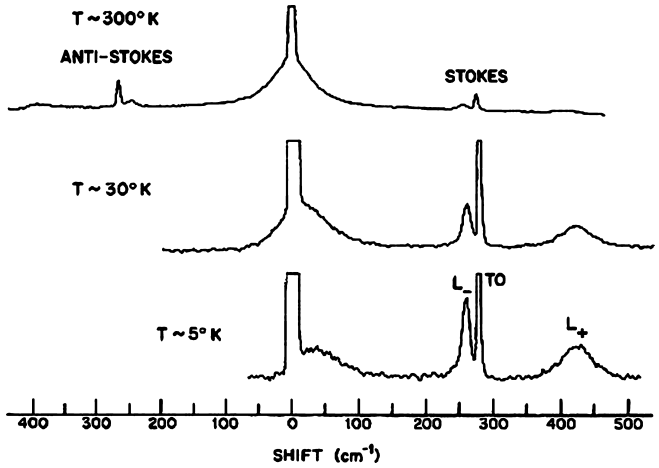

Рис. 17.3
Спектры одночастичных и коллективных электронных возбуждений в n-GaAs ($n = 1{,}4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$) в экспериментах по неупругому рассеянию света:

при увеличении температуры форма спектра рассеяния в окрестности лазерной линии изменяется от типичной для ферми-дираковского распределения до соответствующей максвелловскому распределению. Остальные особенности спектра неупругого рассеяния связаны с фононами и плазмонами и обсуждаются в тексте. Из работы [6].

распределение менялось от вырожденного (*ферми-дираковского*) до классического (*максвелловского*). Пример такого эксперимента иллюстрирует рисунок 17.3 из работы [6].

Самая сильная особенность в центре спектра (с нулевым сдвигом частоты) связана с излучением на частоте самого лазера (линия релеевского рассеяния лазера). Широкая, простирающаяся на ~ 100 см$^{-1}$ от ее центра полоса, связана с неупругим рассеянием света свободными носителями. При высокой температуре (300 К) одночастичный спектр рассеяния света электронами имеет гауссовый характер, типичный для максвелловской плазмы. Стоксова и антистоксова части спектра расположены симметрично относительно релеевской (лазерной) линии, и выглядят одинаковым образом. Низкотемпературный спектр (например, при 5 К) имеет совершенно иную форму, которая характерна для распределения Ферми —Дирака. Такого типа эксперименты используются также для определения неравновесного распределения электронов по скоростям.

17.3. КОЛЛЕКТИВНЫЙ РЕЖИМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Первые эксперименты по неупругому рассеянию света, дающие информацию о коллективных плазменных колебаниях в полупроводниках, представлены в работе [7]. В этом эксперименте электронная плазма создается в GaAs с помощью легирования донорами. Для экспериментов выбран лазер с энергиями фотонов, меньшими ширины запрещенной зоны, но достаточно большими, чтобы минимизировать вклад поглощения свободными носителями. Кроме этого, энергия фотонов используемого лазера превосходила энергию плазмонов.

На рисунке 17.3 представлены спектры неупругого рассеяния света на плазмонах в n-GaAs. Два нижних спектра на этом рисунке содержат три особенности, соответствующие неупругому рассеянию света на продольных оптических фононах ($\Delta\omega = \omega_0 - \omega_1 = \omega_L$), поперечных оптических фононах ($\Delta\omega = \omega_T$) и плазмонах $\Delta\omega = \omega_P$. Последняя

особенность была идентифицирована как рассеяние с участием плазмона по ее смещению при вариации плотности носителей. При чисто плазменном рассеянии частотный сдвиг с достаточно высокой точностью был равен $\Delta\omega = (4\pi n_0 e^2/\varepsilon_\infty m^*)^{1/2}$. Такой сдвиг наблюдался до тех пор, пока плазменная частота существенно превышала частоту продольной фононной моды ω_L. Однако при $\omega_P \to \omega_L$ эти две моды начинали взаимодействовать и вести себя более сложным образом. Это связывание мод представляет собой интересное явление, которое целесообразно обсудить отдельно.

Для этого проанализируем полное выражение для диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$, включающее в себя как плазменный, так и фононный вклады. Нас будет интересовать предел $\mathbf{k} \to 0$, поскольку при $\omega_P \cong \omega_L$ волновой вектор, соответствующий радиусу экранирования в электронном газе, велик по сравнению с волновым вектором света, зондирующего плазму. В таких условиях для кубических кристаллов GaAs, содержащих в элементарной ячейке два атома, диэлектрическая функция имеет вид:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} - \frac{4\pi n_0 e^2}{m^* \omega^2}. \qquad (17.14)$$

Теперь нужно найти корни полной диэлектрической функции, переписав ее в следующем виде:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega^4 - (\omega_L^2 + \omega_P'^2)\omega^2 + \omega_T^2 \omega_P'^2}{\omega^2(\omega^2 - \omega_T^2)}\varepsilon_\infty, \qquad (17.15)$$

где частота плазмона

$$\omega_P'^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{e_\infty m^*}.$$

Решая уравнение (17.15) для его корней, в конечном итоге получаем:

$$\omega_\mp^2 = 1/2(\omega_L^2 + \omega_P'^2) \pm 1/2[(\omega_L^2 + \omega_P'^2)^2 - 4\omega_P'^2 \omega_T^2]^{1/2}. \qquad (17.16)$$

Результаты сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей с использованием решений (17.16)

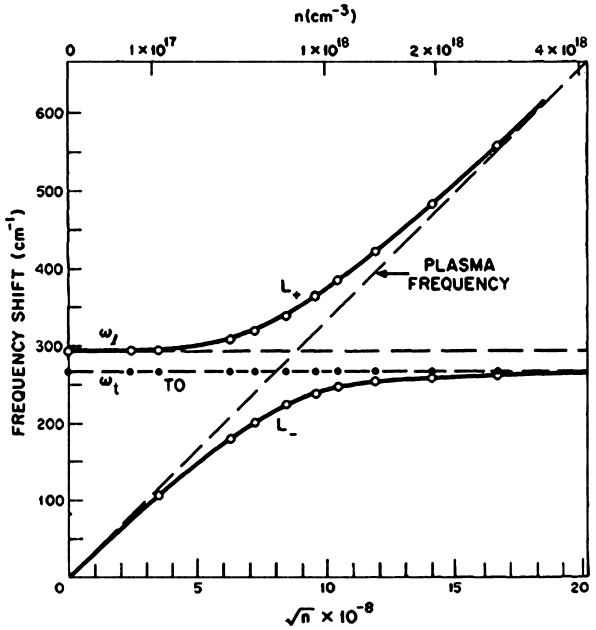

Рис. 17.4
Сравнение теории и эксперимента по неупругому рассеянию света с участием связанных плазмон-фононных мод в n-GaAs, 300 К [7]

представлены на рисунке 17.4. Видно очень хорошее согласие эксперимента и теории. При небольших концентрациях n_c нижняя ветвь ω_- (на рисунке обозначена как L_-) представляет собой плазмон с частотой $(4\pi n_c e^2/\varepsilon_0 m^*)^{1/2}$. При более высоких концентрациях носителей она приобретает фононный характер. В пределе больших концентраций носителей эта ветвь соответствует поперечному фонону. Наоборот, верхняя ветвь ω_+ (L_+ на рисунке) начинается как продольный оптический фонон и при увеличении концентрации электронов переходит в плазмон с частотой ω_P'. Видно, что изменения $\omega_\pm$ с концентрацией носителей происходят в точном соответствии с формулой (17.16).

Неупругое рассеяние света наиболее обстоятельно исследовано в n-GaAs. Это явление было обнаружено и исследовалось и в других легированных полупроводниках,

таких как CdTe, InAs, InP, InSb, CdS и др. Во всех перечисленных материалах наблюдалось связывание плазмонов с фононами, при этом экспериментальные результаты хорошо согласуются с соотношением (17.16).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Drude*, *P*. Optische Eigenschaften und Elektronentheorie // Ann. d. Phys. — 1904. — Vol. 319. — P. 936–961.
2. *Tonks*, *L*. Oscillations in Ionized Gases / L. Tonks, I. Langmuir / / Phys. Rev. — 1929. — Vol. 33. — p. 195.
3. *Bohm*, *D*. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions / D. Bohn, D. Pines // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 85. — p. 338.
4. *Bohm*, *D*. A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas / D. Bohm, D. Pines // Phys. Rev. — 1953. — Vol. 92. — p. 609.
5. *Pines*, *D*. A Collective Description of Electron Interactions: IV. Electron Interaction in Metals // Phys. Rev. — 1953. — Vol. 92. — p. 626.
6. *Pines*, *D*. The Many Body Problem / edited by W. A. Benjamin. — New York, 1962.
7. *Mooradian*, *A*. Light Scattering from Single-Particle Electron Excitations in Semiconductors // Phys. Rev. Lett. — 1968. — Vol. 20. — p. 1102.
8. *Mooradian*, *A*. Polarization and Intensity of Raman Scattering from Plasmons and Phonons in Gallium Arsenide / A. Mooradian, A. L. McWhorter // Phys. Rev. Lett. — 1967. — Vol. 19. — p. 849.

Глава 18. ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Начало современной технологии полупроводниковых материалов восходит к периоду Второй мировой войны. Это связано с интенсивными усилиями, которые прикладывались для разработки и изготовления высокочувствительных твердотельных детекторов микроволнового излучения, без которых была невозможна работа с радарами. Именно в это время и было установлено, что элементарные, атомные полупроводники тетраэдрической симметрии V группы (группа алмаза), Ge и Si, являются наиболее подходящими материалами для практических приложений и, в частности, для указанных выше целей. Вскоре было установлено, что примеси и структурные дефекты, их природа и концентрации, играют определяющую роль в масштабах и типе проводимости в полупроводниковых материалах. Например, коэффициент Холла в Si, содержащем в достаточном количестве примесные атомы V группы периодической системы Менделеева, в частности фосфор, имеет отрицательный знак, тогда как этот коэффициент становится положительным при внедрении атомов примесей III группы. В первом случае доминируют в несобственной проводимости электроны (полупроводник n-типа), тогда как в последнем случае проводимость определяется дырками (полупроводник p-типа). Мастерство в технике кристаллического роста и умение внедрить нужную примесь в должных и контролируемых количествах послужили решающими факторами при разработке разнообразных современных полупроводниковых

устройств. В первую очередь это касается открытия в конце 1940-х гг. полупроводникового транзистора [1], после создания которого началась новая эра твердотельной электроники, наряду с уже существующей электроникой вакуумной.

При современном состоянии техники и самого искусства роста кристаллов удается выращивать монокристаллы германия, свободные от дислокаций, с контролируемым содержанием электрически активных примесей в интервале 10^8–10^{20} см$^{-3}$ (!). При таком, поражающем воображение, качестве кристаллов и контроле содержания примесей открывались большие возможности изучения широкого класса новых явлений в физике конденсированного состояния вещества в целом.

18.1. МОДЕЛЬ ДОНОРНОЙ И АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В этом разделе будут рассматриваться не глубокие, а так называемые мелкие примеси замещения в атомных полупровониках Ge и Si. Нас будет интересовать квантово-механическое строение таких центров, их энергетический спектр возбуждения, и, конечно, спектроскопические методы изучения их внутренней структуры.

Остановимся, в качестве примера, на атомах примеси V группы периодической системы в Si. Начиная с известной работы Пирсона и Бардина [2], а также ряда последующих работ, было установлено, что элементы V группы играют роль примесей, замещающих атомы кремния. В условиях такого замещения четыре из пяти электронов примесного атома в $3s^2 3p^3$-внешнем оболочечном состоянии (в случае атома фосфора) образуют насыщенные (ковлентные) связи со своими четырьмя кремниевыми соседями из ближайшего тетраэдрического окружения, тогда как пятый электрон не входит в такую схему связей и может, в принципе, оказаться в зоне проводимости. В этом смысле атомы фосфора, замещающие атомы кремния, выполняют роль донорных центров. Однако электрон фосфора,

не вошедший в схему ковалентных связей, при достаточно низких температурах и невысоких концентрациях примесных центров может остаться связанным с ионом P^+ кулоновскими силами притяжения. Интересно знать потенциальную энергию связи донорного электрона с ионом P^+. Эта задача,в принципе, многочастичная и поэтому очень сложная, поскольку нужно учесть перераспределение зарядов атомов кремния ближайшего окружения в поле положительно заряженного донора. Однако на больших расстояниях r, во много раз превышающих постоянную решетки, $r \gg a_0$, эту задачу можно упростить, если ввести в потенциал кулоновского взаимодействия статическую диэлектрическую проницаемость ε_0, тем самым приближенно учитывая поляризацию атомов основного вещества кристалла. В результате потенциальная энергия донорного центра запишется как:

$$V(r) = -e^2/\varepsilon_0 r. \qquad (18.1)$$

Очевидно, что вблизи самого кора примесного центра кулоновское притяжение должно быть несравненно бóльшим, $V(r) \to -e^2/r$. Далее результирующий эффект периодического кристаллического потенциала на донорный электрон внутри кристалла состоит в изменении массы электрона от того значения, которое он имел в свободном пространстве, до значения эффективной массы m^*. Итак, донорный атом примеси ведет себя, приближенно, как неподвижный «водородоподобный атом» с эффективной электронной массой и имеет следующий спектр собственных значений энергии в функции главного квантового числа n:

$$E_n = -m^* e^4 / 2\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2. \qquad (18.2)$$

Пользуясь выражениями (18.1) и (18.2), можно, в качестве примера, сделать следующие оценки для мелкого донорного центра в GaAs: энергия ионизации $E_I = -E_{n=1} = 5{,}72$ мэв и боровский радиус $a^* = \varepsilon_0 \hbar^2 / m^* e^2 = 100$ Å (для оценок использовались следующие известные значения эффективной массы и статической диэлектрической проницаемости: $m^* = 0{,}0665 m_0$, $\varepsilon_0 = 12{,}58$ [3]).

Изложенная простая модель требует модификации при работе с конкретными полупроводниками по следующим причинам. Во-первых, потенциал (18.1) плохо работает на близких расстояниях электрона примеси к кору. Поэтому энергии ионизации примесных атомов, различных по своей химической природе, существенно отличаются (в литературе это явление называют «химическим сдвигом»); во-вторых, во многих полупроводниках, в частности, в Ge и Si, эффективная масса донорного электрона является величиной тензорной, а не скаляром, что отражает природу зоны проводимости конкретного полупроводника.

Теперь аналогичным образом рассмотрим мелкую акцепторную примесь замещения в Ge или Si. Такая примесь приводит к возникновению дырки в валентной зоне благодаря формированию ковалентных связей с соседними атомами тетраэдрического окружения основного вещества полупроводника. Чтобы сформировать насыщенные ковалентные связи, такая примесь «забирает» электрон из валентной зоны. Отсюда и проистекает название таких центров — акцепторы. Детали связанных состояний акцепторного центра определяются особенностями устройства экстремума валентной зоны.

Концепцию донорных и акцепторных примесных центров замещения можно расширить и на бинарные полупроводниковые соединения с тетраэдрическим характером связей, например, на GaAs, CdTe и другие полупроводники III–V или II–VI со структурой цинковой обманки. Так, в случае III–V полупроводников примесные атомы VI группы периодической системы, например Te, замещающие в решетке основного вещества кристалла атомы V группы, и примесные атомы II группы, например атомы Zn, замещающие атомы основного вещества III группы, действуют как доноры и акцепторы, соответственно. Примесные атомы V группы в III–V полупроводниках являются донорами, или акцепторами в зависимости от того, замещают они атомы III или V группы основного вещества кристалла [4].

18.2. ДОНОРЫ В МНОГОДОЛИННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

У многих полупроводников, широко используемых в технике, таких как Ge, Si, алмаз, GaP, минимумы нижайшей зоны проводимости (долины) расположены вблизи границ зоны Бриллюэна. По этой причине у таких полупроводников эффективные массы зоны проводимости сильно анизотропны. Помимо этого, долины зоны проводимости в этих полупроводниках вырождены по соображениям симметрии. Например, Si имеет шесть минимумов (долин) зоны проводимости, расположенных вдоль эквивалентных направлений [100] и смещенных примерно на $\cong 85\%$ к границе зоны. Коррекции центральной ячейки для примеси приводят к взаимодействию между шестью вырожденными долинами, которое получило название долино-орбитального взаимодействия.

Давайте на примере Si проанализируем, как анизотропия зоны проводимости, многодолинность и коррекции центральной ячейки модифицируют спектр мелкой донорной примеси замещения, например фосфора. Электронные долины в Si являются эллипсоидами вращения, поэтому электронная масса является тензором второго ранга:

$$\begin{pmatrix} m_l & 0 & 0 \\ 0 & m_t & 0 \\ 0 & 0 & m_t \end{pmatrix},$$

где m_l и m_t являются продольной и поперечной эффективной массой относительно оси 4-го порядка [100]. Для этих масс с помощью циклотронного резонанса были определены значения $0{,}916m_0$ и $0{,}190m_0$ соответственно.

Для огибающей волновой функции $\Phi_j(R)$ примесного центра, где j нумерует долины, с приведенным выше тензором эффективных масс можно записать следующее волновое уравнение:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{2\nabla_t^2}{m_t}-\frac{\nabla_l^2}{m_l}\right)-|e|V_s\right]\Phi_j(R)\cong[E-E_c(\mathbf{k}_0)]\Phi_j(R), \quad (18.3)$$

где ∇_t и ∇_l — компоненты оператора ∇ с проекциями вдоль направлений, поперечных и продольных по отношению

к оси [100]; $\mathbf{k}_0$ задает положение минимума зоны проводимости на оси [100] в пространстве волновых векторов; V_s — экранированный кулоновский потенциал. Волновое уравнение (18.3) иногда называют уравнением «для эллиптически деформированного атома водорода». Если продольная и поперечная компоненты эффективных масс не сильно отличаются, то решения этого уравнения должны быть очень похожи на решения для атома водорода, и поэтому по-прежнему можно сохранять водородоподобную классификацию собственных состояний, как $1s$, $2s$, $2p$ и т. д. Можно было бы ожидать появления в дискретных спектрах мелких донорных центров водородоподобных серий, аналогичных сериям Ляймана, Бальмера, Пашена, Бреккета, Пфунда и т. д. Однако содержащееся в уравнении (18.3) понижение симметрии от сферической до цилиндрической приводит к снятию вырождения состояний с одинаковыми главными квантовыми числами N и орбитальными моментами L, но различными по модулю магнитными квантовыми числами $|m|$. Например, состояния $2p^1$ и $2p^{-1}$ остаются вырожденными, но их энергия отлична от энергии состояния $2p^0$. Если $m_l \gg m_t$, то для решения волнового уравнения (18.3) можно воспользоваться адиабатическим приближением для разделения продольного и поперечного движений. Кон и Латтинджер [5] в более общем случае нашли решение (18.3), используя вариационную огибающую функцию следующего вида:

$$\Phi(x, y, z) = \exp[-a(y^2 + z^2) - bx^2]^{1/2}, \qquad (18.4)$$

где с помощью варьируемых параметров a и b минимизируется энергия, а ось x выбрана вдоль главной оси электронного эллипсоида (направление [100]).

Соответствующие вариационные вычисления были выполнены Фолкнером [7], эти результаты приведены на рисунке 18.1 и сравниваются с результатами измерений, выполненных для различных по химической природе мелких доноров в кремнии.

Видно, что между вычислениями Фолкнера и экспериментальными результатами есть очень хорошее согласие, когда речь идет о возбужденных состояниях мелких доноров ($n \geq 2$). Однако результаты расчетов драматически расходятся с экспериментом для основного $1s$-состояния. Это неудивительно, поскольку возбужденные состояния мелкого донора достаточно протяженные, и по этой причине они мало чувствительны к коррекциям центральной ячейки. Согласие с экспериментом можно в принципе улучшить, если в расчетах учесть долино-орбитальное взаимодействие между $1s$-состояниями шести эквивалентных долин [100] по теории возмущений, пренебрегая смешиванием с возбужденными состояниями. В качестве невозмущенных волновых функций берутся шесть приближенных волновых функций следующего вида:

$$x_j(r) = \Phi_j(r)\psi_j(r), \qquad (18.5)$$

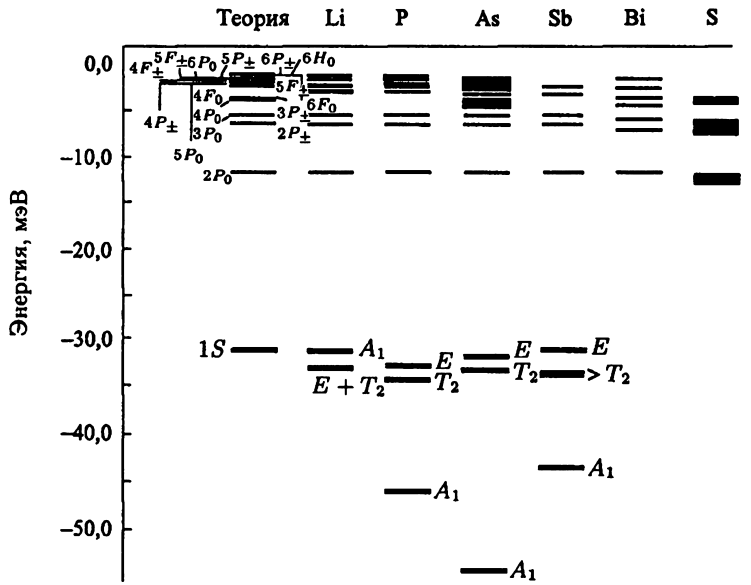

Рис. 18.1
Рассчитанные Фолкнером [7]
и экспериментально измеренные энергетические уровни
ряда мелких доноров (примесей замещения) в Si:

толщина горизонтальных отрезков определяет точность, с которой измерены соответствующие энергии.

где $\psi_j(r)$ — блоховские функции для j-го минимума зоны проводимости, $j = 1, \ldots, 6$; $\Phi_j(r)$ — соответствующие огибающие функции, полученные в результате решения уравнения (18.3). Поскольку рассматривается примесь замещения в Si, например, фосфор, то потенциал примеси имеет тетраэдрическую симметрию. Диагонализация гамильтониана возмущения упрощается при симметризации шести функций в соответствии с неприводимыми представлениями группы тетраэдра T_d. Можно показать, что эти шесть блоховских функций, естественно, без учета спина, образуют: синглетное состояние с симметрией A_1, дублет с симметрией E и триплет с симметрией T_2. Учитывая, что потенциал примеси не обладает трансляционной симметрией, здесь для симметризованных волновых функций примеси используются обозначения точечной группы симметрии. Как видно из рисунка 18,1, в эксперименте самую низкую энергию имеет полносимметричное состояние A_1. Этот факт не является удивительным, поскольку потенциал примеси является притягивающим, и A_1-состояние, подобно s-состояниям атома водорода, имеет наибольшую вероятность находиться вблизи самого кора, где рождаются притягивающие коррекции центральной ячейки. Далее различные доноры обладают довольно большими *химическими сдвигами* между энергиями своих основных состояний. Это связано с тем, что потенциал примеси не является чисто кулоновским вблизи кора. Имеются также коррекции, обусловленные обменными и корреляционными эффектами между донорным электроном и электронами атомного остова. Рассчитать величину таких коррекций из первых принципов крайне сложно. Тем не менее, наиболее реалистичные расчеты были выполнены Пантелидесом и Са [8]. Теория и эксперимент хорошо согласуются в случае примеси P и As, но недостаточно удовлетворительно в случае Sb.

Исходя из вышеизложенного, становится ясным, что в прямой аналогии с атомом водорода электрон мелкого донорного атома, или дырка атома акцептора могут возбуждаться оптически из одного связанного состояния в другое. Эти оптические переходы должны подчиняться

правилам отбора, аналогичным правилам отбора для атома водорода. Электрически дипольные переходы будут разрешены между состояниями, отличающимися своей симметрией так, что разница между квантовыми числами углового момента оказывается равной $\Delta l = \pm 1$ (например, переходы разрешены между состояниями s- и p-симметрии, p- и d-симметрии и т. д.).

Давайте обратимся непосредственно к экспериментальным результатам для мелкой донорной примеси. На рисунке 18.2 представлен спектр поглощения донорных атомов мышьяка в Si, измеренный при температуре 4,2 К в работе [9]. Концентрация доноров в этом эксперименте составляла $1{,}2 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$. Наблюдаемые резкие пики поглощения относятся к переходам из основного состояния $1s(A_1)$ доноров As в Si на возбужденные уровни $2p_0$, $2p_\pm$ и т. д. Выше было показано, что вырождение трех p-уровней атома водорода с магнитными квантовыми числами $m = 0, \pm 1$ снимается в случае донорных атомов в Si вследствие анизотропии тензора эффективной массы зоны проводимости. Как уже известно, помимо основного состояния $1s(A_1)$ доноры в Si имеют еще два состояния с несколько большей энергией с симметрией $1s(E)$ и $1s(T_2)$. При тем-

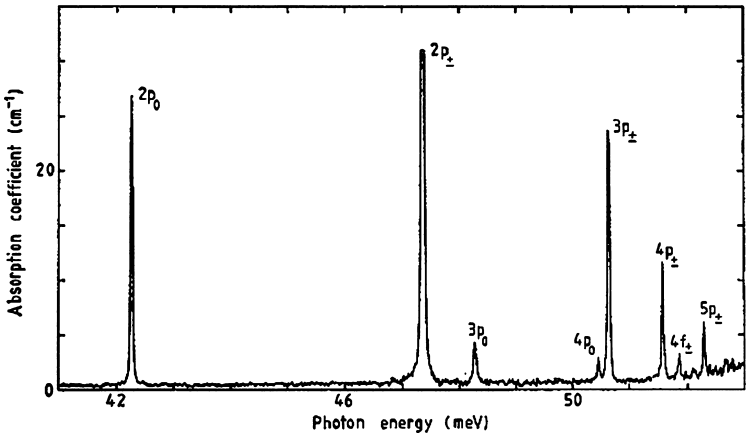

Рис.18.2
Дискретные спектры поглощения донорных атомов As в кремнии, измеренные при $T = 4{,}2$ К [9]

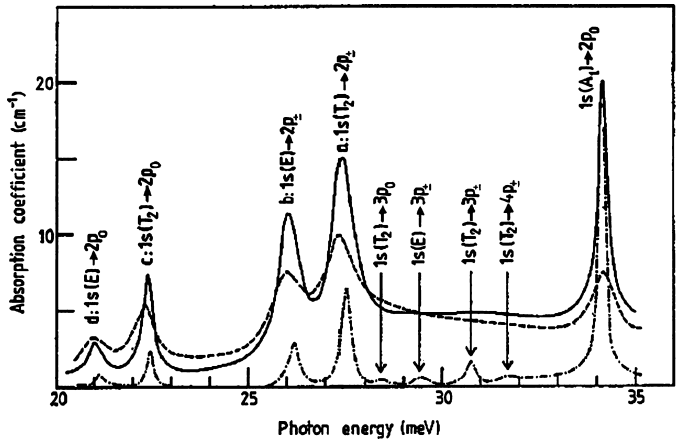

Рис. 18.3
Спектры поглощения примесных атомов фосфора в кремнии, измеренные при температурах 80 К, 59 К и 30 К:

показаны переходы из синглетного состояния $1s(A_1)$-, дублетного $1s(E)$- и триплетного $1s(T_2)$-состояний. Концентрация фосфора $n \cong 5{,}2 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ [10].

пературе жидкого гелия эти состояния не заселены, и поэтому из этих состояний не наблюдаются переходы в более возбужденные состояния. Они термически заполняются при более высоких температурах и только тогда вносят вклад в инфракрасное поглощение. Такие переходы из $1s$-состояний с более высокой энергией наблюдались в Si, допированном фосфором, авторами работы [10]. Результаты этих экспериментов уже сравнивались с теоретическими расчетами (рис. 18.3).

Инфракрасная спектроскопия поглощения на мелких примесях, несмотря на свое достаточно высокое разрешение, имеет определенные ограничения. Так, например, сила осциллятора оптического перехода в рассматриваемом случае мелких примесных центров замещения уменьшается по степенному закону при увеличении главного квантового числа n конечного состояния. По этой причине связанные электронные состояния с более высокими энергиями становятся, из-за перекрытия соответствующих линий поглощения, все труднее наблюдаемыми. Однако существует другой, более чувствительный

метод измерений энергетических уровней мелких примесей в полупроводниках. Этот метод по своей чувствительности является совершенно уникальным и известен как *метод фототермической ионизационной спектроскопии* (ФТИС). С помощью этого метода удается измерять концентрации мелких примесей всего 10^8 см$^{-3}$ и менее. Впервые этот метод был предложен и успешно применен Лифшицем и Надем в работе [11]. В основе данного метода используется явление несобственной фотопроводимости, которая возникает в исследуемом объекте в результате фононной термической ионизации резонансно возбужденного примесного состояния. Процесс фототермической ионизации возбужденных состояний примесного центра изображен схематически на рисунке 18.4, а на рисунке 18.5 представлен измеренный спектр ФТИС для концентрации доноров фосфора $2 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$. Сравнивая рисунки 18.2 и 18.5, нетрудно увидеть, что сила переходов в более высокие возбужденные состояния в спектре ФТИС существенно возрастает по сравнению с измеренными инфракрасными спектрами поглощения.

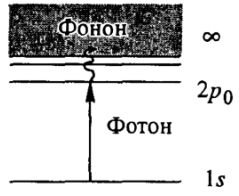

Рис. 18.4
Схематическое изображение процесса фототермической ионизации донорного атома примеси

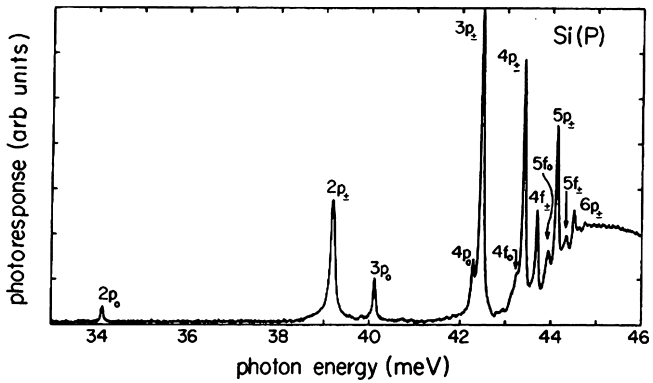

Рис. 18.5
Спектры фототермической ионизации донорных атомов фосфора в кремнии. Концентрация фосфора $2 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ [9]

18.3. МЕЛКИЕ АКЦЕПТОРЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА АЛМАЗА

Вычисление энергетического спектра акцепторов в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки представляет большие сложности по следующим причинам. Валентные зоны вырождены в центре зоны Бриллюэна, анизотропны и поэтому гофрированы, а также спин-орбитально расщеплены (рис. 18.6). Максимум валентной зоны четырехкратно вырожден (симметрия Γ_8), несколько ниже расположена спин-орбитально отщепленная зона с симметрией Γ_7. По всей этой совокупности перечисленных причин для валентных зон нельзя ввести простой тензор эффективных масс.

Известно несколько различных подходов к решению проблемы мелких акцепторов [15–19]. Наиболее систематизированный подход на сегодняшний день содержится в работах Балдаречи и Липари [17–19]. Стартовой точкой в их рассмотрении был гамильтониан Латтинджера для вырожденной валентной зоны. Этот гамильтониан отражает симметрию кристалла. Балдаречи и Липари обратили внимание на то, что отступления от сферической симметрии в гофрированных зонах легких и тяжелых дырок для большинства полупроводников невелики. Исходя из этого, они переписали этот гамильтониан, используя вместо декартовых тензоров *сферические тензоры*. Авторы основывались на том, что все операции симметрии сферически симметричного потенциала образуют *полную группу вращений*. Симметризация гамильтониана Латтинджера со сферическими тензорами оказалась удачным способом систематического его разделения на члены со сферической и кубической симметрией. В результате полученный Балдаречи и Липари *сферически симметризованный* гамильтониан $\mathcal{H}_{\mathrm{LB}}$ имеет следующий вид:

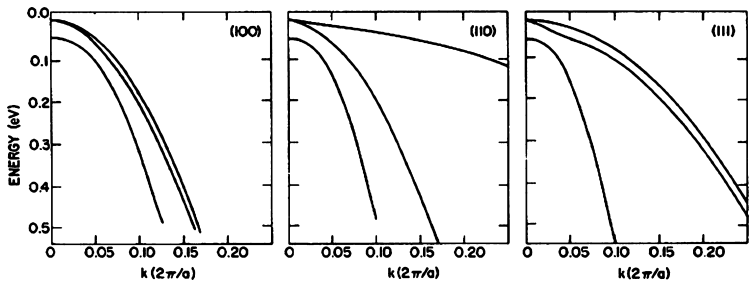

Рис. 18.6
Энергетический спектр Si в области экстремума валентной зоны вдоль различных кристаллографических направлений:
спин-орбитальное расщепление в $\mathbf{k} = 0$ составляет 44 мэв. Из работы Кейна [14].

$$\mathcal{H}_{LB} = \frac{\gamma_1 p^2}{2m_0} - \frac{3\gamma_3 + 2\gamma_2}{45m_0}(P^{(2)} \cdot J^{(2)}) + \\ + \frac{\gamma_3 - \gamma_2}{18m_0}\left\{\begin{array}{c}[P^{(2)} \cdot J^{(2)}]^{(4)}_{-4} + \frac{\sqrt{70}}{5}[P^{(2)} \cdot J^{(2)}]^{(4)}_{0} + \\ + [P^{(2)} \cdot J^{(2)}]^{(4)}_{4}\end{array}\right\}, \quad (18.6)$$

где $P^{(2)}$ и $J^{(2)}$ — сферические тензоры второго ранга операторов импульса и углового моментов. Как первый, так и второй члены в гамильтониане (18.6) являются сферически симметричными. Только третий член, пропорциональный $(\gamma_3 - \gamma_2)$, имеет более низкую кубическую симметрию и приводит к гофрированию валентных зон. Для большинства полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки сферические члены оказываются много больше кубического.

Для вычисления энергии связи акцептора целесообразно упростить гамильтониан для акцепторов:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{LB} - \frac{|e|^2}{\varepsilon_0 r}, \quad (18.7)$$

с помощью введения двух новых параметров

$$\mu = 2(3\gamma_3 + 2\gamma_2)/5\gamma_1;$$

$$\delta = (\gamma_3 - \gamma_2)/\gamma_1$$

и эффективного Ридберга

$$R = \frac{e^4 m_0}{2\hbar^2 \varepsilon_0 \gamma_1}.$$

После таких упрощений волновое уравнение (18.7) приобретает вид:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{\hbar^2} - \frac{2}{r} - \frac{\mu}{9\hbar^2}(P^{(2)} \cdot J^{(2)}) +$$
$$+ \frac{\delta}{9\hbar^2}\left\{[P^{(2)} \cdot J^{(2)}]^{(4)}_{-4} + \frac{\sqrt{70}}{5}[P^{(2)} \cdot J^{(2)}]^{(4)}_{0} + [P^{(2)} \cdot J^{(2)}]^{(4)}_{4}\right\}. \quad (18.8)$$

Определения скалярного и векторного произведения операторов $P^{(2)}$ и $J^{(2)}$ можно найти непосредственно в работах [17, 19]. Аналогичное уравнение получается и в случае спин-орбитальной связи, равной нулю. Видно, что за исключением последнего члена, пропорционального δ, гамильтониан (18.8) имеет полную вращательную симметрию. Сравнение значений параметров μ и δ для различных полупроводников показало, что за исключением Si, SiC и GaN параметр μ почти в 4 раза больше кубического параметра δ. Это означает, что кубический член в (18.8) может быть либо проигнорирован, либо учтен с помощью теории возмущений, по крайней мере, для возбужденных состояний [17].

Проанализируем гамильтониан (18.8). В качестве первого шага, проигнорируем кубический член. Это позволяет выполнить классификацию всех состояний акцепторного центра по результирующему угловому моменту, в полной аналогии с тем, как это делается в атомной спектроскопии. Например, основное состояние имеет полный угловой момент $F = 3/2$ (сферический аналог Γ_8 кубической симметрии), где

$$F = L + J. \quad (18.9)$$

Поскольку $J = 3/2$, L может иметь только целые четные значения, начиная с нуля. Результирующая s-волновая функция будет иметь вид:

$$\Phi(S_{3/2}) = \sum_L f_L(r)\,|L, J = \frac{3}{2}, F\rangle. \quad (18.10а)$$

Аналогично можно сконструировать возбужденные p-состояния:

$$\Phi(P_{1/2}) = \sum_L f_L\,|L, J = \frac{3}{2}, F = \frac{1}{2}, F_z\rangle; \quad (18.10б)$$

$$\Phi(P_{3/2}) = \sum_L f_L\,|L, J = \frac{3}{2}, F = \frac{3}{2}, F_z\rangle; \quad (18.10в)$$

$$\Phi(P_{5/2}) = \sum_L f_L\,|L, J = \frac{3}{2}, F = \frac{5}{2}, F_z\rangle, \quad (18.10г)$$

где фигурируют только нечетные L.

В конечном итоге для радиальных функций f_L получается система связанных дифференциальных уравнений, которая решается вариационно. Липари и Балдаречи использовали $L = 0$ и 2 для s-состояний и $L = 1$ и 3 для p-состояний. Другим примечательным обстоятельством является следующий факт: в сферическом приближении и в пределе бесконечно большого спин-орбитального взаимодействия можно использовать в качестве единицы энергии эффективный Ридберг и получить полные решения, как функции μ, в прямой аналогии с результатами Фолкнера [7], полученными для водородоподобных донорных центров.

Таблица 18.1

Сравнение энергий связи мелких акцепторов, вычисленных Балдаречи и Липари в [17, 18, 19] для различных полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки, с известными экспериментальными данными. Все приведенные в таблице энергии представлены в мэВ

Полупроводник	Эксперимент	$1S_{3/2}$ (теор.)	$2S_{3/2}$ (теор.)	$2P_{1/2}$ (теор.)	$2P_{3/2}$ (теор.)	$2P_{5/2}$ (теор.)
Si	45; 68,9	31,6	8,9	4,2	11,2	7,6
Ge	10,8	9,8	2,9	0,6	4,2	2,5
GaP	57–64	47,5	13,7	4,2	19,1	11,7
GaAs	31	25,6	7,6	1,6	11,1	6,5
GaSb	13–15	12,5	3,8	0,65	5,6	3,2
InP	31, 56,3	35,2	10,5	2	15,5	8,9
InAs	10–20	16,6	5,1	0,4	7,9	4,4
InSb	10	8,6	2,7	0,2	4,2	2,3
ZnS		175,6	52	11,7	75,1	44,1
ZnSe	114	110,1	33	6,1	48,6	28
ZnTe	30	77,7	23	5,1	33,4	19,6
CdTe	30	87,4	26,5	3,7	39,9	22,6

Сравнение энергий связи мелких акцепторов, вычисленных Балдаречи и Липари в [17, 18, 19] для различных полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки с известными экспериментальными данными приведены в таблице 18.1.

Судя по представленным в таблице данным, согласие между экспериментальными данными и теоретически рассчитанными значениями для энергий основных состояний мелких акцепторов выглядит вполне удовлетворительно для большинства атомных полупроводников типа алмаза и полупроводниковых соединений III–V и II–VI со структурой цинковой обманки. Исключением являются Si, GaP, InP и некоторые полупроводники группы II–VI. В случае Si сферическая модель работает неудовлетворительно из-за большого кубического члена в гамильтониане (18.8). Заметим, что более поздние экспериментальные данные для акцепторов находятся в лучшем согласии с предсказаниями теории. Пока нет достаточно надежных данных для акцепторов в ZnTe, CdTe группы II–VI, что отчасти связано с недостаточно точным знанием параметров Латтинджера для этих кристаллов.

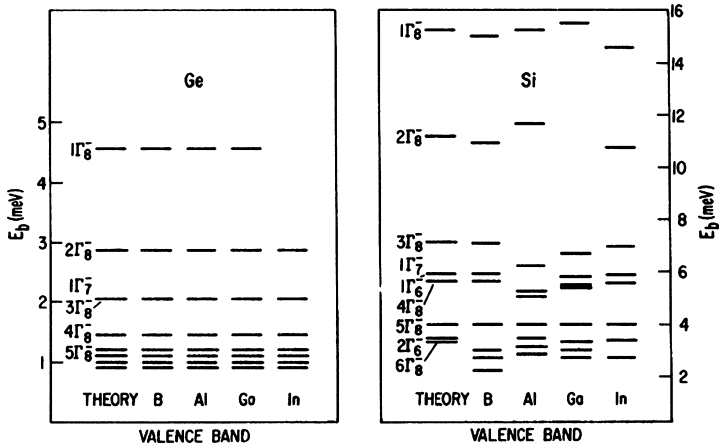

Рис. 18.7
Теоретические значения энергий возбужденных состояний акцепторов в Si и Ge, рассчитанные Балдаречи и Липари [18, 19]:
здесь же приведены экспериментальные результаты из работ [20, 21].

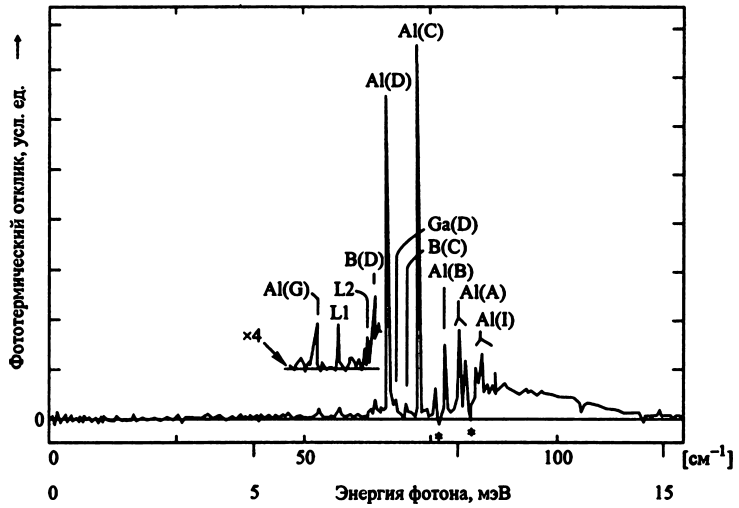

Рис. 18.8
Спектр фототермической ионизации сверхчистого Ge p-типа ($N_A - N_D = 10^{10}$ см$^{-3}$), измеренный при $T = 8$ К:
пики с обозначениями L_1, L_2 являются «духами» в инфракрасном фурье-спектрометре [12].

На рисунке 18.7 представлены теоретические значения энергий возбужденных состояний акцепторов в Si и Ge, рассчитанные Балдаречи и Липари в работах [18, 20]. Здесь же приведены экспериментальные результаты из работ [20, 21]. Следует отметить очень хорошее согласие теории с экспериментом в случае возбужденных состояний акцепторов.

В заключении этого параграфа остановимся на экспериментально измеренном спектре ФТИС ультрачистого Ge p-типа. Этот спектр, измеренный при $T = 8$ К Халлером и Хансеным [12], представлен на рисунке 18.8. В измеренном образце p-Ge средняя коцентрация акцепторов составляла всего 10^{10} см$^{-3}$(!). Основным акцептором III группы является Al.

Концентрация бора и галлия в исследованном образце примерно в 20 раз меньше. Наблюдаемые пики были идентифицированы на основании сравнения их энергий с теоретическими расчетами Балдаречи и Липари [17].

Поскольку в рамках метода ФТИС может измеряться только разность энергий между возбужденным уровнем и основным, найденные в [17] энергии связи были получены, исходя из предположения, что уровень $2\Gamma_8^-$, соответствующий пику D в спектре на рисунке 18.8, имеет расчетную энергию связи 2,88 мэв. В целом, экспериментально найденные энергии связи в работе [12] достаточно хорошо согласуются с теорией.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bardeen, J.* The Transistor, A Semi-Conductor Triode / J. Bardeen, W. H. Brattain // Phys. Rev. — 1948. — Vol. 74. — p. 230.
2. *Pearson, G. L.* Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus / G. L. Pearson, J. Bardeen // Phys. Rev. — 1949. — Vol. 75. — p. 865.
3. G.E.Stillman, D.M.Larsen, C.M.Wolfe abd R.C.Brandt., Solid St.Commun.**9**, 2245 (1971)
4. J.M.Whelan, Properties jf Some CovalentSemiconductors in Semiconductors, Ed.N.B Hanny, New York: Reinhold, pp389-436 (1960)
5. *Kohn, W.* Theory of Donor Levels in Silicon / W. Kohn, J. M. Luttinger // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 97. — p. 1721.
6. *Kohn, W.* Theory of Donor States in Silicon / W. Kohn, J. M. Luttinger // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 98. — P. 915.
7. *Faulkner, R. A.* Higher Donor Excited States for Prolate-Spheroid Conduction Bands: A Reevaluation of Silicon and Germanium // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 184. — p. 713.
8. *Pantelides, S.* Theory of localized states in semiconductors. I. New results using an old method / S. Pantelides, C. T. Sah // Phys. Rev. B. — 1974. — Vol. 10. — p. 621.
9. *Jagannath, C.* Linewidths of the electronic excitation spectra of donors in silicon / C. Jagannath, Z. W. Grabowski, A. K. Ramdas // Phys. Rev. B. — 1981. — Vol. 23. — p. 2023.
10. *Aggarwal, R. L.* Optical Determination of the Symmetry of the Ground States of Group-V Donors in Silicon / R. L. Aggarwal, A. K. Ramdas // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — p. A1246.
11. T.M.Lifshits, F.Ya.Nad'., Sov.Phys.Dokl.**10**, 532 (1965)
12. *Haller, E. E.* High resolution fourier transform spectroscopy of shallow acceptors in ultra-pure germanium / E. E. Haller, W. L. Hansen // Solid State Commun. — 1974. — Vol. 15. — p. 687.
13. *Ramdas, A. K.* Spectroscopy of the solid-state analogues of the hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors / A. K. Ramdas, S. Rodrigues // Rep. Prog Phys. — 1981. — Vol. 44. — p. 1297.

14. *Kane, E. O.* Energy band structure in p-type germanium and silicon // J. Phys. Chem. Solids. — 1956. — Vol. 1. — P. 82–99.
15. *Kane, E. O.* Band structure of indium antimonide / J. Phys. Chem. Solids. — 1957. — Vol. 1. — P. 249–261.
16. *Kohn, W.* Theory of Acceptor Levels in Germanium / W. Kohn, D. Schechter // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 99. — p. 1903
17. *Baldereschi, A.* Perturbation-Theory Investigation of the Exciton Ground State of Cubic Semiconductors in a Magnetic Field / A. Baldereschi, N. O. Lipari // Phys. Rev. B. — 1973. — Vol. 8. — p. 4046.
18. *Baldereschi, A.* Cubic contributions to the spherical model of shallow acceptor states / A. Baldereschi, N. O. Lipari // Phys. Rev. B. — 1974. —Vol. 9. — p. 1525.
19. *Baldereschi, A.* Interpretation of acceptor spectra in semiconductors / A. Baldereschi, N. O. Lipari // Solid State Commun. — 1978. — Vol. 25. — P. 665–668.
20. *Haller, E. E.* High resolution fourier transform spectroscopy of shallow acceptors in ultra-pure germanium / E. E. Haller, W. L. Hansen // Solid State Commun. — 1974. — Vol. 15. — P. 687–692.
21. *Skolnick, M. S.* Far infrared photoconductivity from majority and minority impurities in high purity Si and Ge / M. S. Skolnick, L. Eaves, R. A. Stradling, J. C. Portal, S. Askenazy // Solid State Commun. — 1974. — Vol. 15. — P. 1403–1408.

Глава 19. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ПАРЫ И ИХ СПЕКТРЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

В полупроводниках очень распространена ситуация, когда в объеме одновременно содержатся слабо связанные донорные и акцепторные центры. В условиях детального равновесия электроны доноров захватываются акцепторными центрами, т. е. компенсируются ими (здесь предполагается, что концентрация доноров больше акцепторных центров). Поэтому такие полупроводники и называются компенсированными. В результате компенсации в объеме содержатся как ионизованные доноры (D^+), так и ионизованные акцепторы (A^-). Такая компенсация может быть полной или частичной, в зависимости от соотношения концентраций донорной и акцепторной примесей. При оптическом междузонном возбуждении рождаются неравновесные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Эти фотовозбужденные носители могут захватываться ионизованными донорами D^+ и акцепторами A^-, превращая их в нейтральные D^0 и A^0 центры. Однако при этом система продолжает стремиться к равновесию и понижению своей энергии. В таких условиях электрон донора может излучательно рекомбинировать с дыркой акцептора, испуская фотон и превращая эти центры снова в ионизованные. Этот динамический процесс получил название излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар (или излучательных переходов ДАП).

Оптические переходы с участием донорных и акцепторных центров впервые рассмотрел Вильямс с сотрудниками в связи с исследованиями люминесценции сульфида

цинка [1]. В ZnS, содержащем доноры (Ga или In) и акцепторы (Cu или Ag), наблюдалась полоса люминесценции, спектр которой зависел от того, какие именно доноры и акцепторы присутствовали в кристалле. Эта полоса излучения была приписана переходам между основными состояниями донора и акцептора. Для объяснения другой полосы излучения были постулированы переходы между возбужденными состояниями донора и основным состоянием акцептора.

Вильямс рассмотрел проблему донорно-акцепторной пары, основываясь на теории возмущений. В качестве волновой функции нулевого приближения он использовал произведение

$$\psi_D(-)\psi_A(+),$$

где $\psi_D(-)$ и $\psi_A(+)$ — волновые функции электрона, связанного с изолированным донором, и дырки, связанной с изолированным акцептором. Тогда энергия связи пары со связанными электроном и дыркой записывается в следующем виде:

$$E = E_A + E_D + \frac{e^2}{\varepsilon R} - \frac{e^2}{\varepsilon}\int \psi_D^*(-)\psi_A^*(+)\left(\frac{1}{r_{A^-}} + \frac{1}{r_{D^+}} + \frac{1}{r_{\pm}}\right)\times$$
$$\times\,\psi_D(-)\psi_A(+)dr_+dr_- \equiv E_D + E_A + \frac{e^2}{\varepsilon R} + I. \qquad (19.1)$$

В выражении (19.1) E_A и E_D — соответственно энергии ионизации акцептора и донора. Слагаемое $\frac{e^2}{\varepsilon R}$ отвечает притяжению между противоположно заряженными ионами (R — расстояние между донором и акцептором в рассматриваемой паре; ε — статическая диэлектрическая проницаемость). В интеграл I входят взаимодействие между электроном и акцепторным ионом, взаимодействие между дыркой и донорным ионом, а также взаимодействие между электроном и дыркой. Энергия ионизации, которая требуется для того, чтобы перевести электрон и дырку в соответствующие зоны, равна:

$$E_i = E - \frac{e^2}{\varepsilon R} = E_A + E_D - I, \qquad (19.2)$$

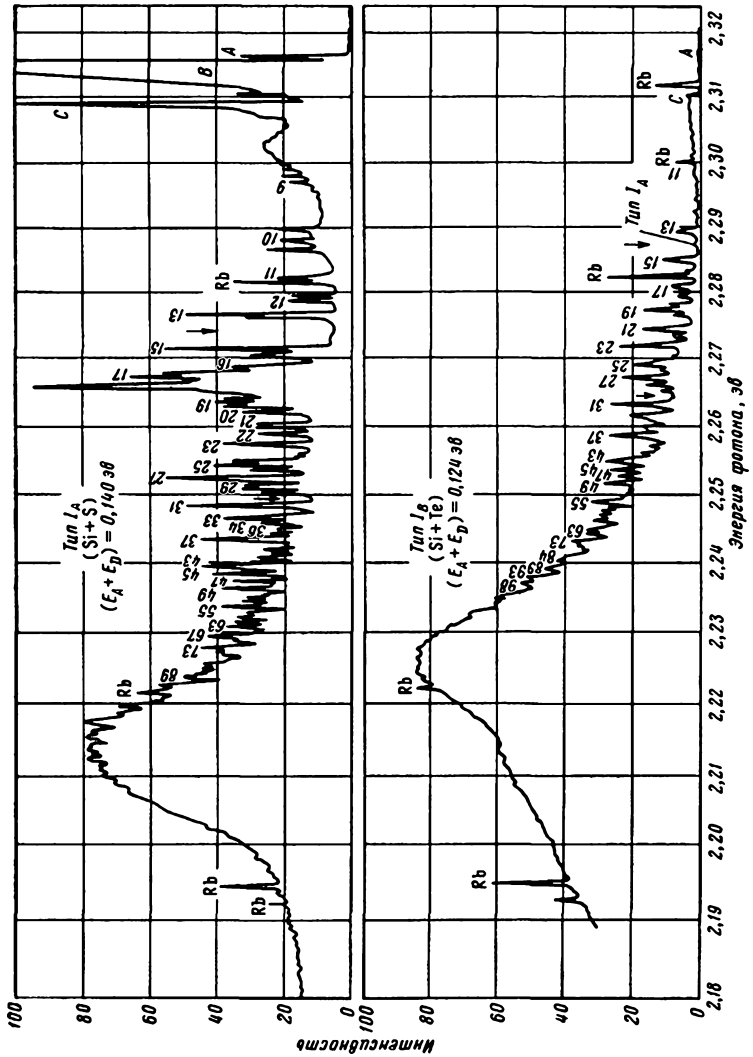

Рис. 19.1
Спектры фотолюминесценции донорно-акцепторных пар в кристаллах GaP, измеренные при $T = 1{,}6$ К [6]:

кристаллы типа I_A (верхний рисунок) специально не легировались. Кристаллы типа I_B (нижний рисунок) легированы Te. Rb — линии рубидия, использованные для калибровки спектрального прибора. A, B, C — линии экситонных комплексов. Числа означают номера координационных сфер. Стрелками указаны линии для которых $N_R = 0$, а также провалы в спектрах.

поскольку притяжение $\frac{e^2}{\varepsilon R}$ существует и после удаления электрона и дырки. Таким образом, энергия фотона, испускаемого при рекомбинации электрона и дырки в донорно-акцепторной паре, дается выражением:

$$h\upsilon = E_G - E_i = E_G - (E_A + E_D + \mathrm{I}). \qquad (19.3)$$

В этом выражении не учитывается корреляционная энергия электрона и дырки, поэтому это выражение неточно на малых расстояниях между центрами. В пределе, когда R велико по сравнению с боровскими радиусами состояний, которые описываются функциями $\psi_D(-)$ и $\psi_A(+)$, корреляционная энергия сводится к вандерваальсовскому взаимодействию, рассмотренному Хогенштратеном [2].

Значительным достижением в данной области стали исследования донорно-акцепторной излучательной рекомбинации в кристаллах GaP, где были обнаружены чрезвычайно интересные спектры, состоящие из множества очень узких линий с ширинами менее 200 мкэВ и расположенными вблизи края собственного поглощения [3, 4, 5]. На рисунке 19.1 представлены две иллюстрации таких спектров из работы [6]. Хапфилд, Томас и Гершензон приписали излучение этих линий далеко отстоящим донорно-акцепторным парам. Сама концепция изолированных пар верна до тех пор, пока расстояние между парами R мало по сравнению со средним расстоянием между атомами примесных центров $R_0 \approx (N)^{-1/3}$, соответствующим хаотическому распределению. Тогда для энергии фотона, излучаемого в результате межпримесной рекомбинации, можно записать следующее выражение:

$$h\upsilon = E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{\varepsilon R} - \frac{e^2}{\varepsilon}\left(\frac{A}{R}\right)^6. \qquad (19.4)$$

Последний член в выражении (19.4) соответствует вандерваальсовскому взаимодействию с эффективным коэффициентом A. Остальные слагаемые можно получить из формулы (19.3) в пределе далеко отстоящих пар, поскольку $I \to \frac{e^2}{\varepsilon R}$ при больших R.

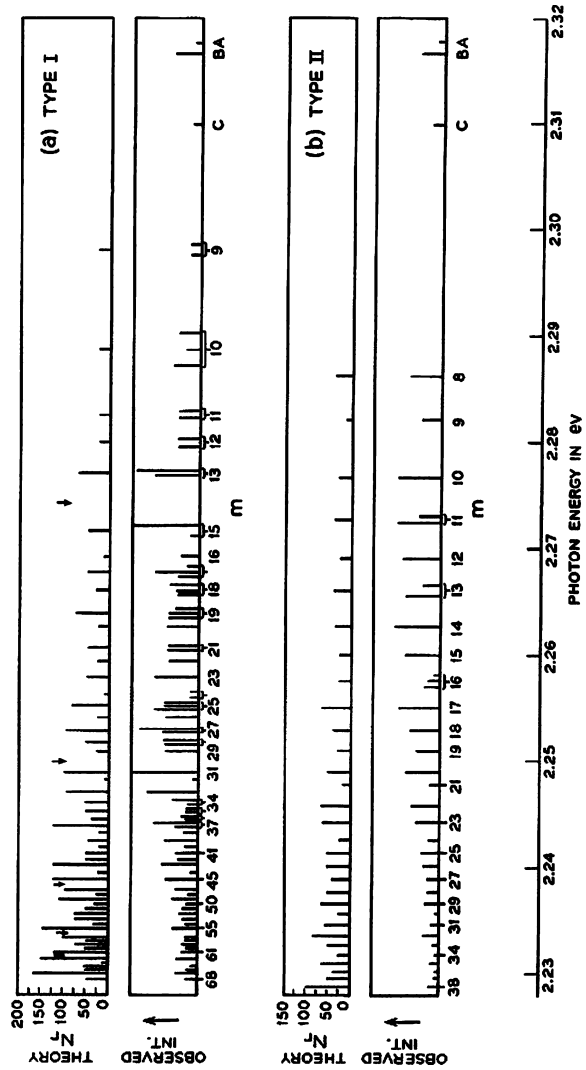

Рис. 19.2
Схематическое представление интенсивностей и спектральных позиций наблюдаемых линий донорно-акцепторных пар в спектрах I и II типа в кристаллах GaP, $T = 1{,}6$ K:
экспериментальные наблюдения (нижние строчки) сравниваются с теорией (верхние строчки). Фигурными скобками отмечены мультиплеты с одинаковыми числами m. Стрелками указаны положения отсутствующих линий в спектрах типа I [5].

Энергия испущенного фотона в выражении (19.4) увеличивается на $\frac{e^2}{\varepsilon R}$ по той причине, что энергия конечного состояния уменьшена вследствие кулоновского притяжения.

Обратим внимание на важное отличие между ролью кулоновского взаимодействия в свободных экситонах и в ДА-парах. В то время как расстояние между электроном и дыркой в водородоподобном экситоне определяется исключительно квантовой механикой, расстояния R между ионизованными примесями задаются структурой кристалла и постоянной решетки. Поскольку величины R дискретны, в спектрах излучения ДАП возникают серии узких пиков, сходящихся к предельной энергии фотона:

$$h\upsilon = E_G - E_A - E_D,$$

что соответствует $R \to \infty$.

Возможные значения радиуса координационной сферы R дискретны и определяются геометрией кристаллической решетки. Поэтому нетрудно вычислить число пар N_R в координационных сферах, соответствующих различным дискретным значениям энергии испускаемых в результате рекомбинации фотонов $h\upsilon(R)$ в выражении (19.4). Было сделано предположение, что интенсивности линий люминесценции пропорциональны числу пар N_R, умноженному на некоторую плавную функцию от R. Вычисленный в результате спектр N_R подгонялся затем к наблюдаемому спектру люминесценции путем сравнения относительной интенсивности линий. Результаты такой подгонки иллюстрирует рисунок 19.2.

Были идентифицированы спектры двух типов, I и II, связанные с примесями замещения. Спектры типа I соответствуют ситуации, когда донор и акцептор замещают атомы основного вещества в однотипных узлах кристаллической решетки, например, пары S(P) — Si(P), Se(P) — Si(P), Si(Ga) — Zn(Ga). В спектрах ДАП типа II доноры и акцепторы находятся в различных подрешетках, как, например, S(P) — Zn(Ga) или O(P) — Cd(Ga). Естественно, что в кристаллах, легированных различными примеся-

ми, наблюдались разные спектры обоих типов (своего рода проявление эффекта «химического сдвига»).

Подгонка экспериментальных энергий пиков люминесценции ДАП в GaP в спектрах типа I (S(P) — C(P)) и типа II (S(P) — Mg(Ga)) с помощью выражения (19.4) приведена на рисунке 19.3. Вандерваальсовский коэффициент A служит варьируемым параметром, который можно определить в результате подгонки спектра для вычисленных значений N_R к наблюдаемому спектру. Однако было обнаружено, что эта подгонка может быть произведена и без учета вандерваальсовского слагаемого. Помимо этого, было установлено, что в спектре отсутствуют линии, соответствующие парам с $R < 10$ Å. Это указывает, что электроны и дырки не могут быть связаны с парами из очень близко расположенных атомов примеси. Наконец, оказа-

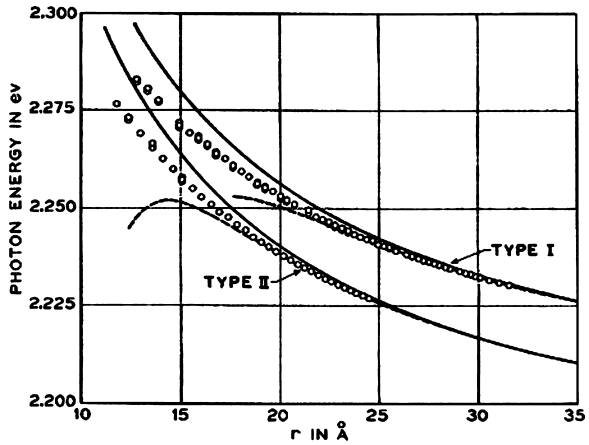

Рис. 19.3
Позиции линий люминесценции донорно-акцепторных пар в шкале энергий в спектрах I и II типа в функции расстояния R между донором и акцептором в паре, которое измерено в ангстремах:

сплошные линии соответствуют уравнению (19.4) с параметром $a = 0$; пунктирные линии отвечают уравнению (19.4) с $a = 11{,}1$ Å для спектров I типа и с параметром $a = 9{,}45$ Å для спектров II типа. Предельные значения $E(R)$ при $R \to \infty$ равны 2,18567 эВ и 2,16960 эВ для спектров типа I и II соответственно. Принимая ширину запрещенной зоны $E_g = 2{,}325$ эВ, получаем для суммы $(E_A + E_D)$ значения 0,140 эВ и 0,155 эВ для спектров типа I и II соответственно [5].

лось, что положение максимума широкой полосы, примыкающей к линейчатому спектру со стороны низких энергий, зависит от типа введенных примесей: оно меняется в соответствии с изменением $E_D + E_A$. Положение максимума соответствует энергии, излучаемой парами с $R \approx 50$ Å, независимо от типа примесей. Это позволило сделать обоснованный вывод о том, что имеется тесная связь между широкой полосой люминесценции и линиями излучения донорно-акцепторных пар.

Интересна эволюция во времени спектров люминесценции донорно-акцепторных пар. Поскольку электрон и дырка пространственно разделены, вероятность излучательной рекомбинации $(\tau_{DA})^{-1}$ определяется перекрытием волновых функций. Это перекрытие экспоненциально зависит от расстояния между ними как $\exp[-2(R/a_D)]$, где a_D является наибольшим из значений боровских радиусов, поэтому

$$(\tau_{DA})^{-1} \propto \exp[-2(R/a_D)]. \qquad (19.5)$$

При низкой мощности накачки возбуждается лишь часть доноров и акцепторов, поэтому будет происходить рекомбинация только между удаленными парами. При достаточно большой мощности накачки возбуждаются все доноры и акцепторы, и близкие пары также начинают вносить свой вклад в спектр излучательной рекомбинации (такая ситуация называется режимом насыщения). При больших накачках спектр сдвигается в сторону больших энергий, и такая тенденция противоположна эффекту обычного нагревания полупроводника.

Другой интересной особенностью излучательной рекомбинации ДАП является ее зависимость от времени в условиях импульсного фотовозбуждения. Если предположить, что возбуждены все доноры и акцепторы, то вероятность излучательной рекомбинации будет большей для более близких пар с меньшим R согласно выражению (19.5). Пики люминесценции в этом случае будут иметь большие значения энергии согласно (19.4). Таким образом, вначале спектр люминесценции ДАП имеет пик при большой энергии фотонов. По мере того, как в результате

рекомбинации происходит уменьшение числа нейтральных доноров и акцепторов, среднее расстояние между ними растет, и пик в спектре рекомбинации сдвигается в сторону низких энергий. Поэтому затухание спектров ДАП во времени не является экспоненциальным, а пик испускания со временем сдвигается в красную сторону (область меньших энергий).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Williams, F. E.* Theory of the energy levels of donor-acceptor pairs // J. Phys. Chem. Solids. — 1959. — Vol. 10. — P. 109.
2. *Hoogenstraaten, W.* Electron traps in zinc-sulfide phosphors // Philips Res. Rep. — 1958. — Vol. 13. — P. 515.
3. *Gershenzon, M.* Radiative transitions near the band edge of GaP / M. Gershenzon, D. G. Thomas, R. E. Ditz // Proc. Intern. Conf. Phys. Semic. — Exeter ; London, 1962. — P. 752.
4. *Гросс, Е. Ф.* Резонансное и нерезонансное излучение центров в кристалле GaP и их взаимодействие с фононами решетки / Е. Ф. Гросс, Д. С. Недзвецкий // ДАН СССР. — 1962. — № 146. — С. 1047–1050.
5. *Hopfield, J. J.* Pair Spectra in GaP / J. J. Hopfield, D. G. Thomas, M. Gershenzon // Phys. Rev. Lett. — 1963. — Vol. 10. — p. 162.
6. *Thomas, D. G.* Pair Spectra and «Edge» Emission in Gallium Phosphide / D. G. Thomas, M. Gershenzon, F. A. Trumbore // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 133. — p. A269.

Глава 20. ЭКСИТОНЫ ФРЕНКЕЛЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ЭКСИТОНЫ ВАНЬЕ — МОТТА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

20.1. ЭКСИТОНЫ ФРЕНКЕЛЯ

Концепция экситона как элементарного, непроводящего электрический ток возбуждения, способного распространяться в диэлектрическом кристалле, была предложена и разработана Я. И. Френкелем [1, 2], а в ее развитие привнес свой вклад Р. Пайерлс [3] еще в начале 1930-х гг. Френкелем рассматривался кристалл, состоящий из N одинаковых атомов, либо молекул, из которых один переводился в возбужденное состояние с энергией E_1. В отсутствии межатомного взаимодействия волновая функция основного состояния кристалла имеет вид:

$$\Phi = \mathbf{A}\prod_i^N \varphi_i, \tag{20.1}$$

где φ_i — атомная волновая функция, которая отвечает основному состоянию атома (молекулы); $\mathbf{A}$ — антисимметризующий оператор. Возбужденное состояние кристалла соответствует ситуации, когда один из атомов (или молекула) кристалла переведен в возбужденное состояние φ_j. Очевидно, что возникающее при возбуждении состояние кристалла

$$\Phi_j = \mathbf{A}\varphi_j \prod_{i\neq j}^{N-1} \varphi_i \tag{20.2}$$

должно быть N-кратно вырождено, поскольку возбуждаться может любой из атомов (молекул). Если включается межатомное взаимодействие, то вырождение снимается. В этом смысле задача аналогична проблеме N-связанных

гармонических осцилляторов, расположенных трансляционно симметрично. В этом случае решение известно и соответствует возникающей зоне из N-нормальных мод с волновыми функциями блоховского типа:

$$\Phi_{\mathbf{K}}(R) = U_{\mathbf{K}}(R) \cdot \exp(i\mathbf{K}R), \qquad (20.3)$$

где $U_{\mathbf{K}}$ — периодическая функция координаты R с периодом решетки. В приближении сильной связи формулу (20.3) можно переписать в следующем виде:

$$\Phi_K(R) = N\sum_j \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_\mathbf{j})\Phi_j(R - \mathbf{R}_\mathbf{j}), \qquad (20.4)$$

где $\mathbf{R}_\mathbf{j}$ — радиус вектор j-го атома. Волновая функция (20.4) описывает движение френкелевского экситона — новой квазичастицы с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{K}$. Соответствующие уровни энергии из-за межатомного (межмолекулярного) взаимодействия расщепляются и образуют экситонную зону, центр которой в первом приближении совпадает с уровнем E_1. Если учитывается диполь-дипольное взаимодействие только между ближайшими соседями, то ширина экситонной зоны оказывается пропорциональной величине матричного элемента межатомного перехода, $\langle\varphi_i|\mathrm{V}_{\mathrm{dd}}|\varphi_{i\pm1}\rangle$ (V_{dd} — оператор диполь-дипольного взаимодействия), и, в зависимости от знака матричного элемента, экстремум зоны при $\mathbf{K} = 0$ является либо потолком, либо дном зоны. Более сложные взаимодействия могут привести к более сложной зонной структуре, причем экстремум зоны может оказаться в произвольной точке зоны Бриллюэна.

Модель Френкеля соответствует экситонам малого радиуса, масштаба постоянной решетки, и работает хорошо в случае молекулярных кристаллов. Известно, что органические молекулы имеют возбужденные состояния двух типов: синглетные (короткоживущие) и триплетные по спиновым степеням свободы (долгоживущие). Обычно оптические переходы из основного в синглетные состояния дипольно разрешены. Молекула в дипольно-разрешенном возбужденном состоянии E_1 имеет эффективный дипольный момент $P_1 \cdot \exp(iE_1t/\hbar)$. Энергия классического диполь-дипольного взаимодействия двух соседних молекулярных диполей, осциллирующих с одинаковой частотой и находящихся на расстоянии R друг от друга, равна:

$$\mathrm{V}_{\mathrm{dd}} = (P_1 \cdot P_2) \cdot R^{-3} - (P_1 \cdot R)(P_2 \cdot R) \cdot 3R^{-5}. \qquad (20.5)$$

Благодаря этому взаимодействию может происходить перенос возбуждения с одной молекулы на другую, так что формируется экситонная зона, и у экситона появляется возможность перемещаться по кристаллу. Ширина экситонной зоны имеет порядок $\Delta E \cong P^2 \cdot R^{-3}$. Поэтому, если дипольный момент молекулы $P \cong 1$ Д (дебай), а $\langle R\rangle \cong 0{,}5$ нм, то для ширины зоны получаем значение около 100 мэв. Подчеркнем, что диполь-дипольный механизм взаимодействия является дальнодействующим и не зависит от степени перекрытия волновых функций.

Экситон, и, в частности, френкелевский экситон, является двухчастичной системой, и поэтому он не вписывается в привычную одноэлектронную зонную схему. Экситон отличается от зонного электрона своей электрической нейтральностью, однако может, как отмечалось выше, перемещаться по кристаллу и переносить энергию. Френкелевский экситон по своей природе близок и аналогичен фонону. В своей первой работе по экситонной проблематике Френкель [1] достаточно широко пользовался аналогией между электронными и решеточными возбуждениями. В то время это было особенно естественным, так как теория кристаллических колебаний Борна — Кармана уже была разработана, тогда как зонная теория еще находилась в стадии своего развития.

Также как и в случае фононов, наличие в элементарной ячейке ν трансляционно неэквивалентных атомов или молекул приводит к возникновению ν-ветвей в зонном экситонном спектре (ν — целое число). Возникающее в результате расщепление в точке экстремума, в частности в $\mathbf{K} = 0$, между различными ветвями экситонного спектра, которое происходит из одного и того же возбужденного молекулярного состояния, называется давыдовским расщеплением, названным впоследствии в честь А. С. Давыдова, предсказавшего это явление. Эксперимен-

тальные наблюдения такого расщепления, выполненные А. Ф. Прихотько [5, 8], В. Л. Броуде [8], и теоретическое обоснование этого явления А. С. Давыдовым [6, 9] было первым очевидным доказательством существования экситонов Френкеля в молекулярных кристаллах. Обнаруженные ранее острые пики поглощения в диэлектрических кристаллах Кроненбергом и Прингсгеймом [10], а также Обреимовым и де Гаазом [11] были также, впоследствии, отнесены к экситонам малого радиуса. Первые экспериментальные доказательства перемещения экситонов Френкеля по кристаллу содержатся в работе Симпсона [12].

20.2. ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ЭКСИТОНЫ ВАНЬЕ — МОТТА

До настоящего момента при рассмотрении процессов оптического поглощения в полупроводнике считалось, что электромагнитное поле падающего излучения может возбуждать внутри полупроводника электрон-дырочную пару. Свойства фотовозбужденных электрона и дырки описывались зонной структурой в одноэлектронном приближении без учета электрон-дырочных кулоновских корреляций.

В действительности, в собственном полупроводнике реализуется другой предельный случай, противоположный модели экситона Френкеля, когда характерное расстояние между связанными электроном и дыркой, благодаря кулоновскому притяжению и из-за эффекта экранирования, намного превосходят постоянную кристаллической решетки. В этом предельном случае можно воспользоваться приближением эффективной массы, как это было предложено впервые Ванье [12], и тогда двухчастичная задача об экситоне существенно упрощается. Именно такая ситуация и реализуется в полупроводниках. Если электрон и дырка в связанном состоянии разнесены на столь большое расстояние, что атомной структурой кристалла можно пренебречь, то их потенциальную энергию можно записать в виде:

$$V(r) = -e^2/\varepsilon r, \qquad (20.6)$$

где r — расстояние между электроном и дыркой; ε — макроскопическая, длинноволновая диэлектрическая проницаемость, экранирующая кулоновское взаимодействие. В работе Ванье [13] множитель ε отсутствовал. Он был введен позднее Моттом [14] из чисто интуитивных, эвристических соображений. Отсюда и возник общепринятый впоследствии термин — «экситон Ванье — Мотта». Строгое обоснование диэлектрическому экранированию кулоновского взаимодействия в экситоне Ванье — Мотта дали Шэм и Райс существенно позже [15]. В случае слабой экситон-фононной связи ε приблизительно равно диэлектрической проницаемости на частоте, соответствующей энергии связи экситона E_{ex}. В ее величину должен привноситься также и решеточный вклад, и если энергия связи экситона меньше энергии поляризационных оптических фононов, то обычно принимают ε на нулевой частоте, ($\varepsilon \cong \varepsilon_0$ — статическая диэлектрическая проницаемость). В противоположном случае используют высокочастотную проницаемость ε_∞. Строгое рассмотрение этого вопроса можно найти в работах Бюттнера и Поллмена [16, 17].

Движение экситона можно разделить на *движение центра масс* и *относительное движение* вокруг центра масс так, как это делается в любой задаче двух тел. При таком разделении потенциал, действующий на центр масс экситона, обладает трансляционной инвариантностью, поскольку кулоновское взаимодействие зависит только от относительной координаты электрона и дырки. В рамках приближения эффективной массы центр масс экситона ведет себя как свободная частица с массой $M = m_e + m_h$ (сумма масс электрона и дырки). Вследствие кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой потенциал, действующий на электрон (дырку) в кристалле, трансляционной инвариантностью не обладает.

Давайте изобразим основное и возбужденные электрон-дырочные (экситонные) состояния полупроводника в двухчастичной схеме уровней (рис. 20.1). Подчеркнем, что изображение экситонных состояний в одноэлектронной зонной схеме, довольно часто встречающееся в литературе,

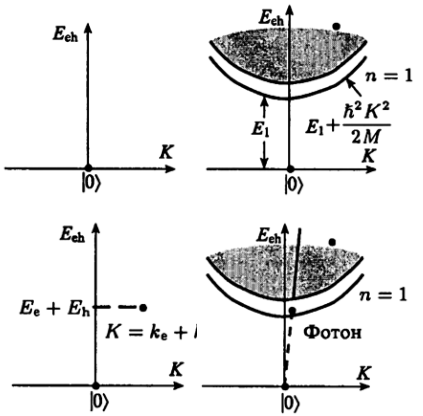

Рис. 20.1
Двухчастичная (экситонная) схема возбуждения собственного прямозонного полупроводника:

на двух нижних рисунках серым цветом показана область ионизованных состояний экситона.

является некорректным. Начнем с основного состояния собственного полупроводника. Поскольку в основном состоянии нет электронно-дырочных пар, в двухчастичной картине это состояние представляется как начальная точка отсчета (иногда эту точку называют состоянием вакуума, $|0\rangle$, верхняя часть рис. 20.1). В одноэлектронной картине основное состояние полупроводника представляется полностью заполненной электронами валентной зоной и пустой зоной проводимости. В двухчастичной схеме возбужденное электрон-дырочное состояние соответствует экситону, и волновой вектор экситона $\mathbf{K} = \mathbf{k_e} + \mathbf{k_h}$ является хорошим квантовым числом. Кинетическая энергия экситона

$$E_{ex}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M},$$

где $M = m_e + m_h$, и, в двухчастичной энергетической схеме можно представлять параболами (рис. 20.1). Наконец, в самой нижней части рисунка 20.1 изображен оптический переход с рождением экситона в двухчастичной схеме. Чтобы удовлетворить законам сохранения энергии и импульса, оптический переход с поглощением фотона происходит в месте пересечения дисперсионных кривых экситона и фотона.

Теперь рассмотрим количественно, как кулоновское притяжение влияет на движение электрона и дырки в экситоне вблизи экстремумов зон проводимости и валентной в прямозонном полупроводнике, т. е. в критической точке M_0. Обобщение на случай не абсолютных, а относительных экстремумов зон можно произвести очевидным способом. Мы будем предполагать, что зона проводимости является сферической и имеет квадратичный закон дисперсии:

$$E_e(\mathbf{k_e}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k_e}^2}{2m_e}, \tag{20.7}$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, а соответствующая энергия дырок (валентная зона также предполагается невырожденной и имеет квадратичную дисперсию) имеет вид:

$$E_h(\mathbf{k_h}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k_h}^2}{2m_h}. \tag{20.8}$$

Запишем волновую функцию экситона ψ как линейную комбинацию блоховских волновых функций электрона и дырки:

$$\psi(r_e, r_h) = \sum_{\mathbf{k_e}, \mathbf{k_h}} C(\mathbf{k_e}, \mathbf{k_h}) \psi_{\mathbf{k_e}}(r_e) \psi_{\mathbf{k_h}}(r_h). \tag{20.9}$$

Поскольку электрон и дырка в экситоне локализованы относительно центра масс, удобнее выражать их волновые функции в виде функций Ванье $a_{R_e}(r_e)$ и $a_{R_h}(r_h)$, а не функций Блоха. Волновую функцию экситона с помощью функций Ванье запишем в следующем виде:

$$\psi(r_e, r_h) = N^{-1/2} \sum_{R_e, R_h} \Phi(R_e, R_h) a_{R_e}(r_e) a_{R_h}(r_h), \tag{20.10}$$

где (R_e, R_h) является огибающей волновой функцией экситона. Соответствующее волновое уравнение для огибающей имеет вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{R_e} - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla^2_{R_h} - \frac{e^2}{\varepsilon |R_e - R_h|} \right] \Phi(R_e, R_h) = E\Phi(R_e, R_h). \tag{20.11}$$

Уравнение (20.11) решается таким же образом, как для атома водорода или атома позитрония. Следует перейти к координате центра масс R и относительной координате r:

$$R = \frac{m_e R_e + m_h R_h}{m_e + m_h}, \quad r = R_e - R_h. \tag{20.12}$$

В результате для движения центра масс и относительного движения электрона и дырки в водородоподобном экситоне получаем следующие волновые уравнения:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 \psi(R) = E_R \psi(R); \tag{20.13}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r}\right)\phi(r) = E_r \phi(r), \tag{20.14}$$

где приведенная масса экситона $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, полная масса экситона $M = m_e + m_h$ и полная экситонная энергия $E = E_R + E_r$.

Уравнение (20.13) описывает свободную частицу, поэтому волновая функция центра масс экситона является плоской волной:

$$\psi_{\mathbf{K}}(R) = (N)^{-\frac{1}{2}} \exp(i\mathbf{K}R),$$

а собственная энергия

$$E_R = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M}. \tag{20.15}$$

Решения уравнения (20.14), как и в случае атома водорода, индексируют волновые функции и энергии тремя квантовыми числами (без учета спина): главным квантовым числом n, квантовым числом углового момента l и магнитным квантовым числом m. Волновая функция, выраженная в полярных координатах r, Θ, φ, имеет вид:

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi), \tag{20.16}$$

где $R_{nl}(r)$ и $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ являются присоединенным полиномом Лежандра и сферическими гармониками, соответственно. Здесь не приводится вид этих функций, так как их нетрудно найти в учебниках по квантовой механике.

Волновая функция основного состояния ϕ_{100} имеет следующий вид:

$$\phi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{ex}^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_{ex}}\right), \tag{20.17}$$

где a_{ex} — радиус первой орбиты водородоподобного экситона. В приближении слабой связи

$$\phi_{100}(r) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}r) \tag{20.18}$$

и ее фурье-образ

$$A(\mathbf{k}) = \frac{2\pi a_{ex}^2}{\sqrt{\pi a_{ex}^3}} \frac{1}{[1 + (\mathbf{k}a_{ex})^2]^2}. \tag{20.19}$$

Кулоновский потенциал (20.6) приводит к возникновению бесконечной серии дискретных водородоподобных связанных состояний с энергиями:

$$E_n(\mathbf{K}) = -\frac{e^4 \mu}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M}, \tag{20.20}$$

где $n = 1, 2, \ldots$; $\mu^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$; $M = m_e + m_h$; $\hbar\mathbf{K}$ — импульс центра масс. Энергия каждого связанного состояния E_n отсчитывается от края зоны ионизованных электрон-дырочных состояний с энергией E_g, известной как ширина запрещенной зоны; $\frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ — энергия трансляционного движения экситона. Постоянная Ридберга для экситона

$$\mathrm{R}_{\mathrm{ex}} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2}.$$

Экситонная постоянная Ридберга R_{ex} связана с постоянной Ридберга атома водорода R_{H} следующим образом:

$$\mathrm{R}_{\mathrm{ex}} = \left(\frac{\mu_{ex}}{m_0 \varepsilon^2}\right) \cdot \mathrm{R}_{\mathrm{H}} = \left(\frac{\mu_{ex}}{m_0 \varepsilon^2}\right) \cdot 13{,}6 \text{ эВ},$$

а боровский радиус экситона

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

соотносится с боровским радиусом атома водорода a_{H} согласно выражению:

$$a_{\mathrm{ex}} = \varepsilon \cdot (m_0/\mu) \cdot a_{\mathrm{H}} \cong \varepsilon \cdot (m_0/\mu) \cdot 0{,}5 \text{ Å},$$

где m_0 — масса свободного электрона.

Если объединить полученные выше результаты для относительного движения экситона и движения его центра масс, то получим следующие выражения для огибающей волновой функции и энергии экситонных зон:

$$\Phi_{nlm}(R,r) = (1/\sqrt{N})\exp(i\mathbf{K}R)R_{nl}(r)Y_{lm}(\Theta,\varphi); \quad (20.21)$$

$$E_{nlm}(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2\mathbf{K}^2}{2M} - \frac{\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}}{n^2}. \quad (20.22)$$

Теперь рассмотрим возбуждение электронно-дырочных пар выше щели E_g, т. е. в области континуума, где связанные экситонные состояния ионизованы (на рис. 20.1 эта область изображена серым цветом). В этой области собственные функции делокализованных состояний обозначены, как $\phi_{slm}(r)$, где s есть непрерывный индекс, нумерующий ионизованные состояния водородоподобной системы. Радиальные части этих волновых функций имеют следующий вид:

$$R_{sl}(r) = \frac{e^{\frac{\pi\alpha}{2}}\,|\Gamma(l\pm i\alpha)|}{(2l+1)!}(2sr)^l \times \\ \times \exp(isr)F(-i\alpha+l+1;2l+2;-2isr), \quad (20.23)$$

где $\alpha = (\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}/E)^{1/2}$; $E = E_{ex} - E_g > 0$; $s = (2\mu E/\hbar^2)^{1/2}$; $F(-i\alpha + l + 1; 2l + 2; -2isr)$ — вырожденная гипергеометрическая функция. При $E \gg \mathrm{R}_{\mathrm{ex}}$ решение задачи об атоме водорода с хорошей точностью совпадает с плоской волной, а фурье-образ радиальной части волновой функции $A(\mathbf{k})$ есть δ-функция. Таким образом, экситонное состояние при таких, столь больших энергиях возбуждения представляет собой простую, некоррелированную пару электрон-дырка.

Рисунок 20.2 иллюстрирует качественно схему энергетических водородоподобных состояний экситонов Ванье — Мотта в соответствии с выражением (20.20), а рисунок 20.3 иллюстрирует экспериментально наблюдаемый водородоподобный экситонный спектр поглощения ультрачистого, эпитаксиально выращенного средствами МПЭ (молекулярно-пучковой эпитаксии) тонкого слоя GaAs (толщиной около одного микрона), измеренный при

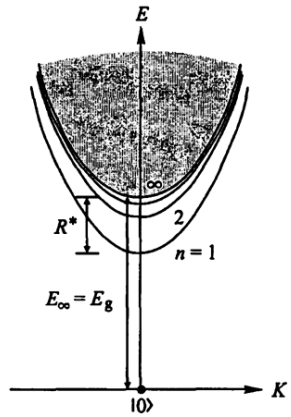

Рис. 20.2
Схематическое изображение водородоподобного спектра экситонов Ванье — Мотта в собственном прямозонном полупроводнике:

показаны связанные экситонные состояния с $n = 1$, 2 и 3, а также состояния непрерывного электрон-дырочного континуума, в котором связанные экситонные состояния отсутствуют (область, окрашенная серым цветом). E_g — ширина прямой запрещенной зоны, а R^* — экситонный Ридберг (энергия связи экситона).

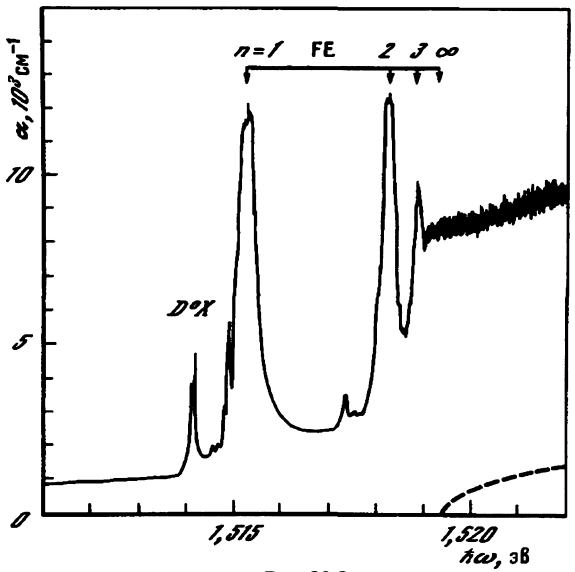

Рис. 20.3
Экситонный спектр поглощения ультрачистого GaAs при $T = 1{,}2$ К [18]:

показаны линии поглощения свободного экситона с $n = 1$, 2 и 3. Ширина запрещенной зоны определялась с помощью экстраполяции экситонной серии линий к $n \to \infty$. В спектре видна линия D^0X — экситона, связанного с мелким донором (концентрация донорной примеси $\sim 10^{15}$ см$^{-3}$). Пунктиром показана корневая зависимость поглощения $C(E - E_g)^{1/2}$, которая справедлива в отсутствии экситонного эффекта. Константа выбиралась по сравнению с поглощением вдали от края зоны.

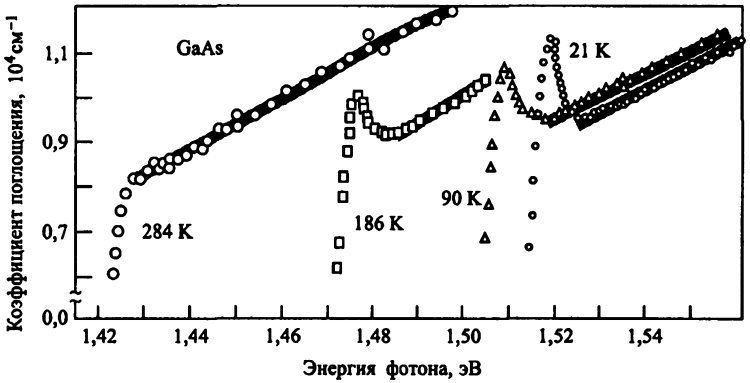

Рис. 20.4
Экспериментальные спектры поглощения GaAs вблизи края фундаментального поглощения при нескольких температурах:

широкие зачерненные кривые, проведенные через экспериментальные точки при 21, 90 и 294 К соответствуют теоретическим аппроксимациям [19].

$T = 1{,}2$ К. В спектре отчетливо видны разрешенные переходы в собственные экситонные состояния с $n = 1, 2, 3$, а огибающая размытых переходов в состояния с $n > 3$ плавно переходит в непрерывный спектр поглощения — континуум ионизованных экситонных состояний. Значительное отличие экспериментальных данных от поглощения, вычисленного без учета электронно-дырочного взаимодействия (показано на рис. 20.3 пунктиром) наглядно иллюстрирует, насколько важно учитывать экситонные эффекты. На рисунке 20.4 представлены экспериментальные спектры поглощения GaAs вблизи края фундаментального поглощения, измеренные при нескольких температурах.

Изложенная выше модель водородоподобных экситонов основана на сферической симметрии и параболическом законе дисперсии для электронов и дырок. Поэтому она не годится для количественной интерпретации спектров полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки, у которых валентные зоны, как известно, вырождены и гофрированы. Тем не менее, наиболее реалистичные расчеты были выполнены Балдаречи и Липари [20], а также Алтарелли и Липари [21, 22], вычисливших энергии связи экситонов, основываясь на «сферическом эффективном гамильтониане», который ими же использовался, и достаточно успешно, для расчета энергий связи водородоподобных акцепторов в этих же полупроводниках. В таблице 20.1 представлены энергии связи и боровские радиусы экситонов, экспериментально определенные для ряда прямозонных полупроводников, которые сравниваются с теоретическими значениями из работы [20]. Разногласия между теорией и экспериментом связываются с экспериментальными трудностями, а не с неприменимостью использованных моделей. В целом согласие между экспериментальными наблюдениями и теоретическими расчетами выглядит вполне удовлетворительно.

Таблица 20.1

Энергии связи (R_{ex}) и боровский радиус (a_{ex}) экситона в ангстремах для некоторых прямозонных полупроводников. Сравниваются теоретические и экспериментальные значения.

Полупроводник	$R_{(эксп.)}$, мэВ	$R_{(теор.)}$, мэВ	a_0, Å
GaN	27	32	24
GaAs	4,9	4,4	112
InP	5,1	5,14	113
CdTe	11	10,71	12,2
ZnTe	13	11,21	11,5
ZnSe	19,9	22,87	10,7
ZnS	29	38,02	10,22
ZnO (вюрцит)	59		
CdSe (вюрцит)	15		
CdS (вюрцит)	27		

20.3. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ДИПОЛЬНО-РАЗРЕШЕННЫХ И ДИПОЛЬНО-ЗАПРЕЩЕННЫХ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ЭКСИТОНОВ

Сейчас нас будет интересовать вопрос, связанный со спектрами поглощения водородоподобных экситонов в случаях дипольно-разрешенных и дипольно-запрещенных оптических переходов. Нас интересует, как выглядят спектры поглощения и сериальные закономер-

ности интенсивностей в области дискретной экситонной структуры, а также в области континуума, где экситонные состояния ионизованы. Исчерпывающее теоретическое решение этой проблемы было выполнено Эллиоттом [23]. Но сначала давайте вернемся к экситонной схеме на рисунке 20.1, где качественно изображено возбуждение экситона фотоном. В соответствии с этой схемой, экситон рождается светом в точке пересечения фотонной и экситонной дисперсионных ветвей. Именно в точке пересечения возникает смешанное фотон-экситонное состояние, или экситонный поляритон. Об экситонных поляритонах речь подробнее пойдет в другой главе (глава 21). Здесь же мы хотим обратить внимание на то, что в рамках поляритонных представлений задача поглощения света с рождением экситона должна решаться с учетом распространения и неупругого рассеяния экситонных поляритонов в кристаллической среде. Точное решение такой задачи сегодня отсутствует. Поэтому мы будем исходить из предположения, что процессы неупругого рассеяния на структурных дефектах кристалла, включая неупругое рассеяние с участием фононов, привносят сильное затухание в рассматриваемую систему и «размывают» экситон-поляритонные эффекты (на другом языке, затухание, вносимое процессами рассеяния, существенно превышает частоту Раби). Поэтому мы будем рассматривать процесс экситонного возбуждения и связанного с ним поглощения по стандартной квантово-механической схеме.

Итак, общая схема исследования эффектов взаимодействия экситонов с излучением остается той же, какой мы пользовались ранее при рассмотрении межзонных оптических переходов. Гамильтониан электрон-радиационного взаимодействия по-прежнему имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{eR} = \frac{e}{mc}\sum_i A(r_i,t)\cdot p_i. \qquad (20.24)$$

В дипольном приближении вероятность оптического перехода из основного состояния с волновой функцией Φ_0 в возбужденное $\Phi_{ex,\mathbf{K}}$ можно найти с помощью «золотого правила» квантовой механики (правило Ферми):

$$P_{\Phi_0\to\Phi_{\mathbf{k},ex}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{mc}\right)^2 \delta\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}\left|\sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k})e_0\cdot M_{cv}(\mathbf{k})\right|^2 \delta(E_{ex}-\hbar\omega), \quad (20.25)$$

где матричный элемент оператора импульса P равен:

$$\mathbf{e}_0\cdot M_{cv}(K) = e\cdot\int\psi_e^*(\mathbf{k},r)\hat{P}\psi_V(\mathbf{k},r)dr, \qquad (20.26)$$

где $\hat{P}$ — оператор импульса; $\mathbf{e}_0$ — единичный вектор поляризации; через $A(\mathbf{k})$ в (20.25) обозначен фурье-образ огибающей волновой функции экситона; интеграл берется по объему кристалла.

Проанализируем вначале дипольно-разрешенные переходы в экситонные состояния. В этом случае матричный элемент можно считать величиной постоянной, т. е. $\mathbf{e}_0\cdot M_{cv}(\mathbf{k})\cong\text{const}$. Далее воспользуемся соотношением $\sum_k A(\mathbf{k}) = \phi(0)$, которое следует из формулы (20.18). В результате получим:

$$P_{\Phi_0\to\Phi_{\mathbf{k},ex}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{mc}\right)^2 \delta\mathbf{k}_{ex}\,|e_0\cdot M_{cv}(0)|^2|\phi(0)|^2\,\delta(E_{ex}-\hbar\omega). \quad (20.27)$$

В случае дипольно-разрешенных возбуждений связанных экситонных состояний величина $\phi(0)$ отлична от нуля только для s-экситонных состояний. В этом случае

$$|\phi_{n00}(0)|^2\cong\pi a_{ex}^3 n^3.$$

Таким образом, интенсивности линий водородоподобной экситонной серии в случае дипольно-разрешенных переходов убывают с ростом главного квантового числа n по закону:

$$I_{ex,n}\sim(1/n^3). \qquad (20.28)$$

Величина $|\phi_{n00}(0)|^2$ пропорциональна вероятности перекрытия электронной и дырочной плотностей на масштабах элементарной ячейки. Иногда в литературе можно встретить неправильное утверждение, что эта величина

характеризует вероятность найти электрон и дырку в одной точке. Такая вероятность, на самом деле, равна нулю. Действительно, для радиальной вероятности $P(r)$ найти электрон и дырку на относительном расстоянии r в 3D-случае получаем:

$$P_{3D}(r) = 4\pi r^2 |\phi(r)|^2.$$

Таким образом, даже при условии $\phi(r=0) \neq 0$, вероятность найти две частицы, электрон и дырку, равна нулю при $r \to 0$. Это объясняет тот факт, почему энергия связи водородоподобных состояний в 3D, а также в 2D системах конечна, несмотря на сингулярное поведение кулоновского потенциала при $r \to 0$.

В одномерных, 1D-системах сингулярное поведение кулоновского потенциала, тем не менее, приводит к бесконечному возрастанию энергии связи основного s-состояния при $x \to 0$ [24, 25]. Для преодоления этой проблемы в случае одномерных систем в величину потенциала взаимодействия вводится «обрезающий фактор» на линейных масштабах x_0 [24], т. е.

$$V(x) \to 1/(x + x_0).$$

В результате было установлено, что энергия связи экситона и его волновая функция критически зависит от значений x_0 [25].

Интересно сравнить силу осциллятора оптического перехода в основное экситонное состояние $f_{ex,n} = 1$ с аналогичной атомной силой осциллятора f_{at}. Учитывая, что оболочечная волновая функция водородоподобного экситона охватывает очень много кристаллических ячеек, соотношение между силами осцилляторов имеет приблизительно следующий вид:

$$f_{ex,n=1} \cong f_{at}\left(\frac{\Omega}{a_{ex}^3}\right), \qquad (20.29)$$

где Ω — объем элементарной ячейки кристалла. На примере GaAs отметим, что сила осциллятора оптического перехода в основное экситонное состояние $n = 1$ примерно в 10^5 раз меньше атомной силы осциллятора.

Теперь обсудим поведение поглощения в области ионизованных экситонных состояний. Мы установили, что расположение экситонных линий в водородоподобной серии изменяется по закону $1/n^2$, при этом интенсивности линий поглощения с ростом n убывают как $1/n^3$. При больших значениях квантовых чисел n, т. е. для энергий немного меньших ширины запрещенной зоны, плотность экситонных уровней на единичный интервал энергии равна

$$g(r) = 2\frac{\delta n}{\delta E} = \frac{2n^3}{\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}}.$$

Таким образом, поскольку интенсивности линий убывают по закону $1/n^3$, коэффициент поглощения света стремится к конечному значению при приближении энергии кванта к E_g. Итак, ожидается, что при энергиях фотонов, меньших E_g, спектр поглощения должен состоять из убывающих по интенсивности линий с переходом к конечному значению коэффициента поглощения у порога ионизации экситона.

Выше порога ионизации кулоновское взаимодействие приводит к тому, что в формулах, описывающих междузонные дипольно-разрешенные переходы, появляется дополнительный множитель следующего вида:

$$|\phi_{s00}(0)|^2 = \frac{\pi x e^{\pi x}}{sh(\pi x)}, \qquad (20.30)$$

где $x = \sqrt{\dfrac{\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}}{\hbar - E_g}}$. Величину $|\phi_{s00}(0)|^2$ иногда называют «усиливающим фактором Зоммерфельда», в честь автора, впервые проанализировавшего это явление на примере ионизованных состояний атома водорода.

Фактор Зоммерфельда в $\mathbf{k}$-представлении для объемных, 3D, полупроводников равен:

$$|\phi_{\mathbf{k}}^{3D}(r=0)|^2 = \frac{2\pi/a_{ex}\mathbf{k}}{\left[1 - \exp\left(-\dfrac{2\pi}{a_{ex}\mathbf{k}}\right)\right]}, \qquad (20.31)$$

где безразмерный e-h момент $a_{ex}\mathbf{k}$ является мерой отстройки от щели E_g, а именно

$$a_{ex}\mathbf{k} = [(\hbar\omega - E_g)/\mathrm{R_{ex}}]^{1/2}.$$

Эффект кулоновских корреляций (экситонный эффект) очень существенен как в области щели, так и выше щели. Нетрудно убедиться, что в объемных полупроводниках при $\hbar\omega = E_g$

$$|\phi_{\mathbf{k}}^{3D}(r=0)|^2 = 2\pi.$$

Даже в области больших трансляционных энергий экситона, когда $(\hbar\omega - E_g)/\mathrm{R_{ex}} \cong 10$, $|\phi_k^{3D}(r=0)|^2$ на десяток процентов превосходит одночастичный предел, соответствующий некоррелированному движению заряженных квазичастиц.

Если обозначить мнимую часть диэлектрической проницаемости, вычисленную в пренебрежении кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой, как $\varepsilon_{2,free}$, то с учетом экситонного эффекта мнимая часть диэлектрической проницаемости окажется равной:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2,free}|\phi_{s00}(0)|^2, \qquad (20.32)$$

т. е. $\varepsilon_2(\omega)$ возрастает в соответствии с фактором Зоммерфельда.

Теперь рассмотрим дипольно-запрещенные оптические переходы. В этом случае можно принять $M_{cv}(\mathbf{k}) \cong C\mathbf{k}$. Далее воспользуемся соотношением

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}A(\mathbf{k}) = [\partial\phi(r)/\partial r]_{r=0},$$

вытекающим из определения (20.18). В результате получим:

$$P_{\Phi_0\to\Phi_{\mathbf{k},ex}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{mc}\right)^2 \delta\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}\,|C|^2 \left|\left[\mathbf{e}_0\cdot\frac{\partial}{\partial r}\phi(r)\right]_{r=0}\right|^2 \delta(E_{ex} - E - \hbar\omega). \qquad (20.33)$$

В случае связанных экситонных состояний величина $\left[\frac{\partial}{\partial r}\phi_{nlm}(r)\right]_{r=0}$ отлична от нуля только для p-состояний, и для этих состояний получаем:

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\phi_{nlm}(r)\right]_{r=0} = \left(\frac{n^2-1}{\pi a_{ex}^5 n^5}\right)^{1/2}. \qquad (20.34)$$

Таким образом, в случае дипольно-запрещенных оптических переходов в экситонные состояния в спектрах отсутствует линия $n = 1$, и поглощение возникает только при энергиях фотонов, равных:

$$\hbar\omega = E_g - \mathrm{R_{ex}}/n^2, (n = 2, 3, 4, \ldots). \qquad (20.35)$$

Подчеркнем, что экситонная линия с $n = 1$ отсутствует в спектрах только в дипольном приближении (!), но может появляться в более высоких, мультипольных порядках, как это и происходит в случае кристаллов Cu_2O, у которых экситонная линия $n = 1$ является квадрупольной. Квадрупольная природа экситонной линии $n = 1$ была доказана в работах Каплянского [30]. Итак, интенсивности наблюдаемых в спектрах линий экситонного, дипольно-запрещенного поглощения пропорциональны $(n^2 - 1)/n^5$.

В области ионизованных экситонных состояний, при $\hbar\omega > E_g$, мнимая часть диэлектрической функции равна:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2,free}\frac{\pi x(1+x^2)e^{\pi x}}{sh(\pi x)}, \qquad (20.36)$$

где $x = \sqrt{R_{ex}/(\hbar\omega - E_g)}$.

В качестве примера на рисунке 20.5 продемонстрирован спектр поглощения с дипольно-запрещенными оптическими переходами в экситонные состояния в кристаллах закиси меди [26]. При достаточно низких температурах в этих кристаллах наблюдается так называемая желтая водородоподобная экситонная серия линий с главными квантовыми числами начиная с $n = 2$ вплоть до $n = 10$. Экситонная интерпретация водородоподобным спектрам поглощения в полупроводниках на примере кристаллов Cu_2O впервые была дана Е. Ф. Гроссом с сотруд-

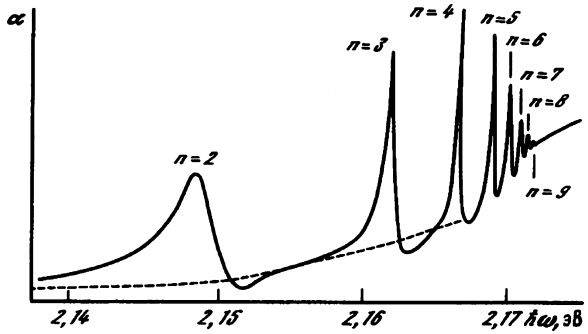

Рис. 20.5
Спектр поглощения водородоподобного экситона «желтой серии» в кристаллах Cu_2O при $T = 1{,}8$ К:

разрешены только переходы в p-экситонные состояния, поэтому переход в $n = 1$ s-состояние дипольно запрещен [26].

Таблица 20.2

Сводка сведений о поведении мнимой части диэлектрической проницаемости

Дипольно разрешенные прямые оптические переходы	
без учета экситонных эффектов	**с учетом экситонных эффектов**
$\varepsilon_{2F}(\hbar\omega) = 0$, при $\hbar\omega > E_g$; $\varepsilon_{2F}(\hbar\omega) = C\frac{1}{\omega^2}(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ при $\hbar\omega > E_g$	Линии при $\hbar\omega = E_g - \frac{R}{n^2}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ с силами осцилляторов $f_n \sim 1/n^3$ $\varepsilon_2(\hbar\omega) = \varepsilon_{2F}(\hbar\omega)\frac{\pi x e^{\pi x}}{sh\pi x}$; $x = \left(\frac{R}{\hbar\omega - E_g}\right)^{1/2}$
Дипольно-запрещенные прямые оптические переходы	
без учета экситонных эффектов	**с учетом экситонных эффектов**
$\varepsilon_{2F}(\hbar\omega) = 0$, при $\hbar\omega < E_g$; $\varepsilon_{2F}(\hbar\omega) = C\frac{1}{\omega^2}(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ при $\hbar\omega > E_g$	Линии при $\hbar\omega = E_g - \frac{R}{n^2}$, $n = 2, 3, 4, \ldots$ с силами осцилляторов $f_n \sim (n^2 - 1)/n^5$ $\varepsilon_2(\hbar\omega) = \varepsilon_{2F}(\hbar\omega)\frac{\pi x(1 + x^2)e^{\pi x}}{sh\pi x}$; $x = \left(\frac{R}{\hbar\omega - E_g}\right)^{1/2}$

никами [27–31]. Заметим, что первые наблюдения дискретной структуры в спектрах поглощения закиси меди опубликованы японскими авторами, где, однако, давалась неправильная интерпретация их природы [32, 33].

Наконец, в таблице 20.2 представлена сводка сведений о поведении коэффициента поглощения света для дипольно-разрешенных и дипольно-запрещенных оптических переходах между изотропными зонами и квадратичном законе дисперсии без учета и с учетом экситонных эффектов в области критической точки M_0.

20.4. ЭКСИТОННЫЙ ЭФФЕКТ В КРИТИЧЕСКИХ ТОЧКАХ M_1, M_2, M_3. ГИПЕРБОЛИЧЕСКИЕ ЭКСИТОНЫ

Теперь в заключение этого раздела рассмотрим экситонные эффекты вблизи других критических точек. Напомним, что метод эффективной массы применим не только вблизи критических точек типа M_0, но и в окрестности других критических точек типа M_1, M_2 и M_3. Для этих критических точек также реализуется главное требование применимости метода эффективной массы, а именно, чтобы огибающая волновой функции экситона $\Phi(r)$ была сильно размазана в реальном пространстве и, соответственно, чтобы эта огибающая была сильно локализована в $\mathbf{k}$-пространстве.

Напомним, что сингулярность Ван Хова в плотности состояний в критической точке M_1 в отсутствии экситонного эффекта имеет аналитический вид: $C - (E_0 - E)^{1/2}$ для $E < E_0$ и C для $E > E_0$, где C — константа; E_0 — энергия критической точки. Задача о роли экситонных эффектов вблизи седловых точек оказывается гораздо более сложной из-за трудностей, связанных с решением уравнения Шредингера, когда эффективные массы имеют различные знаки. Случай седловых точек M_1 и M_2 был впервые рассмотрен Велицким и Заком [34]. Они аппроксимировали энергию кулоновского взаимодействия электрона с дыркой δ-образным потенциалом. В рамках такого модельного подхода удается найти точные решения и на их

основе сделать вполне разумные, но чисто качественные заключения. Согласно такому приближению было установлено, что с учетом экситонного эффекта сингулярность у точки M_1 обостряется и вырастает, тогда как у точки M_2 она наоборот уменьшается.

Рассмотрим теперь ситуацию с реальным кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой, $-e^2/\varepsilon r$. Основываясь на полуклассических соображениях, Филлипс предположил существование резонансных экситонных состояний при энергиях ниже критических точек типа M_1 [35]. Такие экситоны, появляющиеся вблизи седловых точек, получили название гиперболических, поскольку поверхности постоянной энергии вблизи критических точек M_1 являются гиперболоидами. Кейн рассчитал форму контура мнимой части диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ вблизи седловой точки M_1, решив волновое уравнение для относительного движения электрона и дырки [36] следующего вида:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_x}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu_y}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\hbar^2}{2\mu_z}\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right]\Phi(r)= =(E-E_0)\Phi(r), \qquad (20.37)$$

где μ_x, $\mu_y > 0$; $\mu_z < 0$. В пределе $|\mu_z| \to \infty$ уравнение (20.37) сводится к двумерному случаю. При конечном значении $|\mu_z|$ и в условиях $|\mu_z| \gg \mu_x$, μ_y, Кейн нашел решения уравнения (20.37), использовав адиабатический подход в направлении наиболее тяжелой массы. Численные расчеты показали, что эффект конечного значения $|\mu_z|$ приводит к уменьшению энергии связи экситона и асимметричному уширению пика основного состояния экситона. Результаты расчетов Кейна для случаев $\mu_z/\mu_x = -320$, -40 и -5 приведены на рисунке 20.6 (рисунок взят из работы [36]). Экспериментальные и расчетные кривые мнимой части диэлектрической функции вблизи седловой критической точки M_1 для кристаллов CdTe и ZnTe представлены на рисунке 20.7.

Теперь рассмотрим более простой случай, который соответствует критической точке M_3. Велицкий и Зак в работе [34] продемонстрировали, насколько легко решаются уравнения в приближении эффективной массы для критической точки M_3. Выражение для мнимой части диэлектрической функции для свободных фотовозбужденных электронов и дырок, имеет вид:

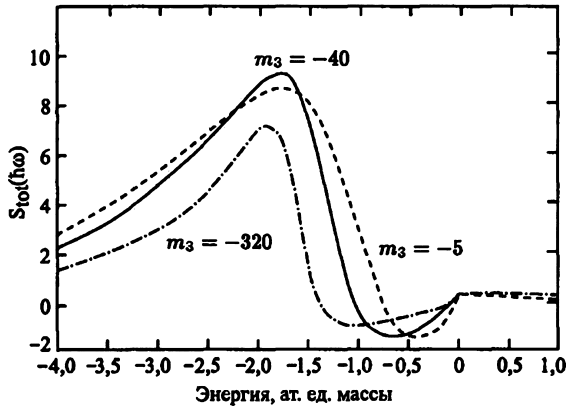

Рис. 20.6
Вклад в мнимую часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ в окрестности критической точки M_1 (ее энергия принята за нуль), рассчитанный численно Кейном в работе [36] для отношений $m_3/\mu_1 = -320$, -40 и -5:

атомная единица энергии для легкой приведенной массы равна $2\mu_1/\varepsilon_0 R_{ex}$. Значения для $m_3 = -40$ и -5 увеличины, чтобы их можно было представить в том же масштабе, что и кривую для $m_3 = -320$.

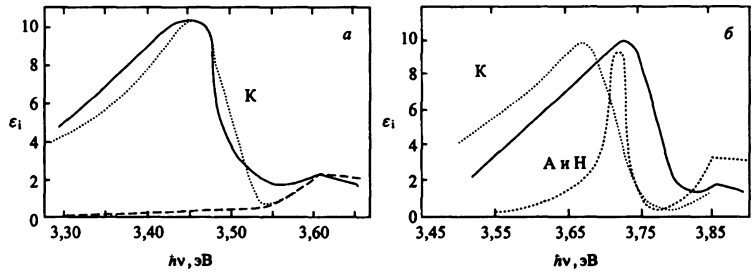

Рис. 20.7
Мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ в окрестности седловой точки M_1 для:

а — CdTe; *б* — ZnTe. Сплошные кривые — экспериментальные результаты из работы [37]. Штриховая кривая — расчет на основании зонной схемы без учета экситонных эффектов, согласно работе [38]. Пунктир — с учетом экситонных эффектов согласно расчетам Кейна (К) [36] и Анточи и Нарделли (А и Н) [39].

$$\varepsilon_{2,free}(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\left|\mathbf{e}_0\cdot M_{cv}(\mathbf{k}_0)\right|^2\frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_0-\hbar\omega)^{1/2}$$

при $\hbar\omega < E_0$.

При учете кулоновских корреляций (экситонного эффекта) оно преобразуется к следующему виду:

$$\varepsilon_2(\omega)=\varepsilon_{2,free}(\omega)\cdot\frac{\pi x' e^{\pi x'}}{sh(\pi x')}, \qquad (20.37)$$

где $x'=[R/(E_0-\hbar\omega)]^{1/2}$. Это выражение очень напоминает формулу (20.30). Однако в данном случае при $\hbar\omega > E_0$ дискретный экситонный спектр отсутствует. На рисунке 20.8 представлена частотная зависимость мнимой части диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ вблизи критической точки M_3.

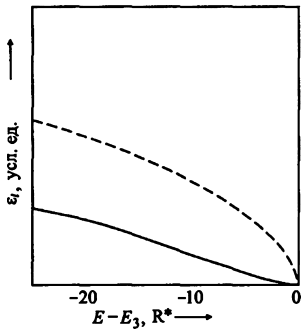

Рис. 20.8
Изменение функции $\varepsilon_2(\omega)$ вблизи критической точки M_3:

пунктир — без учета электрон-дырочного взаимодействия; сплошная линия — с учетом взаимодействия [34].

Хорошо видно, что кулоновское взаимодействие между электронами и дырками ослабляет сингулярность, соответствующую критической точке M_3. Таким образом, усиление поглощения вследствие экситонного эффекта вблизи критической точки M_0 и одновременное ослабление поглощения в области критической точки M_3 находится в прямой корреляции с хорошо известным правилом сумм.

20.5. НЕПРЯМЫЕ ЭКСИТОН-ФОНОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В предыдущих разделах мы рассматривали экситоны, молчаливо предполагая, что кристаллическая решетка является жесткой. Учет взаимодействия экситонов с кристаллическими колебаниями влечет за собой очень существенные последствия. Во-первых, при рассмотрении экранирования кулоновского взаимодействия электрона и дырки в экситоне следует учитывать эффекты поляризации решетки (см. например [16, 17]). Во-вторых, при перемещении экситона в кристалле вслед за ним движется и область решеточной поляризации. Взаимодействие экситона с кристаллическими колебаниями сопровождается уширением линий экситонного спектра. И, наконец, в-третьих, экситон-фононное взаимодействие при поглощении света с участием фононов разрешает непрямые («косые») оптические переходы в экситонные состояния с $\mathbf{k}_{ex}\neq 0$ непосредственно на край бриллюэновской зоны, хотя непрямые экситон-фононные переходы при взаимодействии с оптическими фононами могут происходить и в центре зоны Бриллюэна.

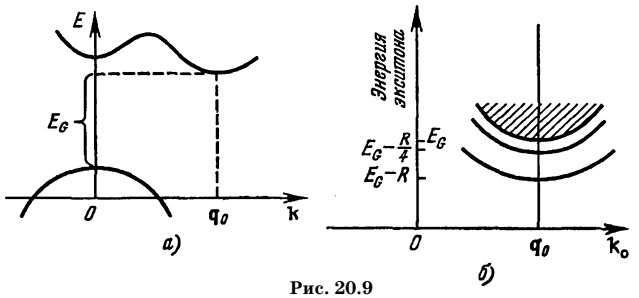

Рис. 20.9

а — одноэлектронная картина зон непрямозонного полупроводника; *б* — двухчастичная схема экситонных зон вблизи края зоны Бриллюэна в непрямозонном полупроводнике. На рисунке R — экситонный Ридберг, E_g — ширина запрещенной зоны непрямозонного полупроводника.

Будем рассматривать задачу о непрямых экситон-фононных переходах в приближении слабой связи. Пусть зоны невырождены и параболичны. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся соответственно в точках $\mathbf{k}=0$ и $\mathbf{k}=\mathbf{q}_0$ (рис. 20.9*а*), и соответствующие законы дисперсии имеют вид:

$$E_c(\mathbf{k}_e)=\frac{\hbar^2(\mathbf{k}_e-\mathbf{q}_0)^2}{2m_e^*}+E_g;\quad E_v(\mathbf{k}_h)=-\frac{\hbar^2\mathbf{k}_h^2}{2m_v^*}.$$

Можно показать, что при волновом векторе экситона $\mathbf{k}_{ex}=\mathbf{q}_0$ уравнение для огибающей экситонной волновой функции принимает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right]\Phi(r)=(E_{ex}-E_g)\Phi(r). \qquad (20.38)$$

При $E_{ex}<E_g$ энергии связанных экситонных состояний даются выражением:

$$E_g(\mathbf{q}_0)=E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}/n^2.$$

Уровни энергии экситонов $E_{ex}(\mathbf{q}_0)$ с волновым вектором $\mathbf{q}_0$ указаны на рисунке 20.9*б*. При $\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}\neq\mathbf{q}_0$ энергия $E_{cv}(\mathbf{k},\mathbf{k}_{\mathbf{ex}})$ выражается как:

$$E_g+\frac{\hbar^2}{2(m_c^*+m_v^*)}(\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}-\mathbf{q}_0)^2.$$

Поэтому энергии экситонов с $\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}\neq\mathbf{q}_0$ получаются простым добавлением полной кинетической энергии

$$\frac{\hbar^2}{2(m_c^*+m_v^*)}(\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}-\mathbf{q}_0)^2$$

к энергии экситона с волновым вектором $\mathbf{q}_0$. Получающиеся в конечном итоге экситонные зоны схематически изображены на рисунке 20.9*б*.

Теперь вычислим вклад в оптические константы полупроводника, обусловленные непрямыми экситон-фононными переходами. Поступая в полной аналогии с выводами формул для коэффициента электрон-фононного поглощения, подробно рассмотренными ранее, получим следующее выражение для коэффициента поглощения света, связанного с оптическими переходами с одновременным поглощением фотона и фонона:

$$\alpha_{abs.phon.}(\omega)=\frac{4\pi^2e^2Cn_{\mathbf{q}_0}}{ncm^2\omega}|\Phi(0)|^2\times$$
$$\times\int\frac{2}{(2\pi)^3}d\mathbf{k}_{\mathbf{ex}}\delta(E(\mathbf{k}_{\mathbf{ex}})-E_0-\hbar\omega-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}), \qquad (20.39)$$

где $\Phi(0)^2$ — уже хорошо известный фактор, усиливающий из-за кулоновских корреляций вероятность экситон-фононного поглощения; $n_{\mathbf{q}_0}$ — число заполнения фонона; $\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$ — энергия фонона. После интегрирования по брил-

люэновской зоне, в результате вклада от первой экситонной зоны, получим:

$$\alpha_{abs.phon.}(\omega)=\begin{cases}0 & \text{при } \hbar\omega<(E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})\\ C_2(\hbar\omega-E_g+\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})^{\frac{1}{2}}n_{\mathbf{q}_0}|\Phi(0)|^2 & \\ & \text{при } \hbar\omega>(E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})\end{cases} \qquad (20.40)$$

где $C_2=\frac{C}{\omega}\cdot\frac{4\pi^2e^2}{ncm^2}\cdot\frac{2}{(2\pi)^3}\cdot\left(\frac{m_c^*+m_v^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}$.

Рассмотрим еще один вклад в коэффициент экситон-фононного поглощения, обусловленный переходами с испусканием фонона. Рассматривая первую экситонную зону, можно получить, в полной аналогии с предыдущим расчетом следующее выражение:

$$\alpha_{emiss.phon.}(\omega)=\begin{cases}0 & \text{при } \hbar\omega<(E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})\\ C_2(\hbar\omega-E_g+\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})^{\frac{1}{2}}(n_{\mathbf{q}_0}+1)|\Phi(0)|^2 & \\ & \text{при } \hbar\omega>(E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0})\end{cases} \qquad (20.41)$$

Из формул (20.40) и (20.41) следует, что в результирующий коэффициент поглощения дают аддитивный вклад две ступеньки поглощения: одна ступенька, длинноволновая или стоксова, имеет порог при $\hbar\omega=E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}-\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$, а другая, коротковолновая или антистоксова, при $\hbar\omega=E_g-\mathrm{R}_{\mathrm{ex}}+\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$. Энергетический интервал между порогами ступенек составляет в точности удвоенную энергию фонона $2\hbar\Omega_{\mathbf{q}_0}$. Если в оптических переходах могут принимать участие несколько различных типов фононов с данным значением $\mathbf{q}_0$, то каждый из них будет давать свой аддитивный вклад в поглощение.

В качестве иллюстрации приведем спектры экситон-фононного поглощения в кристаллах закиси меди, измеренные при различных температурах (рис. 20.10). Кристаллы Cu_2O интересны в том отношении, что в них экситон-фононные переходы с участием оптического фонона происходят в центре зоны Бриллюэна. Далее, поскольку энергия оптического фонона много меньше экситонного

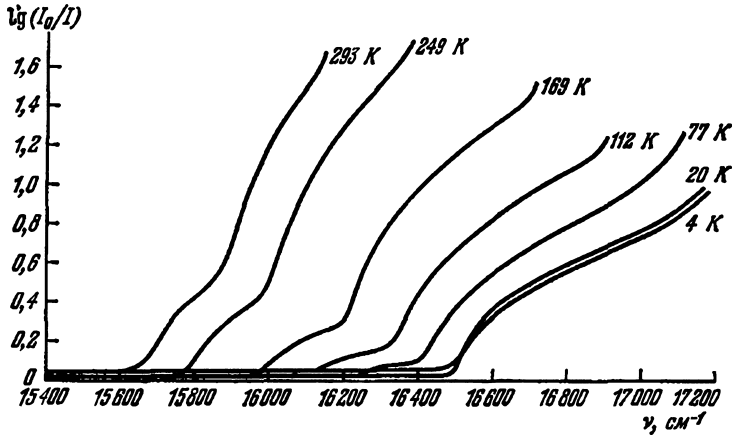

Рис. 20.10
Экситон-фононный край поглощения в кристаллах закиси меди при различных температурах [40–42]:

отчетливо видны две «ступеньки» экситон-фононного поглощения: длинноволновая обусловлена оптическими переходами с поглощением фононов, коротковолновая — переходами с эмиссией фононов.

Ридберга, $\hbar\Omega_{q=0} \ll R_{ex}$, то экситон-фононные спектры в закиси меди, в отличие от Ge и Si и других непрямозонных полупроводников, на масштабах экситонного Ридберга свободны от наложения со спектрами электрон-фононного поглощения. Температурная зависимость спектров экситон-фононного поглощения определяется числом заполнения фонона

$$n_{q_0} = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\Omega_{q_0}}{kT}\right) - 1}.$$

При $T \to 0$ длинноволновая экситон-фононная ступенька исчезает из-за «вымораживания» фононов, а коротковолновая уменьшается по интенсивности и стремится к предельной величине. Поскольку ширина запрещенной зоны закиси меди зависит от температуры, этим объясняется температурный сдвиг пороговых значений энергий экситон-фононных ступенек к более высоким значениям при понижении температуры. Заметим также, что при достаточно низких температурах строго посредине свободной части длинноволновой (стоксовой) ступеньки поглощения наблюдается очень слабая по интенсивности и узкая по ширине экситонная линия, соответствующая прямым квадрупольным переходам в основное экситонное состояние $n = 1s$ [27–30, 44, 45].

20.6. АНИЗОТРОПНЫЕ ЭКСИТОНЫ

Теперь рассмотрим экситонный эффект в сильно анизотропных кристаллах, в частности, содержащих выделенную ось (ось z). Обозначим значения приведенных масс в направлениях, параллельном и перпендикулярном к оси z, через $\mu_{\|}$ и $\mu_{\perp}$, а через $\varepsilon_{\|}$ и $\varepsilon_{\perp}$ — соответствующие значения компонент тензора диэлектрической проницаемости. Потенциальную энергию эффективного электрон-дырочного взаимодействия можно получить в результате решения уравнения Пуассона:

$$\mathrm{div}\mathbf{D} = \mathrm{div}(\varepsilon \cdot \nabla V) = 4\pi e^2 \delta(r). \qquad (20.42)$$

Решение имеет вид:

$$V = -\frac{e^2}{\left[\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\|}\left(x^2 + y^2 + \dfrac{\varepsilon_{\perp} z^2}{\varepsilon_{\|}}\right)\right]^{1/2}}. \qquad (20.43)$$

В этом случае уравнение с эффективной массой для экситонов в анизотропном кристалле принимает следующий вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\|}}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\perp}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) - \frac{e^2}{\left[\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\|}\left(x^2 + y^2 + \dfrac{\varepsilon_{\perp} z^2}{\varepsilon_{\|}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}}\right]\Phi(r) = (E_{ex} - E)\Phi(r). \qquad (20.44)$$

Если произвести замену переменных:

$$x' = x, y' = y, z' = \left(\frac{\mu_{\|}}{\mu_{\perp}}\right)^{1/2} \cdot z,$$

то получим следующее волновое уравнение для огибающей волновой функции $\Phi(r')$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_\perp}\cdot\nabla^2_{r'}-\frac{e^2}{[\varepsilon_\perp\varepsilon_\parallel(x^2+y^2+\gamma z'^2)]^{1/2}}\right]\Phi(r')= \\ =(E_{ex}-E)\Phi(r'). \qquad (20.45)$$

В формуле (20.45) $\gamma=\frac{\varepsilon_\perp}{\varepsilon_\parallel}\cdot\frac{\mu_\perp}{\mu_\parallel}$ — параметр анизотропии.

Из уравнения (20.45) следует, что анизотропия диэлектрической проницаемости может существенно компенсироваться анизотропией эффективной массы. Именно такая ситуация реализуется в случае анизотропных экситонов в полупроводниковых соединениях III–VI (например, в GaSe) и V–VII (например, в BiJ_3).

При параметре анизотропии $\gamma=1$ (полностью изотропный случай) мы возвращаемся к ранее пройденной задаче о водородоподобном изотропном экситоне. В предельном случае полной анизотропии, $\gamma=0$, мы приходим к двумерной задаче, для которой известно точное решение, полученное Синада и Сугано [46]. Для энергий связанных водородоподобных состояний в двумерном (2D) случае получаем:

$$E_{ex}=E_g-\frac{\mathrm{R_{ex}}}{(n+1/2)^2},\ \ n=0,1,2,\ldots \qquad (20.46)$$

При произвольных значениях параметра анизотропии уравнение (20.45) можно решать вариационным способом или используя теорию возмущений. В частности, в работе Балдеречи и Диаза [46] показано, что с уменьшением параметра γ значения энергий связи слабо отклоняются от их предельных значений в анизотропном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Frenkel, J. I.* On the Transformation of light into Heat in Solids. P. I // Phys. Rev. — 1931. — Vol. 37. — p. 17.
2. *Frenkel, J. I.* On the Transformation of Light into Heat in Solids. P. II // Phys. Rev. — 1931. — Vol. 37. — p. 1276.
3. *Peierls, R.* Zur Theorie der Absorptionsspektren fester Kцrper // Ann. Phys. Bd. — 1932. — Vol. 13. — P. 905.

4. *Френкель, Я. И.* О поглощении света и захвате электронов и положительных дырок в кристаллических диэлектриках // Zs. Sowjetunion. — 1936. — № 9. — С. 158.
5. *Прихотько, А. Ф.* Электронные и колебательные уровни кристалла и молекулы нафталина // J. Phys. USSR. — 1944. — № 4. — С. 157.
6. *Давыдов, А. С.* Структура полосы поглощения света в молекулярных кристаллах // Труды и-та физики АН УССР. — 1952. — В. 3. — С. 36–51.
7. *Давыдов, А. С.* Статистическая теория рассеяния света в конденсированных системах // ЖЭТФ. — 1948. — № 10. — С. 210.
8. *Броуде, В. Л.* Статистическая теория рассеяния света в конденсированных системах / В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько // ЖЭТФ. — 1951. — № 21. — С. 665.
9. *Давыдов, А. С.* Теория молекулярных экситонов. — М. : Наука, 1968.
10. *Kronensberg, A.* Über das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei −180° / A. Kronensberg, P. Pringsheim // Zs. Phys. — 1926. — Vol. 40. — P. 75
11. *Obreimov, I. V.* On the change of colour of crystals at low temperatures / I. V. Obreimov, W. J. de Haas // Proc. Acad. Sci. Amsterdam. — 1938. — № 31. — С. 353.
12. *Simpson, O. J.* Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates // Proc. Roy. Soc. Lond. A. — 1956. — Vol. 238. — P. 402.
13. *Wannier, G. H.* The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals // Phys. Rev. — 1937. — Vol. 52. — P. 191.
14. *Mott, N. F.* Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals // Trans. Faraday Soc. — 1938. — Vol. 34. — P. 500.
15. *Sham, L. J.* Many-Particle Derivation of the Effective-Mass Equation for the Wannier Exciton / L. J. Sham, T. M. Rice // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 144. — P. 708.
16. *Pollmann, J.* Upper bounds for the ground-state energy of the exciton-phonon system / J. Pollmann, H. Buttner // Solid State Commun. — 1975. — Vol. 17. — P. 1171.
17. *Pollmann, J.* Effective Hamiltonians and bindings energies of Wannier excitons in polar semiconductors // J. Pollmann, H. Buttner // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 16. — P. 4480.
18. *Вайсбух, К.* Экситонное поглощение света ультрачистыми кристаллами GaAs вблизи края фундаментального поглощения // These doct. d'Etat/Univ.Paris. — 1977.
19. *Sturge, M. D.* Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV // Phys. Rev. — Vol. 127. — p. 768.
20. *Baldereschi, A.* Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands / A. Baldereschi, N. O. Lipari // Phys. Rev. B. — 1971. — Vol. 3. — p. 439.
21. *Lipari, N. O.* Theory of indirect excitons in semiconductors / N. O. Lipari, M. Altarelli // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 15. — p. 4883.

22. *Altarelli*, *M*. Exciton dispersion in semiconductors with degenerate bands / M. Altarelli, N. O. Lipari // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 15. — p. 4898.
23. *Elliott*, *R. J*. Intensity of Optical Absorption by Excitons // Phys. Rev. — 1957. — Vol. 108. — p. 1384.
24. *Loudon*, *R*. One-Dimensional Hydrogen Atom // Am. J. Phys. — 1959. — Vol. 27. — p. 649.
25. *Haines*, *L. K*. One-Dimensional Hydrogen Atom / L. K. Haines, D. N. Roberts // Am. J. Phys. — 1969. — Vol. 87. — p. 1145.
26. *Baumeister*, *P. W*. Optical Absorption of Cuprous Oxide // Phys. Rev. — Vol. 121. — p. 359.
27. *Гросс*, *Е. Ф*. Поглощение света кристаллом закиси меди в инфракрасной и видимой части спектра / Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев // ДАН СССР. — 1952. — Т. 84. — № 2. — С. 261–266.
28. *Гросс*, *Е. Ф*. Оптический спектр экситона / Е. Ф. Гросс, Н. А. Карриев // ДАН СССР. — 1952. — Т. 84. — С. 471–473.
29. *Гросс*, *Е. Ф*. Эффект Штарка в неоднородном электрическом поле у экситонов в закиси меди / Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов // ДАН СССР. — 1954. — Т. 97. — № 57. С. 221.
30. *Гросс*, *Е. Ф*. Оптическая анизотропия кубических кристаллов, вызванная явлением пространственной дисперсии. Квадрупольное экситонное поглощение света в закиси меди / Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский // ДАН СССР. — 1962. — № 132. — С. 98.
31. *Gross*, *E. F*. Optical spectrum and magneto-optical properties of excitons / Phys. Chem. Solids. — 1959. — Vol. 8. — P. 172–174.
32. *Hayashi*, *M*. Absorption Spectrum of Cuprous Oxide / M. Hayashi, K. Katsuki // J. Phys. Soc. Japan. — 1950. — Vol. 5. — P. 380–382.
33. *Hayashi*, *M*. Hydrogen-Like Absorption Spectrum of Cuprous Oxide / M. Hayashi, K. Katsuki. — 1952. — Vol. 7. — P. 599–604.
34. *Velicky*, *B*. Excitonic Effects in the Interband Absorption of Semiconductors / B. Velicky, J. Sak // Phys. Stat. Solidi. — 1966. — Vol. 16. — P. 147–157.
35. *Phillips*, *J. C*. The Fundamental Optical Spectra of Solids // Solid State Physics. — 1966. — Vol. 18. — P. 55–164.
36. *Kane*, *E. O*. Coulomb Effects at Saddle-Type Critical Points // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 180. — P. 852.
37. *Petroff*, *Y*. Coulomb Effects at Saddle-Type Critical Points in CdTe, ZnTe, ZnSe, and HgTe / Y. Petroff, M. Balkanski // Phys. Rev. B. — 1971. — Vol. 3. — P. 3299.
38. *Walter*, *J. P*. Calculated and Measured Reflectivity of ZnTe and ZnSe / J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, M. Balkanski // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1. — P. 2661.
39. *Antoci*, *S*. Evidence for a High Sensitivity of $\Lambda_3?\Lambda_1$ Resonant Absorption Structures on Energy-Band Behavior for CdTe and ZnTe / S. Antoci, G. F. Nardelli // Phys. Rev. B. — 1972. — Vol. 6. — P. 1311.

40. *Никитин*, *С*. Водородоподобные экситоны в полупроводниках / под ред. С. Нудлмана, С. С. Митра // Optical Properties of Solids. — Нью-Йорк : Plenum Press, 1969. — С. 197.
41. *Горбань*, *И. С*. Спектр экситон-фононного поглощения в кристаллах Cu_2O / И. С. Горбань, В.Б.Тимофеев // ФТТ. — 1961. — № 33. — С. 3584.
42. *Горбань*, *И. С*. Сложное лучепреломление в монокристаллах закиси меди / И. С. Горбань, В. Б. Тимофеев // ДАН СССР. — 1961. — № 140. — С. 791.
43. *Пастернак*, *И*. Температурная зависимость коэффициента поглощения света в кристаллах закиси меди в видимой области спектра //ФТТ. — 1959. — № 1. — С. 970.
44. *Shinada*, *M*. Optical Absorption Edge in Layer-Type Semiconductors / M. Shinada, S. Sugano // J. Phys. Soc. Japan. — 1965. — Vol. 20. — P. 1274.
45. *Shinada*, *M*. Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. P. I. Bound and Unbound Exciton Absorption / M. Shinada, S. Sugano // J. Phys. Soc. Japan. — 1966. — Vol. 21. — P. 1936–1946.
46. *Baldereschi*, *A*. Anisotropy of excitons in semiconductors / A. Baldereschi, M. G. Diaz // Nuova Chimento. — 1970. — Vol. 68B. — P. 217.

Глава 21. ЭКСИТОННЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ В ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

На примере фононов (в главе 8) мы уже говорили о том, что в электродинамической области, где волновые вектора света $\mathbf{k} \cong 0$, поперечные поляризационные колебания среды могут смешиваться с электромагнитными световыми колебаниями и, в результате такой суперпозиции, возникают новые квазичастичные возбуждения, получившие название поляритонов.

21.1. КОНЦЕПЦИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ: КЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ

Экситон также создает поляризацию $P \cdot \exp(i\mathbf{k}R)$, и поэтому экситон, также как и оптический фонон, может быть продольным ($P \| \mathbf{k}$) или поперечным ($P \perp \mathbf{k}$). С электромагнитным полем взаимодействуют только поперечные экситоны. Такое дипольное взаимодействие расщепляет экситонный спектр на продольную и поперечную ветви и приводит к неаналитичности при $\mathbf{k} \to 0$, так как при $\mathbf{k} = 0$ различие между продольными и поперечными поляризационными колебаниями и, в частности, продольными и поперечными экситонами, исчезает. Эффект светоэкситонного взаимодействия качественно иллюстрирует рисунок 21.1, на котором схематически изображены законы дисперсии $E(\mathbf{k})$ для продольного (L) и поперечного (T) экситонов, а также и для фотонов. В области пересечения спектральных кривых фотон и поперечный экситон

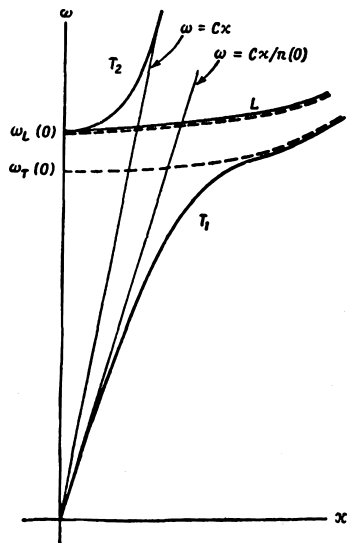

Рис. 21.1
Схематическое изображение закона дисперсии $\omega(\mathbf{k})$ дипольно разрешенного экситонного поляритона:

T_1 и T_2 — нижняя и верхняя ветви экситонных поляритонов, соответственно, которые возникают в результате взаимодействия фотонов с поперечными экситонами; $\mathbf{k}$ — волновой вектор; c — скорость света; n — показатель преломления. Прямыми линиями изображена дисперсия фотонов в среде.

смешиваются, теряя свою индивидуальность. Возникающая в результате такого смешивания комбинированная квазичастица и получила название экситонного поляритона. В саму концепцию экситонных поляритонов основополагающий вклад привнесли С. И. Пекар [1, 2] и Хопфилд [3] (см. также [4–6]).

Рисунок 21.1 отличается от соответствующей фононной диаграммы одним очень существенным обстоятельством. Дело в том, что кинетическая энергия экситона

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_{ex}}$$

положительна, так что экситонные дисперсионные ветви оказываются изогнутыми вверх. Отсюда следует, что известная «запрещенная зона» между L_0 и T_0 фононными ветвями не возникает в случае экситонов. Сам изгиб дисперсионных ветвей приводит к зависящей от волнового вектора $\mathbf{k}$ нелокальной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, т. е. известному явлению *пространственной дисперсии*. На рисунке 21.2 чисто качественно изображена механическая осцилляторная модель среды с пространственной дисперсией.

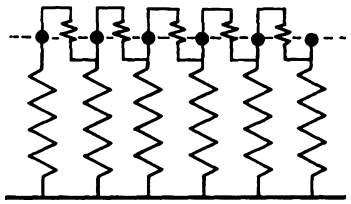

Рис. 21.2
Механическая осцилляторная модель среды с пространственной (нелокальной) дисперсией

Поскольку осцилляторы связаны между собой пружинами, связь между внешним воздействием и осцилляторами перестает быть локальной.

Квантово-механическое рассмотрение экситонных поляритонов дали J. J. Hopfield [3] и U. Fano [4, 5]. Они исключили оператор экситон-фотонного взаимодействия, линейный по бозе-операторам фотонов и экситонов, с помощью унитарного преобразования. В результате было показано, что возбуждения системы, отвечающие волновому вектору $\mathbf{q}$, можно описать волновыми функциями:

$$A^+_{\mathbf{q}}|\ldots 0\ldots,\ldots 0\ldots\rangle, \qquad (21.1)$$

где

$$A^+_{\mathbf{q}} = \eta_{ph}(\zeta,\mathbf{q})a^+_{\zeta,q} + \eta_{ex}(\zeta,\mathbf{q})b^+_{\zeta,\mathbf{q}} \qquad (21.2)$$

оператор рождения новой квазичастицы, поляритона, появляющейся в результате смешивания состояний поперечных фотонов ($a^+_{\zeta,\mathbf{q}}$ — оператор рождения фотона) и экситонов ($b^+_{\zeta,\mathbf{q}}$ — оператор рождения экситона); ζ — вектор поляризации . Пропуская вывод этих соотношений, заметим, что коэффициенты $\eta_{ph}(\zeta,\mathbf{q})$ и $\eta_{ex}(\zeta,\mathbf{q})$, характеризующие парциальные доли фотонного и экситонного вклада в поляритон, полностью определяются величиной оператора экситон-фотонного взаимодействия и энергетическими знаменателями — разностью энергий экситона и фотона. По этой причине те состояния экситонов и фотонов, энергии которых при одном и том же значении волнового вектора сильно отличаются, по отдельности являются хорошими собственными состояниями системы. Хотя дисперсионные кривые фотонов и экситонов пересекаются (рис. 21.3 и рис.21.1), существенно смешиваться со светом в фазовом пространстве будет лишь небольшая часть экситонных состояний.

Теперь основные представления теории Лоренца на языке квантовой механики можно сформулировать *следующим образом* (см. рис. 21.1, 21.3). Внешний фотон переводит кристалл в возбужденное состояние, которое описывается поляритонным пакетом, т. е. суперпозицией состояний $A^+_{\mathbf{q}}|0\rangle$. Если рожденный светом поляритон не успеет провзаимодействовать с диссипативной подсистемой, то, пройдя сквозь кристалл, он на границе раздела среда-вакуум снова превратится в тот же самый фотон. Однако у поляритона, благодаря экситонной компоненте, есть возможность перейти (рассеяться) в другие состояния, у которых связь с вешними фотонами значительно слабее. Эти состояния безызлучательные, и переход поляритона в такие состояния может происходить в результате рассеяния на фононе или точечном дефекте. Следовательно, чтобы произошло поглощение света с участием экситонного поляритона, необходимо присутствие фононов или других структурных несовершенств. Этот подход не обесценивает результаты полуклассического рассмотрения, просто эти результаты можно интерпетировать по-иному.

Далее мы будем рассматривать только нижайшее дипольно-разрешенное, водородоподобное экситонное состояние в полупроводнике, $n = 1s$. Будем иметь в виду,

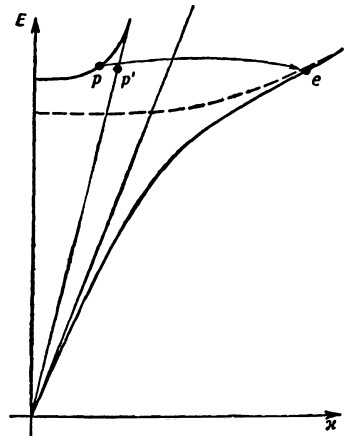

Рис. 21.3
Рассеяние поляритона p с переходом в относительно долгоживущее экситонное состояние e, вероятность возбуждения которого непосредственно внешним фотоном очень мала

что аналогичные результаты получаются и для расположенных выше по энергии, возбужденных дипольно-разрешенных состояний, но с меньшими силами осцилляторов. Чтобы учесть пространственную дисперсию, введем в выражение для диэлектрической функции собственную частоту экситонного состояния, зависящую от волнового вектора $\mathbf{k}$:

$$\varepsilon(\omega,\mathbf{k}) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{f}{\left(\omega_0 + \dfrac{\hbar\mathbf{k}^2}{M_{ex}}\right)^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right), \qquad (21.3)$$

где ω_0 — резонансная собственная частота, $\omega_0 = (E_g - \mathrm{R_{ex}})/\hbar$; f — сила осциллятора оптического перехода в экситонное состояние. Будем считать, что затухание не зависит от волнового вектора, а также воспользуемся следующим приближением:

$$\left(\omega_0 + \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2M_{ex}}\right)^2 \cong \omega_0^2 + \frac{\hbar\mathbf{k}^2\omega_0}{M_{ex}}. \qquad (21.4)$$

Используя формулу (21.3), легко получить выражения для поперечной и продольной экситонных собственных частот:

$$\omega_T^2(\mathbf{k}) = \left(\omega_0 + \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2M_{ex}}\right)^2;$$

$$\varepsilon(\omega_L,\mathbf{k}) = 0 \to \omega_L^2(\mathbf{k}) = \omega_0^2 + f + \frac{\omega_0\hbar\mathbf{k}^2}{2M_{ex}} = \omega_{LO}^2 + \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2M_{ex}}\omega_0. \qquad (21.5)$$

Дисперсию смешанных свето-экситонных или поляритонных состояний находим из следующего уравнения:

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{f}{\omega_0^2 + \dfrac{\hbar\mathbf{k}^2\omega_0}{M_{ex}} - \omega^2 - i\gamma\omega} \right). \qquad (21.6)$$

Уравнение (21.6) квадратично относительно $\mathbf{k}^2$. Решения $E = \hbar\omega(\mathbf{k})$ для $\gamma = 0$ в функции вещественных и мнимых $\mathbf{k}$ представлены на рисунке 21.4 (левый рисунок (*а*) в отсутствии затухания; правый рисунок (*б*), когда есть затухание).

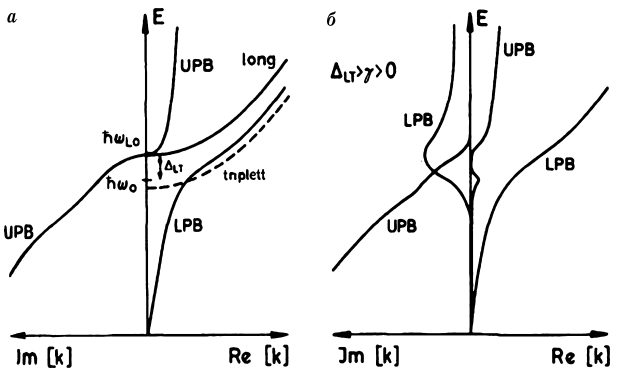

Рис. 21.4
Качественное изображение дисперсий нижней и верхней ветвей экситонных поляритонов, а также дисперсий, не взаимодействующих со светом продольных и триплетных экситонов:

а — без учета затухания нижней поляритонной ветви; *б* — при наличии слабого затухания, γ (LPB) $\neq 0$, $\Delta_{LT} > \gamma$; для упрощения картинки собственно экситонные состояния не показаны. Вдоль мнимой оси волновых векторов (левый октант) показана дисперсия затухания поляритонов нижней и верхней ветвей. UPB — верхняя поляритонная ветвь, LPB — нижняя поляритонная ветвь.

Дисперсия экситонных поляритонов начинается с нижней поляритонной ветви. В области $E \le \hbar\omega_0$ нижняя экситон-поляритонная ветвь сильно искривляется и при $E \ll \hbar\omega_0$ асимптотически приближается к фотонной ветви в кристалле. Область сильного искривления кривой дисперсии называется бутылочным горлом («bottleneck»), поскольку здесь релаксация поляритонов на акустических фононах вдоль энергетической оси сильно замедляется, и по этой причине в этой области может происходить значительное накопление экситонных поляритонов.

У верхней поляритонной ветви при энергиях $E > \hbar\omega_{\mathrm{LO}}$ волновые вектора вещественные, а при $E < \hbar\omega_{\mathrm{LO}}$ — чисто мнимые. В этой области поляритоны верхней ветви экспоненциально затухают.

Если включить в рассмотрение небольшое затухание, то дисперсионная картина экситонных поляритонов видоизменяется так, как это показано качественно на рисунке 21.4*б*.

Согласно рисунку 21.4 очевидно, что в области частот $\omega \ge \omega_{\mathrm{LO}}$ в среде могут распространяться две волны, соот-

ветствующие нижней (LPB) и верхней (UPB) ветвям экситонных поляритонов. Для расчетов амплитуд этих волн на границах раздела требуется дополнительное граничное условие («additional boundary condition» — abc). Наиболее широко используемое в этой проблеме граничное условие для экситонной поляризации на границе раздела предложено Пекаром и выглядит следующим образом:

$$P_{ex}(x = 0) = 0. \qquad (21.6)$$

Помимо условия (21.6), также приравниваются нулю и производные для экситонной поляризации на границе раздела. Дж. Хопфилд предположил, что экситонная поляризация равняется нулю не только на границе раздела, но и в мертвом приповерхностном слое («dead layer») с толщиной, равной боровскому радиусу экситона. Точных решений для abc, исходя из первых принципов, не получено вплоть до настоящего времени.

21.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСИИ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Теперь обсудим некоторые экспериментальные методы изучения дисперсии экситонных поляритонов в объемных полупроводниках.

МЕТОД ВРЕМЯ-ПРОЛЕТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ («TIME-OF-FLIGHT MEASUREMENTS»)

Схема, изображающая принцип данного метода, представлена на рисунке 21.5. Суть метода проста: достаточно монохроматический лазерный импульс посылается на тонкую пластину полупроводника в области дипольно-разрешенного экситонного резонанса. Типичные значения длительности используемых лазерных импульсов составляют около 10 psec. Прошедший сквозь кристалл в области экситонного резонанса лазерный импульс задерживается из-за эффекта запаздывания («retarding effect»), в сравнении с опорным световым импульсом, который проходит тот же геометрический путь, но минуя образец. Это

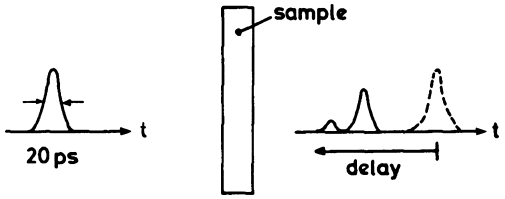

Рис. 21.5
Схематическое изображение время-пролетных измерений групповой скорости экситонных поляритонов

позволяет при известной толщине кристалла определить групповую скорость экситонного поляритона в кристалле

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk}.$$

На рисунке 21.6 показана рассчитанная дисперсия нижней и верхней поляритонных ветвей нижайшего, дипольно-разрешенного экситонного резонанса в кристаллах CuCl из работы [7], на основании измерений дисперсии групповых скоростей экситонных поляритонов. В данных экспериментах очень важно выбрать оптимальную толщину пластины полупроводника d, она должна быть равна $d \le \alpha^{-1}$ (см), т. е. меньше обратной величины коэф-

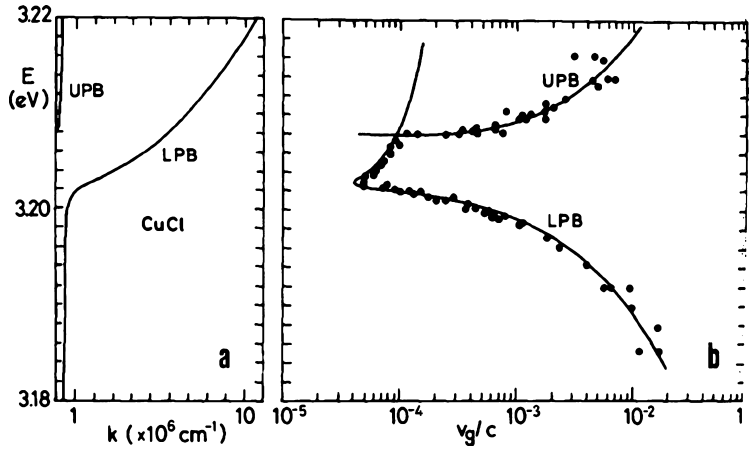

Рис. 21.6

a — рассчитанные дисперсии нижней и верхней экситонных поляритонных ветвей нижайшего экситонного резонанса в кристаллах CuCl; *b* — экспериментально измеренные (точки) и рассчитанные групповые скорости экситонных поляритонов в функции энергии, из работы [7].

фициента поглощения в области исследуемого экситонного резонанса. Такого рода эксперименты стали возможны после создания перестраиваемых по частоте генерации импульсных лазерных источников. Это произошло в середине 1970-х гг.

МЕТОД ЭТАЛОНА ФАБРИ — ПЕРО

В рамках данного метода изучается спектральная картина многолучевой интерференции равного наклона (интерференция Фабри — Перо) достаточно тонкой плоскопараллельной пластины полупроводника. Одинаково информативными в данном методе оказываются спектро-интерференционные картины, как пропускания, так и отражения.

Представим себе исследуемый кристалл, который приготовлен в виде плоскопараллельной пластины, аналогичной эталону Фабри — Перо. Толщина пластины d должна быть небольшой, 10^{-1} мкм $\le d \le 1$ мкм, с тем, чтобы в области экситонного резонанса могла наблюдаться многолучевая интерференция, связанная с многократными отражениями света между внешними поверхностями исследуемого кристалла. В случае нормального падения света, условие конструктивной суперпозиции волн выглядит следующим образом:

$$2dn(\omega) = m \cdot \lambda_m, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, \tag{21.7}$$

где λ_m — соответствует длине волны в вакууме интерференционного максимума; m — порядок интерференции; $\hbar\omega_m$ — энергия фотона соответствующего интерференционного максимума.

Интерференционные максимумы в спектрах пропускания совпадают с минимумами интерференционной картины в спектрах отражения. Интерференционное условие (21.7) аналогично формулируется в терминах соответствующих дисперсионных кривых. Интерференционные максимумы для поляритонов возникают при энергиях $\hbar\omega_m$ с волновыми векторами в среде $\mathbf{k_m}$:

$$\mathbf{k_m} = m\frac{\pi}{d}$$

и областью дисперсии

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k_{m+1}} - \mathbf{k_m} = \frac{\pi}{d}. \tag{21.8}$$

Напомним, что пропускание T_{FP} и отражение R_{FP} эталона Фабри — Перо в условиях нормального падения света равно, соответственно:

$$T_{\text{FP}} = \frac{I_T}{I_i} = \frac{1}{1 + \text{F}\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}; \tag{21.9}$$

$$R_{\text{FP}} = \frac{I_R}{I_i} = \frac{\text{F}\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}{1 + \text{F}\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}; \tag{21.10}$$

$$T_{\text{FP}} + R_{\text{FP}} = 1.$$

Фазовый сдвиг δ равен:

$$\delta = 2d \cdot \mathbf{k_{vac}} \cdot n(\omega) = 2d \cdot \mathbf{k}. \tag{21.11}$$

Фазовый сдвиг связан с круговым обходом внутри резонатора Фабри — Перо. Острота интерференционной картины F (фактор Фабри) определяется отражательной способностью от поверхностей эталона Фабри — Перо (см. рис. 21.7):

$$\text{F} = \frac{4rr^*}{(1 - rr^*)}. \tag{21.12}$$

На рисунке 21.7 показаны два примера, иллюстрирующие вид интерференционной картины эталона Фабри — Перо для двух значений остроты F.

Спектроинтерференционные картины пропускания в области дипольно-разрешенных экситонных резонансов

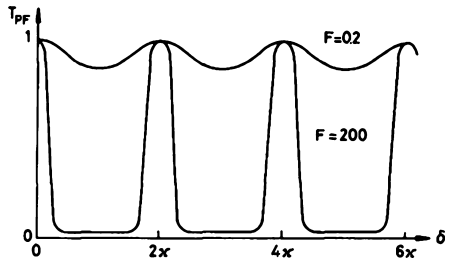

Рис. 21.7
Пропускание эталона Фабри — Перо в функции фазового сдвига для двух значений остроты интерференционных полос F = 0,2 и 200

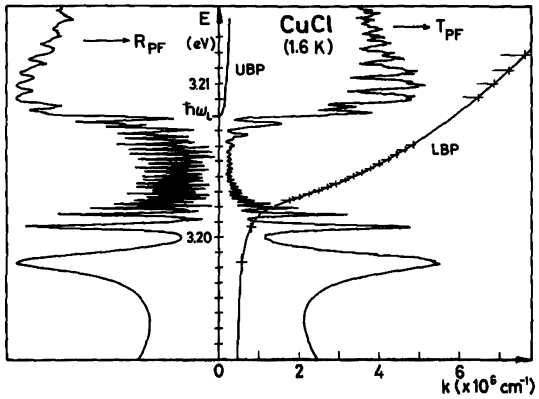

Рис. 21.8 Спектро-интерференционные картины отражения (слева) и пропускания (справа) эталона Фабри — Перо из кристалла CuCl толщиной 0,15 мкм, [11]

тонких плоскопараллельных полупроводниковых пластин исследовались в кристаллах CdS [8], CdSe [10], CuCl [11] с целью определения дисперсии экситонных поляритонов в этих кристаллах. Здесь мы приведем результаты, полученные для кристаллов CuCl, которые легко сравнить с уже представленными данными по изучению дисперсионных ветвей экситонных поляритонов с применением время-пролетной импульсной экспериментальной техники. На рисунке 21.8 приведены спектры интерференционного отражения R_{FP} и пропускания T_{FP} тонкой, 0,15 мкм толщины, плоско-параллельной пластины CuCl, а также рассчитанные кривые дисперсии экситонных поляритонов. Образец был очень высокого качества и обладал небольшой константой затухания. В области энергий $E \leq \hbar\omega_{\text{LO}}$ видна только нижняя поляритонная мода. Максимумы пропускания, рассчитанные с помощью выражения (21.8), указаны на кривой дисперсии крестами. Их спектральные позиции в точности совпадают с позициями минимумов в спектрах отражения.

В области $E \geq \hbar\omega_{\text{LO}}$ падающая световая волна порождает внутри кристалла две волны LPB и UPB — верхнюю и нижнюю поляритонные волны. Обе волны проходят сквозь среду к противоположной грани. Фазовый сдвиг для верхней поляритонной моды δ_{UPB} гораздо меньше фазового сдвига δ_{LPB} нижней поляритонной моды в силу меньших значений волновых векторов. Обе волны частично прохо-

дят и частично отражаются на противоположной поверхности образца. Однако теперь верхняя поляритонная волна производит на границе отраженные нижнюю и верхнюю поляритонные волны, и то же самое производит нижняя поляритонная мода. В результате уже после прошествия половины кругового пути появляются две волны нижней поляритонной моды, которые могут интерферировать друг с другом: у одной из этих волн фазовый сдвиг δ_{LPB}, а у другой фазовый сдвиг δ_{UPB}. Как уже ранее отмечалось, $\delta_{\text{LPB}} \gg \delta_{\text{UPB}}$. В результате, как следствие, интерференционные максимумы в спектрах пропускания в спектральной области $E \geq \hbar\omega_{\text{LO}}$ располагаются эквидистантно, но расстояние между ними $\Delta\mathbf{k}$ приблизительно почти удваивается и составляет:

$$\Delta\mathbf{k}_{\text{LPB}} \cong \frac{2\pi}{d}. \qquad (21.13)$$

Результаты показаны крестами в правой части рисунка 21.8. Таким образом, удвоение расстояния между интерференционными максимумами $\Delta\mathbf{k}$ при переходе от области $E \leq \hbar\omega_{\text{LO}}$ к области $E \geq \hbar\omega_{\text{LO}}$ является достаточно убедительным свидетельством существования двух поляритонных волн при фиксированном значении энергии, и, таким образом, одним из проявлений пространственной дисперсии в среде.

МЕТОД РЕЗОНАНСНОГО НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МАНДЕЛЬШТАМА — БРИЛЛЮЭНА

Явление неупругого рассеяния света Мандельштама — Бриллюэна (рассеяния на акустических фононах) в области экситонного резонанса с целью изучения добавочных граничных условий (ДГУ), а также установления самой дисперсии экситонных поляритонов, впервые предложили Бренig, Зейер и Бирман [12]. Дело в том, что интенсивность линий неупругого рассеяния света зависит не только от населенности соответствующих поляритонных состояний и вероятности экситон-фононного взаимодействия, но и существенным образом определяется видом ДГУ на границе раздела кристалл-вакуум. В этой же работе предсказывалось, что сильная дисперсия поляритонных со-

стояний в области резонанса должна проявиться в характерных изменениях сдвигов частот неупругого рассеяния. Кроме этого, возможность одновременного возбуждения двух поляритонных волн в области частот выше продольной частоты должна привести к появлению дополнительных компонент в спектре рассеяния.

Кинематика процессов неупругого рассеяния света Мандельштама — Бриллюэна определяется законами сохранения энергии (частоты) и импульса (волнового вектора) между состояниями падающего (i) и рассеянного (s) фотонов и акустическим фононом:

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mathbf{q}}; \quad \mathbf{k_s} = \mathbf{k_i} \pm \mathbf{q}. \qquad (21.14)$$

Знаки «+» и «−» относятся к стоксовым и антистоксовым процессам рассеяния, происходящих, соответственно, с возбуждением или поглощением фононов. В дальнейшем будем рассматривать рассеяние «назад» по отношению к направлению падающего на кристалл света.

Схематическое изображение неупругого рассеяния света Мандельштама — Бриллюэна в экситон-поляритонной области представлено на рисунке 21.9. На рисунке можно выделить три характерные спектральные области. В области *1*, где $\omega_i \ll \omega_T$, дисперсия нижней поляритонной ветви почти вертикальна. Поэтому в этой области в спектре неупругого рассеяния стоксова и антистоксова компоненты располагаются симметрично (эквидистантно) относительно энергии (частоты) падающего света. В этой области, которая является областью прозрачности, стоксов и антистоксов спектральные сдвиги практически равны и составляют:

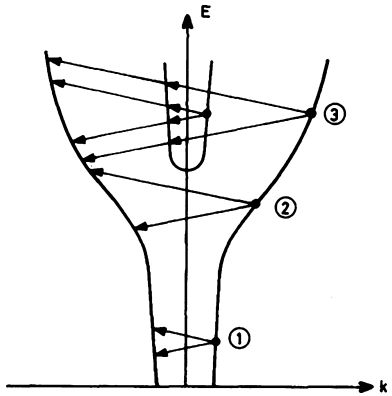

Рис. 21.9
Схематическое изображение неупругого рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в геометрической конфигурации рассеяния назад в различных дисперсионных областях экситонных поляритонов

$$\Delta\omega^{\pm} = \pm\frac{2v\omega_i\sqrt{\varepsilon_\infty}}{c}, \qquad (21.15)$$

где v — скорость акустического фонона; c — скорость света в вакууме.

В области *2* рисунка 21.9 эквидистантность стоксова и антистоксова сдвигов нарушается из-за сильной кривизны дисперсионной кривой нижней поляритонной моды.

Особый интерес представляет спектральная область (3), где $\omega_i > \omega_{LO}$. В этой области неупругое рассеяние света может происходить с участием двух поляритонных мод, нижней и верхней. В результате в спектре неупругого рассеяния могут появляться шесть (!) дополнительных компонент.

С появлением перестраиваемых по частоте импульсных и непрерывных лазеров, в частности, лазеров на красителях, интерес к **K**-спектроскопии неупругого рассеяния света очень сильно возрос. Именно во второй половине 1970-х гг. были выполнены первые эксперименты по неупругому рассеянию света Мандельштама — Бриллюэна в области экситон-поляритонных резонансов в ряде полупроводников. Приведем здесь в качестве примера результаты первых экспериментальных исследований, выполненных Ульбрихом и Вайсбушом в области экситон-поляритонных резонансов в кристаллах GaAs [13]. Используя перестраиваемый лазер на красителях, авторы возбуждали экситонные поляритоны в GaAs при достаточно низкой температуре и наблюдали в спектрах неупругого рассеяния соответствующие мандельштам-бриллюэновские пики. Число этих пиков, как стоксовых, так и антистоксовых, и их частоты менялись при изменении частоты возбуждающего лазера в хорошем согласии с предсказаниями теории. Теоретические кривые на рисунке 21.10 вычислялись с помощью дисперсии экситонных поляритонов, полученной в результате решения следующего уравнения:

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2(0) + \omega_T(0)\left(\dfrac{\hbar\mathbf{k}^2}{M}\right) - \omega^2} \right), \qquad (21.16)$$

где ε — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; M — масса экситона, $\omega_T(0)$ — поперечная частота экситона.

Заметим, что выражение (21.16) очень похоже на полученное ранее выражение для фононных поляритонов. Теоретические экситон-поляритонные кривые на рисунке 21.10 были получены с использованием следующих подгоночных параметров: $\varepsilon_\infty = 12{,}55$; $M = 0{,}6m_0$ (m_0 — масса свободного электрона); $\omega_T(0) = 1{,}5150$ эв.

Со времени основополагающей работы Ульбриха и Вайсбуша резонансное неупругое рассеяние Мандельштама — Бриллюэна с участием экситонных поляритонов исследовалось во многих полупроводниках. Результаты этих исследований отражены в обзорах [14, 15].

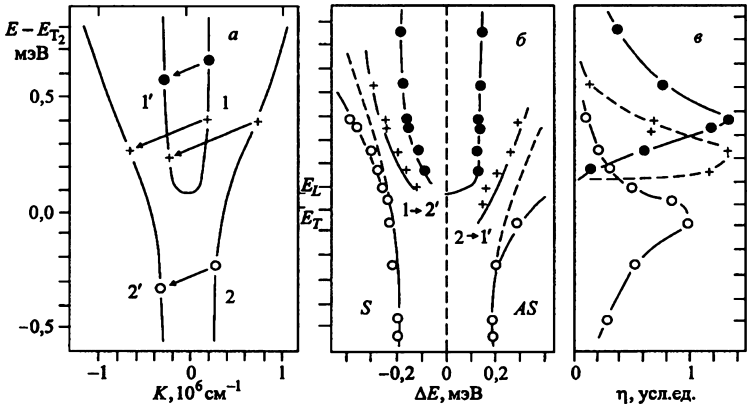

Рис. 21.10

а — теоретические дисперсионные кривые экситонных поляритонов в кристаллах GaAs. Стрелками указано на четыре особенности, ответственные за мандельштам-бриллюэновское рассеяние на рисунке *б* (стоксовы процессы); *б* — экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные кривые) сдвиги энергий рассеянных пиков в зависимости от энергии возбуждающего лазера. Теоретические кривые вычислены с помощью дисперсии поляритонов, приведенной в *а*). Скорость LA-фонона принята равной $4{,}8\cdot10^5$ см/с; *в* — зависимость эффективностей рассеяния мандельштам-бриллюэновских пиков (интенсивности пиков рассеяния) от энергии падающего фотона. Из работы [13].

МЕТОД РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДИСПЕРСИИ СВЕТО-ЭКСИТОННЫХ ВОЛН НА УЛЬТРАТОНКИХ КЛИНОВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Метод прямых измерений дисперсии вещественного показателя преломления свето-экситонных волн в области дипольно-разрешенных экситонных резонансов на полупроводниковых кристаллах, приготовленных в виде призмы, впервые предложил С. И. Пекар в своих первых работах по данной проблеме [1, 2]. В то время еще не была введена экситон-поляритонная терминология, и Пекар называл новые волны, возникающие в области экситонных резонансов из-за эффекта пространственной дисперсии, добавочными. Очень простая, но безупречная по своей постановке идея экспериментов по обнаружению и изучению дисперсии поляритонных волн в конце 1950-х гг. вряд ли могла быть реализована экспериментально, из-за отсутствия лазерных источников света, а также подходящих для работы кристаллов. Такая возможность возникла в начале 1980-х гг., и такие эксперименты были практически сразу же успешно выполнены [17]. Эксперимент выполнялся на тонкой (0,7 мкм) клинообразной (угол при вершине клина $\cong 10^{-4}$ рад.) пластине монокристалла CdS. Гексагональная ось располагалась в плоскости 2×1 мм^2 платины. Для измерения преломления экситон-поляритонных волн внутри клина использовался высоко коллимированный луч перестраиваемого по частоте лазера. В фокальной плоскости коллиматора фиксировались смещения пятен лучей, прошеих и преломленных клином, и их относительная интенсивность (пропускание через клин).

На рисунке 21.11*а* представлена использованная экспериментальная схема прохождения высококоллимированного лазерного пучка света через тонкую клинообразную пластину CdS (угол при вершине клина равен $\cong 10^{-4}$ рад). Графики представляют результаты измерений смещений коллимированного лазерного пучка при прохождении сквозь клинообразную пластину в фокальной плоскости коллиматора в функции длины волны. Черные кружки соответствуют пятнам световой волны (+), которая трехкратно проходит через клин (световой луч этой волны

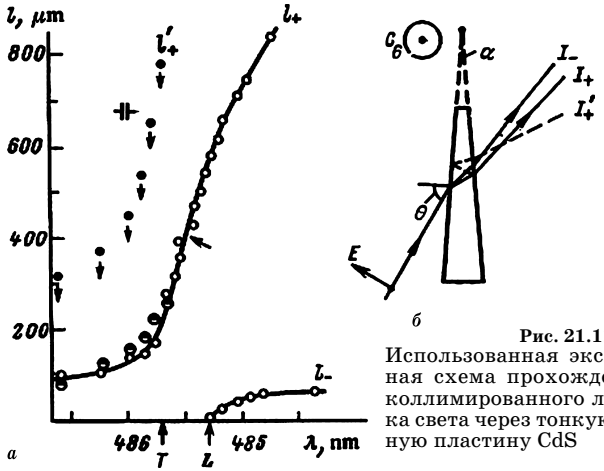

Рис. 21.11
Использованная экспериментальная схема прохождения высоко-коллимированного лазерного пучка света через тонкую клинообразную пластину CdS

Рис. 21.12
Дисперсии показателей преломления n^+ и n^- экситон-поляритонных волн (нижней и верхней, соответственно) вблизи $A_{n=1}$ экситонного резонанса в CdS [17]:

по оси ординат отложен вещественный показатель преломления. Аппроксимационные кривые рассчитывались по формулам Пекара, полученным для добавочных свето-экситонных волн. Наполовину зачерненные кружки определены с использованием смещений лазерного луча при трехкратном прохождении и преломлении сквозь клинообразную пластину (показано схематически на рис. 21.11).

показан также на рис. 21.11*б* как I'_+). Наполовину зачерненные точки получены делением смещения пятна волны I'_+ на три. Белые кружки отвечают однократному прохождению волны (+) сквозь клин. Стрелками указаны предельные частоты поперечного и продольного экситонов [17].

По величине угловых смещений высоко коллимированных лазерных лучей, прошедших через клин, с достаточно высокой точностью измерялся вещественный показатель преломления экситон-поляритонных волн (рис. 21.12). Измеренная дисперсия экситонных поляритонов с помощью данного рефрактометрического метода хорошо кореллирует с другими экспериментальными методами, которые представлены в данном параграфе. Подчеркнем, что с помощью рефрактометрических измерений дисперсии свето-экситонных (поляритонных) волн на ультратонких клиновидных кристаллах CdS было, по сути, впервые прямым способом измерено затухание экситонных поляритонов.

21.3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ (КВАЗИДВУМЕРНЫЕ) ЭКСИТОННЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ

Выше рассматривались объемные экситонные поляритоны. Согласно уравнениям Максвелла следует, что наряду с объемными поляритонными модами могут существовать поверхностные (квазидвумерные) поляритоны. Поверхностная поляритонная мода может распространяться только вдоль границ раздела двух сред («интерфейсов»). Здесь мы рассмотрим интерфейс между полупроводником и вакуумом. В случае поверхностных поляритонов амплитуды поля затухают экспоненциально по нормали с обеих сторон интерфейса. Если выбрать пространственные координаты $(x–y)$ в плоскости поверхности, а волновой вектор $\mathbf{k}$ совместить с направлением оси x, тогда электрическое поле E поверхностного поляритона окажется в плоскости $(x–z)$, и магнитная индукция будет параллельна оси y. Условие существования поверхностного поляритона запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} &\mathrm{Re}\{\varepsilon_M(\omega)\} < 0; \\ &|\mathrm{Re}\{\varepsilon_M(\omega)\}| > \varepsilon_{\mathrm{vac}} = 1, \end{aligned} \qquad (21.17)$$

где $\varepsilon_M(\omega)$ — диэлектрическая функция полупроводника.

Если теперь взглянуть на закон преломления на границе раздела, то для компонент волнового вектора: $\mathbf{k}_i$ — волновой вектор падающей волны, $\mathbf{k}_p$ — компонента волнового вектора, параллельная поверхности, и $\mathbf{k}_{nt}$ — нормальная компонента прошедшей волны, получим следующее выражение:

$$\mathbf{k}_{nt}^2 = \varepsilon(\omega)\cdot\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_p^2. \qquad (21.18)$$

Отсюда сразу же следует, что при условии $\varepsilon_M(\omega) < 0$ величина $\mathbf{k}_{nt}^2 > 0$, т. е. поверхностная поляритонная мода экспоненциально затухает в среде при нормальном распространении к поверхности. Так должны вести себя поверхностные поляритоны, имеющие различную природу. На рисунке 21.13 качественно проиллюстрированы фононные, экситонные и плазмонные поверхностные поляритоны. Из рисунка (на примере плазмонов) следует, что дисперсионная кривая поверхностных плазмонов не пересекает ни верхнюю или нижнюю поляритонные моды, ни дисперсионную прямую фотонов. Это означает, что невозможно обеспечить прямую оптическую связь с поверхностными поляритонными модами.

Однако эту проблему удается решить косвенным способом, передавая энергию поверхностным поляритонам косвенными оптическими средствами. Так, для таких целей достаточно широко используется метод затухания пол-

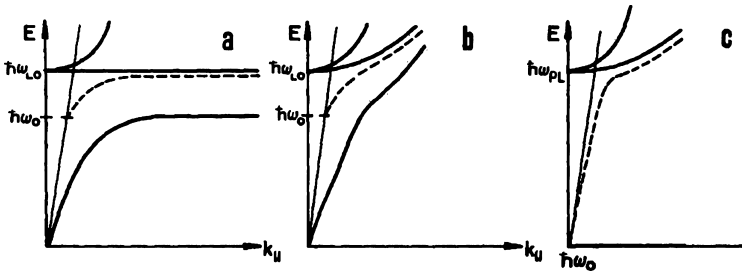

Рис. 21.13
Дисперсии объемных и поверхностных поляритонных мод, а также фотонов для различных квазичастичных поляризационных возбуждений в полупроводниках:

a — фононов; *b* — экситонов; *c* — плазмонов. Пунктиром показаны дисперсии поверхностных поляритонов, тонкими прямыми линиями — дисперсии фотонов.

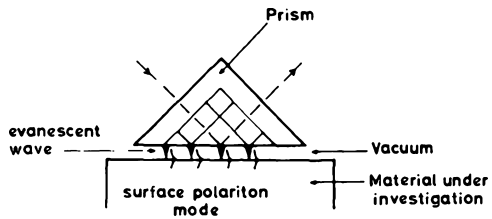

Рис. 21.14
Схема возбуждения поверхностных поляритонов с использованием призмы полного внутреннего отражения

ного отражения («the attenuated total reflection» — ATR). Схема данного метода качественно изображена на рисунке 21.14. Согласно этому методу параллельный монохроматический пучек света с частотой ω_i посылается в призму с показателем преломления $n_p(\omega_i)$ так, как это показано на рисунке. Если угол падения луча в призме превышает критическое значение Θ_T, происходит полное внутреннее отражение. Величина Θ_T определяется из выражения:

$$\sin\Theta_T = 1/n_p(\omega_i). \qquad (21.19)$$

В условиях полного внутреннего отражения «близостная» волна («evanescent» wave) просачивается в вакуум между гранью призмы и исследуемым образцом. Частота этой волны ω_i и ее волновой вектор $\mathbf{k}_p$ может изменяться в соответствии с изменением угла Θ от 90° до Θ_T согласно неравенству:

$$\frac{\omega_i}{c} n_p(\omega_i) \geq \mathbf{k}_p \geq \frac{\omega_i}{c}. \qquad (21.20)$$

Масштаб, на котором «близостная» волна затухает в вакууме, составляет длину волны. Если среда, в которой мы хотим исследовать поверхностные поляритоны, расположена достаточно близко к основанию призмы (см. рис. 21.14), «близостная» волна связывается с поверхностными поляритонными модами, при условии совпадения энергии и волнового вектора. В этом случае энергия передается поверхностным поляритонным модам, и отражение исследуемой среды заметно уменьшается. Этот метод затухания полного отражения был успешно использован для изучения всех поверхностных поляритонных мод, схематически изображенных на рисунке 21.13. Здесь мы приведем пример исследования поверхностных экситон-

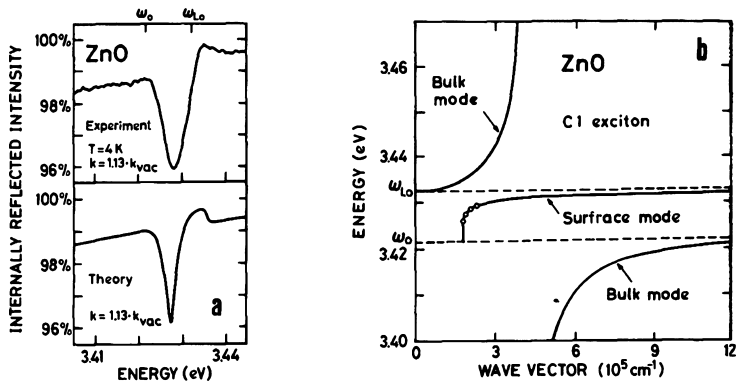

Рис. 21.15
Затухание сигнала отражения при возбуждении экситонного поверхностного поляритона в кристаллах ZnO:

a — эксперимент и теория; *b* — дисперсии объемной и поверхностной поляритонных мод. Кружки отвечают дисперсии поверхностной поляритонной моды экситонов, измеренной экспериментально [17].

ных поляритонов в кристаллах ZnO в работе [18] с использованием описанного метода. Соответствующие экспериментальные результаты представлены на рисунке 21.15. Читателю, который заинтересуется проблемой исследования поверхностных поляритонов в конденсированных средах боле широко и детально, для ознакомления можно порекомендовать коллективную монографию [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пекар, С. И.* Теория электромагнитных волн в кристалле, в котором возникают экситоны // ЖЭТФ. — 1957. — № 6. — С. 785.
2. *Пекар, С. И.* Дисперсия света в области экситонного поглощения в кристаллах // ЖЭТФ. — 1958. — № 7. — С. 813.
3. *Hopfield, J. J.* Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals // Phys. Rev. —1958. — Vol. 112. — P. 1555.
4. *Fano, U.* Atomic Theory of Electromagnetic Interactions in Dense Materials // Phys. Rev. — 1956. — Vol. 103. — P. 1202.
5. *Fano, U.* Atomic Theory of Electromagnetic Interactions in Dense Materials // Phys. Rev. — 1960. — Vol. 118. — P. 451.
6. *Агранович, В. М.* Кристаллоптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов / В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. — М. : Наука, 1965.

7. *Masumoto, Y.* Picosecond Time of Flight Measurements of Excitonic Polariton in CuCl /Y. Masumoto, Y. Unuma, Y. Tanaka, S. Shionoya // J. Phys. Soc. Japan. — 1979. — Vol. 47. — P. 1844–1849.
8. *Kiselev, V. A.* Additional waves and Fabry-Perot interference of photoexcitons (polaritons) in thin II–VI crystals / V. A. Kiselev, B. S. Razbirin, I. N. Uraltsev // Phys. Stat. Solidi B. — 1975. — Vol. 72. — P. 161–172.
9. *Makarenko, I. V.* Additional Waves and Polariton Dispersion in CdS Crystals / I. V. Makarenko, I. N. Uraltsev, V. A. Kiselev // Phys. Stat. Solidi B. — 1980. — Vol. 98. — P. 773–779.
10. *Voigt, J.* Quantitative Analysis of Interference Structures in the Transmission Spectrum of Very Thin CdS Platelets / J. Voigt, M. Senoner, I. Ruckmann // Phys. Stat. Solidi B. — 1976. — Vol. 75. — P. 213–219.
11. *Mita, T.* Anomalous wave interference at Z_3-exciton resonance of CuCl / T. Mita, N. Nagasawa // Sol. State Commun. — 1982. — Vol. 44. — P. 1003–1006.
12. *Brenig, W.* Spatial Dispersion Effects in Resonant Polariton Scattering. P. II. Resonant Brillouin Scattering / W. Brenig, R. Zeyher, J. L. Birman // Phys. Rev. B. — 1972. — Vol. 6. — P. 4617.
13. *Ulbrich, R. G.* Resonant Brillouin Scattering of Excitonic Polaritons in Gallium Arsenide / R. G. Ulbrich, C. Wiesbuch // Phys. Rev. Lett. — 1977. — Vol. 38. — P. 865.
14. *Ulbrich, R. G.* Resonant Brillouin scattering in semiconductors // Adv. Solid State Phys. — Braunschweig : Vieweg, 1978. — V. 18. — P. 217.
15. *Koteles, E. S.* Investigation of exciton-polariton dispersion using laser technique / edited by E. I. Rashba, M. D. Sturge // Excitons. — Amsterdam : North-Holland, 1982. — P. 85–140.
16. *Broser, I.* Thin prism refraction. A new direct method of polariton spectroscopy / I. Broser, R. Broser, E. Beckmann, E. Birkicht // Sol. State. Commun. — 1981. — Vol. 39. — P. 1209–1211.
17. *Demidenko, A. A.* Light transmission through a CdS crystal wedge with allowance for additional light waves / A. A. Demidenko, M. V. Lebedev, S. I. Pekar, M. I. Strashnikova, V. B. Timofeev, B. E. Tsekvava // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1985. — Vol. 89. — P. 330.
18. *Lagois, J.* Surface Exciton Polaritons / J. Lagois, D. Fisher ; edited by K. Cho // Springer. — 1979. — Vol. 14 Excitons. — p. 183. — (Topics in Current Physics).
19. *Агранович, В. М.* Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов // В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. — М. : Наука, 1965.

Глава 22. ЭКСИТОНЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В начале полезно вспомнить действие стационарного магнитного поля на свободные носители, электроны и дырки, в трехмерном полупроводнике в отсутствии электрон-дырочных корреляций. Если магнитное поле направлено вдоль оси z, то движение носителя (будем рассматривать электроны) в плоскости $(x-y)$ квантуется и описывается уровнями Ландау. Волновая функция электрона в условиях калибровки Ландау векторного потенциала ($\mathbf{A} = [0, xB, 0]$) дается выражением:

$$\psi_{Nk}(r) = (L_y L_z)^{-1/2} \varphi_N(x - X_k) e^{i\mathbf{k}_y y} e^{i\mathbf{k}_z z}, \qquad (22.1)$$

где L_x, L_y, L_z — размеры 3D-кристалла; φ_N — нормированные волновые функции гармонического осциллятора с квантовым числом N, центрированные в точке $X_k = -r_c^2 k_y$; r_c — классический радиус осциллятора с орбитой $N = 0$ (или — магнитная длина):

$$r_c = \sqrt{\hbar / eB}, \quad N = 0, 1, 2, \ldots$$

Энергии собственных состояний равны:

$$E_{Nk} = (N + 1/2)\hbar\omega_c + g^* \mu_B B_z + E_z, \qquad (22.2)$$

где циклотронная частота $\omega_c = eB/m^*$; $g^* \mu_B B_z$ — спиновая энергия; E_z — энергия, обусловленная свободным движением носителя вдоль оси z. Из уравнения (22.2) следует, что квантовые состояния в $\mathbf{k}$-пространстве расположены

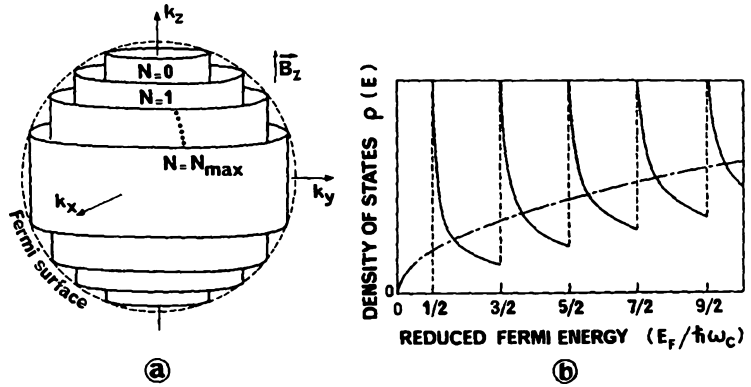

Рис. 22.1
Разрешенные состояния и плотность состояний трехмерного электронного газа в магнитном поле B_z (без учета спиновой степени свободы):

a — заполненные состояния в $\mathbf{k}$-пространстве. Разрешенные состояния характеризуются энергиями $E = (N + 1/2)\hbar\omega_c + E_z$. Это условие определяет цилиндры с осью $\mathbf{k}_z$ и радиусами $\mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_y^2 = 2m^*/\hbar^2(N + 1/2)\hbar\omega_c$; *b* — вид плотности состояний dN/dE в магнитном поле. На рисунке представлена зависимость плотности состояний электронов в функции редуцированной фермиевской энергии $E_F/\hbar\omega_c$ ($\hbar\omega_c$ — циклотронная энергия электронов). Для сравнения качественно показана плотность состояний в отсутствии магнитного поля (штрих-пунктирная кривая).

на поверхностях цилиндров, у которых ось симметрии направлена вдоль z (рис. 22.1*a*). В спектре одночастичной плотности электронных состояний в магнитном поле возникает дискретная структура, связанная с квантованием Ландау в магнитном поле (рис. 22.1*б*). При межзонных переходах в магнитном поле структура в спектрах поглощения возникает из-за квантования Ландау комбинированной плотности состояний (в этом случае для полупроводника с невырожденными зонами в формуле (22.2) в выражение для циклотронной энергии следует подставить приведенную эффективную массу).

Дискретная структура, обусловленная квантованием Ландау, проявится в оптических спектрах при условии $\omega_c \tau \gg 1$ (ω_c — циклотронная частота; τ — время свободного пробега носителя). Подчеркнем, что в приведенной картине квантования одночастичной плотности состояний (рис. 22.1) не учитывается спиновое (зеемановское) расщепление.

22.1. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ ЭКСИТОН В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Задача о поведении водородоподобного экситона в магнитном поле не решается точно, так как в соответствующих уравнениях переменные не удается разделить. Поэтому остановимся на некоторых подходах и соответствующих приближенных решениях. Все эти подходы основываются на методе эффективной массы, который является достаточно хорошим приближением в случае водородоподобных экситонов в полупроводниках.

Сначала рассмотрим случай слабых магнитных полей, когда циклотронные энергии электрона и дырки в экситоне много меньше экситонного Ридберга, $\hbar\omega^c_{e,h} \ll \mathrm{R}_{\mathrm{ex}}$, т. е. когда магнитное поле является очень слабым возмущением. Воспользуемся симметричной калибровкой векторного потенциала:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathcal{H}, r].$$

Гамильтониан является канонической функцией координат и скоростей, поэтому операторы механического импульса электрона и дырки в экситоне при действующем статическом магнитном поле вне зависимости от калибровки векторного потенциала можно записать следующим образом:

$$\mathbf{p_e} = [\mathbf{p_e} + e/c\mathbf{A}(r_e)];$$
$$\mathbf{p_h} = [\mathbf{p_h} - e/c\mathbf{A}(r_h)],$$

где $\mathbf{p}_{\mathbf{e,h}} = i\hbar\nabla$.

В рамках сделанных представлений 2-х частичное уравнение Шредингера для огибающей волновой функции экситона $F(r_e, r_h)$, помещенного в магнитное поле $\mathbf{H}$, в случае немагнитного полупроводника с изотропными эффективными массами и магнитной восприимчивостью $\mu = 1$, а также без учета спина запишется в следующем виде:

$$\left\{\frac{1}{2m_e}\left[\mathbf{p_e} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(r_e)\right]^2 + \frac{1}{2m_h}\left[\mathbf{p_h} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(r_h)\right]^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|r_e - r_h|}\right\}F(r_e, r_h) = (E - E_0)F(r_e, r_h), \qquad (22.3)$$

где r_e и r_h — пространственные координаты электрона и дырки в экситоне.

Введем относительную координату $\mathbf{r} = \mathbf{r_e} - \mathbf{r_h}$ и координату центра масс

$$\mathbf{R} = \frac{m_e\mathbf{r_e} + m_h\mathbf{r_h}}{m_e + m_h},$$

а также воспользуемся каноническим преобразованием 2-х частичной волновой функции, известным в атомной спектроскопии как каноническое преобразование Лэмба (см. например [1]). Итак, представим волновую функцию экситона в следующем виде:

$$F(\mathbf{r_e}, \mathbf{r_h}) = \exp\left\{i\left[\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathbf{A}(r)\right]R\right\}\Phi(\mathbf{r}), \qquad (22.4)$$

где $\Phi(\mathbf{r})$ — огибающая волновой функции относительного движения электрона и дырки в экситоне. После подстановки (22.4) в уравнение (22.2) и соответствующих преобразований получим:

$$\left[\left\{\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\varepsilon_0\mathbf{r}}\right\} + \frac{e}{c}\left(\frac{1}{m_h} - \frac{1}{m_e}\right)\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2(\mathbf{r}) - \frac{2e\hbar}{Mc}\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r})\right]\cdot\Phi(\mathbf{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2M} - E_0\right)\cdot\Phi(\mathbf{r}), \qquad (22.5)$$

где M и μ — соответственно, полная и приведенная эффективные массы экситона; $\mathbf{k}$ — собственное значение результирующего импульса, отвечающего движению центра масс экситона. В фигурные скобки, $\{\ldots\}$, помещен невозмущенный гамильтониан экситона, который является суммой оператора кинетической энергии относительного движения электрона и дырки в экситоне и энергии их кулоновского взаимодействия в отсутствии магнитного поля.

Уравнение (22.5) не имеет точных решений. Тем не менее, в левой части этого уравнения содержатся три слагаемых, зависящих от магнитного поля, и которые можно проанализировать раздельно.

Первый член хорошо известен в атомной спектроскопии, как нормальный эффект Зеемана. Эффект связан с квантованием орбитального момента атома, в рассматри-

ваемом нами случае экситона, в магнитном поле и соответствующим расщеплением зеемановских компонент. Действительно, в выбранной калибровке, это слагаемое равно:

$$\frac{e}{c}\left(\frac{1}{m_h}-\frac{1}{m_e}\right)A\cdot p=\frac{3}{2c}\left(\frac{1}{m_h}-\frac{1}{m\varepsilon}\right)\mathbf{H}\cdot\mathbf{L}, \qquad (22.6)$$

где $\mathbf{L}=[r,-i\hbar\nabla]$ — оператор орбитального момента. В случае экситонов в полупроводниках этот член описывает расщепление экситонных состояний с отличным от нуля орбитальным моментом (орбитальное квантовое число $l\geq 1$, т. е. речь идет о p- и более высоких по мультиплетности состояниях). Подчеркнем, что зеемановское слагаемое в гамильтониане (22.5) является интегралом движения.

Второе слагаемое имеет диамагнитную природу. Если выбрать направление магнитного поля $\mathbf{H}\|z$ и воспользоваться приведенной выше калибровкой, то получим

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2(r)=\frac{e^2\mathbf{H}^2(x^2+y^2)}{8\mu c^2}. \qquad (22.7)$$

Диамагнитный вклад увеличивает энергию основного состояния экситона квадратично с величиной поля, $\delta E_{dia}=\chi_{dia}\mathbf{H}^2$. Масштаб диамагнитного «фиолетового сдвига» экситонного терма при заданном магнитном поле определяется диамагнитной восприимчивостью, χ_{dia}, которая, в свою очередь, прямо пропорциональна поперечному сечению экситона (формула (22.7)). В этой связи диамагнитная восприимчивость водородоподобных экситонов большого радиуса на несколько порядков превосходит соответствующие восприимчивости атомов, в частности, атома водорода. Например, в случае экситонов в GaAs

$$\chi_{dia}^{ex}\cong 10^5\chi_{dia}^{\mathrm{H}},$$

где χ_{dia}^{H} — диамагнитная восприимчивость атома водорода). Исследования диамагнитных сдвигов в спектрах водородоподобных экситонов в области достаточно малых магнитных полей в полупроводниках позволяют независимым образом оценивать размеры экситонов и их энергии связи.

Вклад третьего слагаемого в уравнении (22.5) возникает только при движении экситона перпендикулярно магнитному полю. В этом случае в системе координат центра масс экситона возникает электрическое поле, если в лабораторной системе координат приложено магнитное поле $\mathbf{H}$. В литературе иногда это явление называют магнито-Штарк эффектом. Соответствующая этому вкладу величина энергии равна:

$$-\frac{2e\hbar}{Mc}\mathbf{kA}(\mathbf{r})=-\frac{e}{c}\left[\frac{\hbar\mathbf{k}}{(m_e+m_h)}\mathbf{H}\right]\cdot\mathbf{r}=-\frac{e}{c}[\mathbf{v},\mathbf{H}]\cdot\mathbf{r}, \qquad (22.8)$$

где $\mathbf{v}$ — скорость экситона, $\mathbf{v}=\dfrac{\hbar\mathbf{k}}{m_e+m_h}$. Заметим, что приведенные формулы найдены в предположении квадратичного закона дисперсии, но они будут справедливы и в более общем случае, только при этом нужно представить скорость как $\mathbf{v}=h^{-1}\nabla_k E(\mathbf{K})$.

Возникающее электрическое поле, $-\dfrac{1}{c}[\mathbf{v},\mathbf{H}]$, (так называемое лоренцевское слагаемое) поляризует экситон, движущийся поперек магнитного поля, и индуцирует в нем статический дипольный момент. Поэтому, например, S-экситоны, движущиеся перпендикулярно магнитному полю, приобретают отличный от нуля орбитальный момент (p-типа) и теперь, в принципе, могут демонстрировать нормальное зеемановское расщепление. Вклад слагаемого (22.8) для экситонов может быть весьма существенен, в сравнении с таким же вкладом для атомов, поскольку эффективные массы трансляционного движения экситонов на много порядков меньше масс атомов. Впервые вклад такого слагаемого в кристаллах CdS обнаружили Томас и Хапфилд [2], которые выполнили элегантные эксперименты с водородоподобными $2S$-$2P$ экситонными состояниями и продемонстрировали, что экситоны в кристаллах являются действительно движущимися объектами (квазичастицами). Напомним, что эти эксперименты были выполнены во времена становления концепции водородоподобных экситонов в полупроводниках, поэтому их цен-

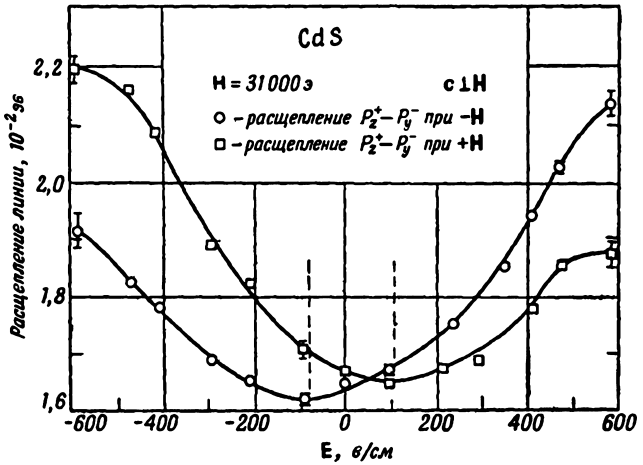

Рис. 22.2
Магнито-Штарк эффект в кристаллах CdS [2]:
кривая с экспериментальными данными в виде квадратных символов дает штарковское расщепление $P_z^+ - P_z^-$ как функцию E при $\mathbf{H} = 31$ кЭ.

ность очень высока. Результаты эксперимента представлены на рисунке 22.2.

В постоянном электрическом поле к двухчастичному гамильтониану (22.3) добавляется дополнительное слагаемое $(-eEr)$, которое в комбинации с (22.8) определяет оператор полного возмущения:

$$-\left(eE + \frac{e}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{H}\right)\cdot r. \qquad (22.9)$$

Рассматривая разность энергий состояний экситона $2P_z - 2P_y$ как меру эффективного поля Штарка, Томас и Хапфилд [2] включили магнитное поле напряженностью 31 кЭ, а затем, меняя величину электрического поля $\mathbf{E}$, почти скомпенсировали вклад от слагаемого $\left(-\frac{e}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{H}\right)$. На рисунке 22.1 видно, что для такой компенсации требуется электрическое поле напряженностью около 100 В/см (это соответствует $v/c \cong 10^{-5}$, где v — тепловая скорость). По этому значению тепловой скорости и известной температуре кристалла была вычислена полная эффективная масса экситона, значение которой хорошо согласуется с суммой эффективных масс электрона и дырки этого экситона (0,2 и 0,7 от массы свободного электрона, соответственно). Таким образом, Томас и Хапфилд использовали магнитное поле для изучения не только внутренней структуры экситона , но и его свойств трансляционного движения.

22.2. ОБЛАСТЬ СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Теперь рассмотрим ситуацию сильного магнитного поля, когда $\hbar\omega_c \gg \mathrm{R_{ex}}$. Если ввести безразмерный параметр $\gamma \equiv \hbar\omega_c/2\cdot \mathrm{R_{ex}}$, то предел сильного магнитного поля отвечает $\gamma \gg 1$. Учтем, что кинетическая и зеемановская энергии являются интегралами движения и перепишем уравнение (22.5) в следующем виде:

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\varepsilon r} + \frac{e^2}{8\mu c}H^2(x^2+y^2)\right]\Phi(r) = E'\Phi(r). \qquad (22.10)$$

В формуле (22.10) введено обозначение

$$E' \equiv E - E_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{e}{2c}\left(\frac{1}{m_h} - \frac{1}{m_e}\right)\mathbf{H}m\hbar.$$

Качественно очевидно, что в очень сильных магнитных полях циклотронные движения электрона и дырки в экситоне вокруг направления магнитного поля происходят с гораздо большей частотой, в сравнении с частотой, характеризующей относительное движение электрона и дырки в экситоне вдоль направления поля. В таких условиях экситонная волновая функция поперек поля сильно сжимается, и исходно сферически симметричный экситон приобретает вытянутую вдоль направления магнитного поля сигарообразную форму. Так, например, в случае кристаллов GaAs радиус экситона в отсутствии магнитного поля составляет $a_{ex} \cong 120$ Å, тогда как в магнитном поле $\mathbf{H} = 10$ Т в основном состоянии размер экситона, поперечный направлению $\mathbf{H}$, становится равным магнитной

длине ($l_0 \cong 80\text{А}$ $\left(l_0 = \left(\frac{\hbar c}{e\mathbf{H}}\right)^{1/2}\right)$, т. е. уменьшается почти в полтора раза. Вдоль магнитного поля размер экситона также несколько уменьшается, но это уменьшение логарифмически мало, и мы не будем здесь на нем останавливаться.

Итак, очевидно, что при больших напряженностях магнитного поля, $\gamma \gg 1$, можно воспользоваться адиабатическим приближением. Для этого введем цилиндрические координаты φ, ρ, z и представим огибающую волновой функции экситона $\Phi(r)$ в следующем виде:

$$\Phi(r) = \exp(im\varphi) \cdot f(\rho, z) \cdot g(z),$$

где m — магнитное квантовое число.

Суть приближения состоит в том, что функция $f(\rho, z)$ зависит от z очень слабо, так что производными $\delta/\delta z(f(\rho, z))$ и $\delta^2/\delta z^2(f(\rho, z))$ можно пренебречь. Другими словами, быстрое циклотронное движение вокруг направления магнитного поля адиабатически отслеживает медленное относительное движение электрона и дырки в экситоне вдоль направления магнитного поля. Поэтому мы вправе записать следующие два уравнения:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{2}{\rho\sqrt{\rho^2+z^2}} + \frac{\gamma^2}{4\rho^2}\right] f_n(\rho,z) = W_n(z)\cdot f_n(\rho,z); \quad (22.11\text{а})$$

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + W_n(z)\right]\cdot g_i(z) = E'_{n,i} g_i(z). \quad (22.11\text{б})$$

В этих уравнениях мы пренебрегли зависимостью от φ, так как в начале координат отличны от нуля только волновые функции полностью симметричных состояний, и только для них отличны от нуля вероятности дипольно разрешенных переходов. В уравнении (22.11а), которое описывает циклотронные движения электрона и дырки в экситоне вокруг направления магнитного поля, собственные значения энергии $W_n(z)$ параметрически зависят от z. Сама же функция $W_n(z)$ играет роль потенциальной энергии для относительного движения электрона и дырки в экситоне вдоль поля (см. уравнение (22.11б) и определяет его энергию связи в магнитном поле.

Уравнение (22.11а) сопоставляет каждому уровню Ландау собственное значение энергии $W_n(z)$, которое зависит от z. Поскольку при $z \to \infty$ взаимодействие электрона с дыркой исчезающее мало, то в этом пределе:

$$W_n(z \to \infty) = (n + 1/2)/2\gamma \to 0. \quad (22.12)$$

При уменьшении z величина $W_n(z)$ убывает по сравнению с (22.12). Это приводит к появлению в уравнении (22.11б) потенциала притяжения, этот потенциал и создает связанные состояния. В результате, благодаря кулоновскому электрон-дырочному притяжению, под каждым уровнем Ландау возникает уровень магнито-экситона, соответствующий связанному состоянию электрона и дырки. Подробное решение уравнений (22.11а) и(22.11б) путем численного интегрирования было выполнено Балдереччи и Бассани [5], которые показали, что адиабатическое приближение оправдано вплоть до $\gamma = 1$ для нижних уровней. На рисунке 22.3 показаны типичные кривые $W_n(z)$ для $\gamma = 1$, рассчитанные в различных приближениях, а

Рис. 22.3
Адиабатическая потенциальная энергия $W_0(z)$ для нижайшего уровня Ландау:

ось z совпадает с направлением магнитного поля. Горизонтальной прямой указан нижайший дискретный уровень экситона ($n = 0$, $i = 0$). Значение магнитного поля выбрано таким, что $\gamma \equiv (\hbar\omega_c)/2R_{ex} = 1$. Для сравнения показаны результаты расчета с одномерным кулоновским потенциалом и при расчете по теории возмущений с возмущенным кулоновским потенциалом (по Эллиотту и Лоудону). Согласно работе [5].

также указано положение основного уровня энергии (связанное состояние $n = 1$, $i = 0$).

Таким образом, влияние кулоновского взаимодействия проявляется в квантовании одномерной задачи в направлении магнитного поля и в появлении системы подуровней $E'_{n,i}$ под каждой зоной Ландау. Истинные связанные состояния отвечают только основному уровню магнитоэкситона $n = 0$. Состояния с большим значением n вырождены из-за перекрытия с непрерывным континуумом, отвечающим меньшим n.

Наконец, в заключение сравним результаты расчета формы края полосы поглощения для зона-зонных переходов в случае невырожденных зон: в отсутствии магнитного поля и при его включении, без учета кулоновских корреляций и при включении экситонного эффекта, согласно работе Эллиотта и Лоудона [3, 4] (рис. 22.4).

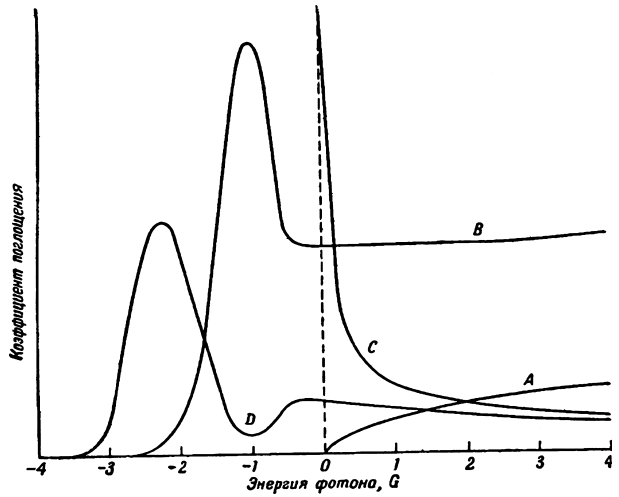

Рис. 22.4
Сравнение результатов расчета формы края полосы фундаментального поглощения для простых межзонных переходов:

A — в отсутствие кулоновского взаимодействия и магнитного поля; *B* — с учетом только кулоновского взаимодействия и конечной ширины экситонного уровня (обычный экситонный спектр поглощения); *C* — при наличии только магнитного поля; *D* — с учетом кулоновского взаимодействия и магнитного поля. По оси абсцисс отложена энергия в единицах экситонного Ридберга. Ширина экситонной линии поглощения принята равной одному Ридбергу, а величина магнитного поля соответствует безразмерному параметру $\beta = 2$. Из работы Эллиотта и Лоудона [3, 4].

Согласно этой работе существуют:

- связанные состояния;
- решения, соответствующие непрерывному спектру, находящиеся в таком же отношении к волновым функциям состояний Ландау, как волновые функции кулоновской задачи к плоским волнам.

Связанные состояния аналогичны волновым функциям экситонных состояний (в данном случае это магнитоэкситоны), и переходы в наинизшее из них являются относительно сильными. Кривая *B* — теоретическая кривая поглощения для дипольно разрешенного экситонного перехода в основное состояние с шириной экситонной линии масштаба экситонного Ридберга. Кривая *D* — аналогичная кривая, но при включенном магнитном поле такой величины, что параметр $\gamma = 2$. Таким образом, энергия связи магнитоэкситона несомненно возрастает, а поглощение в непрерывном спектре уменьшается. Кривые *A* и *C*, найденные без учета кулоновского взаимодействия (в отсутствии экситонного эффекта) существенно отличаются от кривых *B* и *D*. К реальным кристаллам данные расчеты неприменимы, однако качественно они верны и наглядно демонстрируют, что в спектрах поглощения объемных полупроводников, помещенных в стационарное магнитное поле, роль кулоновских корреляций и связанных с ними экситонных эффектов очень существенна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lamb*, *W*. Fine Structure of the Hydrogen Atom. P. III // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 85. — P. 259
2. *Thomas*, *D. G.* Direct Observation of Exciton Motion in CdS / D. G. Thomas, J. J. Hopfield // Phys. Rev. Lett. — 1961. — Vol. 5. — P. 505.
3. *Elliott*, *R. J*. Theory of fine structure on the absorption edge in semiconductors / R. J. Elliott, R. Loudon // Phys. Chem. Solids. — Vol. 8. — P. 382–388.
4. *Elliott*, *R. J*. Theory of the absorption edge in semiconductors in a high magnetic field / R. J. Elliott, R. Loudon // Phys. Chem. Solids. — Vol. 15. — P. 196–207.
5. *Baldereschi*, *A*. Optical Absorption by Excitons in a Uniform Magnetic Field / A. Baldereschi, F. Bassani // Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semic. Cambridge, Mass. — 1970. — P. 191–196.

Глава 23. ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

23.1. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОН В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Вначале давайте рассмотрим точно решаемую задачу о поведении свободного электрона в однородном электрическом поле. Для свободного электрона в однородном и постоянном электрическом поле $\mathbf{F}$ используем следующее уравнение Шредингера:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + e\mathbf{F}z\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \qquad (23.1)$$

где e — заряд электрона; $\mathbf{F}$ — вектор напряженности статического электрического поля. Проекции p_x и p_y являются интегралами движения, поэтому можно выполнить каноническое преобразование и записать волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ следующим образом:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_x x} e^{i\mathbf{k}_y y} Z(z). \qquad (23.2)$$

После подстановки этой волновой функции уравнение (23.1) приобретает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2} + e\mathbf{F}zZ(z) = \varepsilon_z Z(z), \qquad (23.3)$$

где собственные значения энергии равны:

$$\varepsilon_z = E - \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_y^2). \qquad (23.4)$$

Если ввести безразмерную переменную

$$\zeta = \left(z - \frac{\varepsilon_z}{e\mathbf{F}}\right)\left(\frac{2m\mathbf{F}e}{\hbar^2}\right)^{1/3},$$

то можно привести уравнение (23.3) к стандартному виду:

$$\frac{d^2Z(\zeta)}{d\zeta^2} - \zeta Z(\zeta) = 0. \qquad (23.5)$$

Решение этого уравнения есть известная функция Эйри. Спектр собственных значений энергии уравнения (23.3) непрерывен и равен:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_y^2) + \varepsilon_z,$$

где величина ε_z определяется формулой (23.4). Собственные волновые функции имеют следующий вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = N\exp i(\mathbf{k}_x x + \mathbf{k}_y y)\mathrm{Ai}(\zeta) \quad (23.6),$$

где $\mathrm{Ai}(\zeta)$ — функция Эйри; N — нормировочный множитель, определяющий плотность тока вероятности:

$$N = (2m)^{1/2}/\pi^{1/2}(e\mathbf{F})^{1/6}\hbar^{2/3}.$$

Здесь полезно вспомнить некоторые математические свойства функции Эйри. Общее определение функции Эйри имеет следующий вид:

$$\mathrm{Ai}(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} du \exp\left[i\left(\frac{u^3}{3} + ux\right)\right]. \qquad (23.7)$$

При больших положительных значениях x асимптотическое выражение для $\mathrm{Ai}(x)$ равно:

$$\mathrm{Ai}(x) \approx 1/2x^{-1/4}e^{-(2/3)x^{3/2}}. \qquad (23.8)$$

Видно, что при больших положительных значениях аргумента функция Эйри убывает экспоненциально.

С другой стороны, при больших отрицательных значениях x асимптотическое выражение для функции Эйри принимает следующий вид:

$$\mathrm{Ai}(x) \approx |x|^{-1/4}\sin\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right). \qquad (23.9)$$

Это выражение описывает осцилляции с нулями в точках:

$$x_n = \left[\frac{3}{2}\left(n - \frac{1}{4}\right)\pi\right]^{2/3}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

23.2. МЕЖЗОННОЕ СОБСТВЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ. ЭФФЕКТ ФРАНЦА — КЕЛДЫША

Влияние электрического поля на край фундаментального поглощения полупроводника впервые теоретически было рассмотрено Францем [1] и Келдышем [2]. Теория предсказывала, что при включении электрического поля возникает поглощение фотонов с энергиями меньшими, чем ширина запрещенной зоны. Это явление стало широко известно как эффект Франца — Келдыша. Возникновение экспоненциально спадающих хвостов поглощения в области $h\nu < E_g$ обусловлено процессами туннелирования с участием фотона, когда фотовозбуждаемые электроны возмещают дефицит энергии $(E_c - E_v - h\nu)$ посредством туннелирования между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, разделенными в кристалле при приложенном электрическом поле расстоянием Δx (рис. 23.1*а*). При включении электрического поля **F** энергетические зоны полупроводника наклоняются в пространстве, так что электронам приходится туннелировать

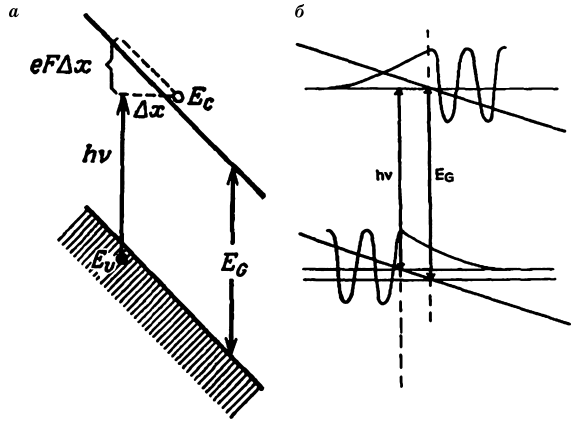

Рис. 23.1

а — диаграмма энергетических зон и оптических переходов в присутствии сильного электрического поля (Франц — Келдыш эффект); *б* — поглощение может возникать со стороны меньших энергий от фундаментального края благодаря перекрытию хвостов волновых функций электронов зоны проводимости и валентной зоны в щели полупроводника, возникающих из-за эффекта туннелирования в электрическом поле, наклоняющем зоны.

через треугольный потенциальный барьер. В этом случае длина туннелирования для прямых межзонных переходов, как это наглядно следует из рисунка 23.1*а*, определяется формулой:

$$e\mathbf{F}\Delta x = E_c - E_v - h\nu = E_g + \hbar^2\mathbf{k}^2/2\mu - h\nu. \qquad (23.10)$$

Вероятность туннелирования через треугольный барьер выражается через интегралы Эйри, которые ответственны за осциллирующую компоненту в выражении для зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона и (или) электрического поля. Дальнейшие теоретические расчеты были выполнены Тармалингамом [3], который получил формулы, основанные на приближенных выражениях интегралов Эйри. Для прямых дипольно разрешенных переходов при $h\nu < E_g$ выражение для коэффициента поглощения имеет следующий вид:

$$\alpha(\nu) \cong \frac{Ae\hbar\mathbf{F}}{(E_g - h\nu)} \exp\left[-\frac{4(2\mu)^{\frac{1}{2}}(E_g - h\nu)^{\frac{3}{2}}}{3e\mathbf{F}\hbar}\right]. \qquad (23.11)$$

Таким образом, в статическом электрическом поле **F** на краю поглощения появляется экспоненциальный хвост. Тармалингам показал, что в случае запрещенных переходов применимо идентичное выражение с экспоненциальной зависимостью.

При $h\nu > E_g$ аналитическое выражение для кривой поглощения имеет для прямых дипольно-разрешенных переходов следующий вид:

$$\alpha(\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}[1 + G(h\nu, \mathbf{F})]. \qquad (23.12)$$

$G(h\nu, \mathbf{F})$ отражает свойства интегралов Эйри и поэтому является осциллирующей функцией энергии фотона и электрического поля **F**. Рисунок 23.1*б* качественно указывает, что осциллирующая структура поглощения в функции энергии при $h\nu > E_g$ возникает из-за интерференционных эффектов волновых функций. Эти осцилляции затухают по мере того, как энергия фотона увеличивается по сравнению с E_g. При увеличении электрического поля амплитуда и период осцилляций возрастают. Для электрических полей $\mathbf{F} \cong 10^6$ В/см период осцилляций

достигает значений около 0,05 эВ, а сама амплитуда осцилляций составляет 10^3 см$^{-1}$. Рассеяние носителей на дефектах и, в особенности, на фононах приводит к более быстрому затуханию электро-оптических осцилляций поглощения, чем это предсказывает теория.

23.3. ВЛИЯНИЕ СТАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ. ИОНИЗАЦИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЭКСИТОНА И ЭФФЕКТ ШТАРКА

Роль экситонных эффектов в условиях действия статического электрического поля $\mathbf{F}$ устанавливается на основе решения уравнения Шредингера для огибающей волновой функции экситона $\Phi(r)$. Движением центра тяжести в этой задаче можно пренебречь. Итак, следует решить следующее уравнение:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2\mu}-\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}+e\mathbf{F}z\right]\Phi(r)=E\Phi(r). \qquad (23.13)$$

Это уравнение решается численно (см. , например, Ральф [3], Доу и Редфилд [4], Меркулов и Перель [5], Меркулов [6]). Наиболее существенные заключения, следующие из анализа решения (23.13) в перечисленных выше работах, следующие:

1) в присутствии небольшого электрического поля сохраняются слабый экспоненциальный хвост поглощения в области ниже запрещенной щели и осцилляции поглощения выше щели подобные эффекту Франца — Келдыша в отсутствии экситонного эффекта;

2) экситонная линия сильно уширяется в электрических полях, при которых происходит ионизационное разрушение экситона;

3) величина поглощения в области фундаментального края оказывается гораздо большей при учете экситонного эффекта, чем в случае обычного эффекта Франца — Келдыша. Это усиление поглощения определяется фактором Зоммерфельда $|\Phi(0)|^2$.

Прокомментируем пункт 2, касающийся ионизации экситона в электрическом поле. Из атомной физики хорошо известно, что эффект ионизации атома электрическим полем происходит, когда энергия, связанная с падением электрического напряжения на расстоянии, равном диаметру атомной орбиты, сравнивается с энергией связи электрона на этой орбите. Ионизационное разрушение экситона в электрическом поле $\mathbf{F}$ ожидается, когда энергия $(e\cdot\mathbf{F}\cdot 2a_{ex})$ сравнивается с экситонным Ридбергом $\mathrm{R_{ex}}$. Атом водорода, согласно такой оценке, ионизуется в электрических полях $F=\dfrac{\mathrm{R_H}}{e2a_\mathrm{B}}\geq 10^9$ В/см. Ионизационное разрушение экситона происходит в электрических полях на много порядков меньших. Например, в объемных кристаллах GaAs экситоны разрушаются уже в полях $F=\dfrac{\mathrm{R_{ex}}}{e2a_{\mathrm{ex}}}\geq 2\cdot 10^2$ В/см. Наконец отметим, что в области относительно небольших полей, т. е. до ионизационного разрушения экситона, происходит штарковский сдвиг экситонного состояния в сторону меньших энергий. Штарковские сдвиги $\delta E_{\mathrm{stark}}\geq 0{,}1\mathrm{R_{ex}}$ сложно наблюдать в условиях сильного уширения экситонной линии при ионизации экситона.

Теперь остановимся на экспериментах по изучению штарковского расщепления состояний водородоподобных экситонов в электрическом поле. Очевидно, что такие эксперименты следует выполнять в относительно небольших полях, при которых еще не происходят заметные уширения экситонных состояний из-за процессов ионизации экситонов. В электрическом поле в гамильтониане появляется штарковское слагаемое:

$$\mathcal{H}=\mathcal{H}_0-e\mathbf{F}\sum_i z_i, \qquad (23.14)$$

где z_i — компонента радиус-вектора i-го электрона. Так как штарковский оператор, $e\mathbf{F}\sum_i z_i$, нечетен относительно инверсии координат всех электронов, его матричные элементы будут отличны от нуля лишь для состояний с различной четностью. Анализ показывает, что штарков-

ский сдвиг, сравнимый по величине с шириной линий поглощения, следует искать в кристаллах, у которых имеются почти вырожденные состояния с противоположной четностью. Примером может служить случай вырождения ($2S$–$2P$) водородоподобных состояний в атомной спектроскопии, а также в водородоподобных экситонных сериях, возникающих из определенных и подходящих пар валентных зон и зон проводимости.

Первой экспериментальной работой по изучению эффекта Штарка на экситонах была работа Гросса с сотрудниками [8], в которой исследовались кристаллы закиси меди в полях до 10^4 В/см. Томас и Хапфилд [10] выполнили более детальные исследования эффекта Штарка на почти вырожденных уровнях $2S$–$2P$ одной из водородоподобных экситонных серий в гексагональных кристаллах CdS. На рисунке 23.2 представлены результаты этих исследований, которые сравниваются с данными по эффекту Штарка в атоме водорода [7].

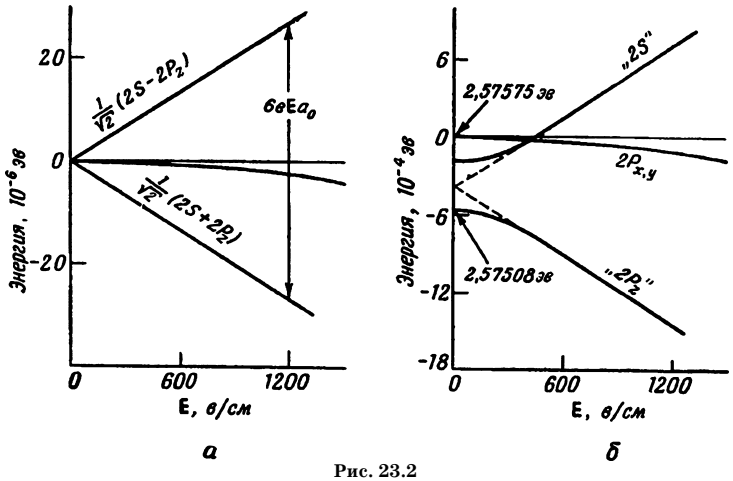

Рис. 23.2
Сравнение эффекта Штарка для уровней $n = 2$ атома водорода [7]:

а — водородоподобного экситона в кристаллах CdS; *б* — согласно работе [10]. В случае *б* квантовые числа характеризуют симметрию водородоподобной волновой функции экситона. Направление оси *z* совпадает с гексагональной осью кристалла C_6, а оси x и y лежат в гексагональной плоскости. Уровни состояний «$2S$» и «$2P_{xy}$» разрешаются в экспериментальных спектрах только при электрических полях выше 800 В/см.

Уровни энергии CdS даже в отсутствии электрического поля отличаются от уровней энергии атома водорода (на рис. 23.2*а* и *б*). Кристаллическое поле гексагональных кристаллов CdS не имеет центра инверсии, поэтому состояния $2S$ и $2P_z$ смешиваются между собой, а их уровни несколько сдвигаются относительно уровней состояний $2P_x$ и $2P_y$. Короткомасштабные корреляции также снимают, хотя и частично, вырождение $2S$–$2P$.

При включении электрического поля, направленного вдоль оси *z*, состояния $2s$ и $2p_z$ атома водорода смешиваются, и уровни при возрастании электрического поля расходятся линейно на величину $6eEa_0$ (см. рис. 23.2*а*). В то же время для состояний $2p_x$ и $2p_y$ наблюдается лишь небольшой квадратичный эффект Штарка.

Аналогичное поведение наблюдается и в случае водородоподобных экситонов в кристаллах CdS. При малых полях для невырожденных состояний $2s$ и $2p_z$ наблюдается квадратичный эффект Штарка. Однако, когда возмущение, вносимое электрическим полем, становится сравнимым с расщеплением для этих состояний в отсутствии электрического поля, наблюдается квазилинейный эффект Штарка. Особое внимание следует обратить на существенно различный масштаб энергий на рисунках 23.2*а* и *б*. Это различие масштабов связано с тем, что боровский радиус экситона в CdS почти в 30 раз больше боровского радиуса атома водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Franz, W.* Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante // Zs. Naturf. — 1958. — Vol. 13a. — P. 484–489.
2. *Келдыш, Л. В.* О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов // ЖЭТФ. — № 34. — С. 1138.
3. *Ralph, H. I.* On the theory of the Franz-Keldysh effect // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1968. — Vol. 1. — P. 378–386.
4. *Dow, J. D.* Electroabsorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge / J. D. Dow, D. Redfield // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1. — P. 3358.

5. *Merkulov, I. A.* Effects of electron-hole interaction on electroabsorption in semiconductors / I. A. Merkulov, V. I. Perel // Phys. Lett. — 1973. — Vol. 45A. — P. 83.
6. *Merkulov, I. A.* Influence of exciton effect on electroabsorption in semiconductors // Phys. JETP. — 1974. — Vol. 89. — P. 1140.
7. *Шифф, Л.* Квантовая механика. — М. : ИЛ, 1959. — 158 с.
8. *Гросс, Е. Ф.* Эффект Штарка в неоднородном электрическом поле у экситонов в закиси меди / Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов // ДАН СССР. — 1954. — Т. 97. — № 57. — С. 221.
9. *Thomas, D. G.* Direct Observation of Exciton Motion in CdS / D. G. Thomas, J. J. Hopfield // Phys. Rev. Letters. — 1960. — Vol. 5. — P. 505.
10. *Thomas, D. G.* A Magneto-Stark Effect and Exciton Motion in CdS / D. G. Thomas, J. J. Hopfield // Phys. Rev. — Vol. 124. — P. 657.

Глава 24. ЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

В 1958 г. Лампорт, обобщая концепцию экситонов в полупроводниках, постулировал возможность существования разнообразных комплексов, состоящих из большего числа частиц с эффективными массами, в сравнении с электронно-дырочной парой. Такие комплексы могут быть двух типов: свободные, состоящие только из электронов и дырок (например, экситонная молекула или биэкситон), и локализованные, связанные с локальным центром. Здесь мы рассмотрим комплексы второго типа, так называемые экситонно-примесные комплексы (ЭПК). Простейшим комплексом второго типа является электронно-дырочная пара, привязанная к заряженному центру. Электронно-дырочную пару, связанную с положительно (отрицательно) заряженным центром, можно рассматривать как комплекс, состоящий из экситона и ионизованного донора (акцептора), который обозначается D^+X $\{\oplus - +\}$ или A^-X $\{\ominus + -\}$, соответственно. В результате добавления второго электрона (дырки) получаем комплекс, эквивалентный комплексу нейтральный донор (акцептор) плюс экситон: D^0X $\{\oplus - - +\}$ или A^0X $\{\ominus + + -\}$, соответственно.

Рассмотрим энергию связи таких комплексов. Допустим E_D — энергия диссоциации комплекса на экситон и нейтральный или ионизованный центр. Оценку энергии диссоциации комплекса можно сделать, пользуясь аналогией между ним и молекулами, которая существует в случае, если эффективные массы электрона и дырки достаточно сильно различаются. Так, в условиях $m_h \gg m_e$ ком-

Таблица 24.1

Экситонно-примесные комплексы

Комплекс, ЭПК	Обозначение	m_h/m_e	E_D	Молекулярный аналог
Экситон + + ионизованный донор	$\oplus - +$	$\gg 1$	$0{,}21E_e$ [1, 7]	H_2^+
Экситон + + ионизованный акцептор	$\ominus + -$	$1 \ll$	$0{,}21E_h$ [1, 7]	H_2^-
Экситон + + нейтральный донор	$\oplus - - +$	$\gg 1$	$0{,}33E_e$ [7]	H_2
		$1 \ll$	$E_h + E_e - E_{ex} = 0{,}055E_e$ [7]	
Экситон + + нейтральный акцептор	$\ominus + + -$	$1 \ll$	$0{,}33E_h$ [7]	Величина $0{,}055E_e$ аналогична энергии сродства к электрону иона H^- ($\oplus - -$)
		$\gg 1$	$0{,}055E_h$ [7]	Аналогично случаю $\oplus - - +$ при $m_h/m_e \ll 1$

Примечания. E_D — энергия ионизации донора; E_h — энергия ионизации акцептора; E_{ex} — энергия связи экситона (т. е. экситонный Ридберг, R), E_e — энергия ионизации электрона.

плекс D^+X $\{\oplus - +\}$ эквивалентен иону молекулы водорода H_2^+, а комплекс D^0X $\{\oplus - - +\}$ эквивалентен нейтральной молекуле водорода H_2. Аналогом отрицательно заряженного иона атома водорода H^- является комплекс $\{\oplus - -\}$. Пользуясь такой аналогией можно получить оценки энергий диссоциации различных по структуре комплексов, E_D, которые приведены в таблице 24.1. Вычисление точных значений энергий связи оказывается сложной задачей, так как в случае экситонно-примесных комплексов нельзя воспользоваться адиабатическим приближением Борна — Оппенгеймера, которое в случае молекулы водорода позволяет разделить электронные и колебательные степени свободы. Тем не менее, Хапфилд [2] и Херберт [3] установили, что экситон может связываться с нейтральным донором или акцептором при любом значении отношения эффективных масс m_e^*/m_h^*. Вычисления Хапфилда [2] показывают, что для комплексов D^0X и A^0X энергия диссоциации E_D изменяется монотонно между предельными значениями, соответствующими отношению $m_h^*/m_e^* \gg 1$ и $\ll 1$. Согласно этим расчетам также следует, что заряженный комплекс D^+X нестабилен при $m_h^*/m_e^* < 1{,}4$, а комплекс A^-X нестабилен при $m_e^*/m_h^* . < 1{,}4$. Сводка сведений о расчитанных энергиях диссоциации E_D нейтральных и заряженных экситонно-примесных комплексов содержится в таблице 24.1.

Экситонные комплексы проявляются в спектрах поглощения и люминесценции различных полупроводников в виде достаточно узких линий. Эти линии располагаются вблизи края собственного фундаментального поглощения (со стороны меньших энергий) и имеют очень малую ширину, меньшую $k_Б T$. К числу материалов, в которых наблюдались экситонно-примесные комплексы, относятся полупроводники с прямыми междузонными переходами (например, CdS [4], GaSb [5], ZnTe [6], GaAs и др.), так и полупроводники с непрямой щелью (Si [7], Ge [8], SiC [9], GaP [10] и др.). На рисунке 24.1 в качестве примера

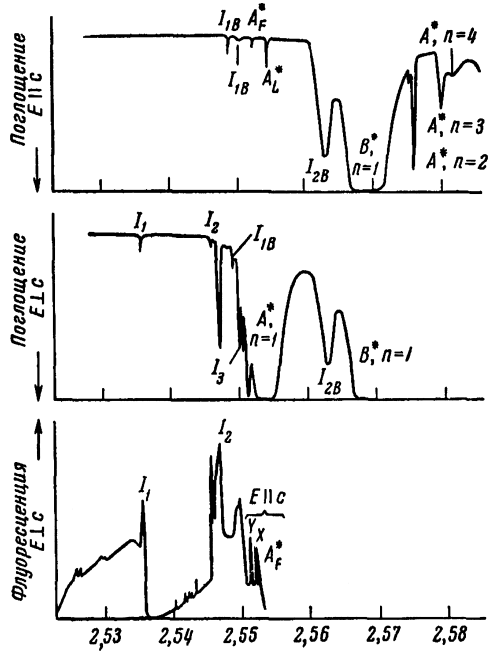

Рис. 24.1
Спектры поглощения и люминесценции свободных экситонов и экситон-примесных комплексов (ЭПК) в кристаллах CdS при 1,6 К [4]:

линии свободных экситонов Ванье — Мотта отмечены звездочками.

представлены дискретные спектры поглощения и люминесценции экситонно-примесных комплексов, наблюдаемых в кристаллах CdS. На этом же рисунке линии свободных экситонов отмечены звездочками. Линии A, связанные с верхней валентной зоной, наблюдаются только в линейной поляризации $E \perp C_6$, тогда как линии B, связанные со следующей зоной, видны в обеих поляризациях (C_6 — гексагональная ось кристалла).

Линии I_1, I_2, I_3 соответствуют комплексам, образованным примесью и экситоном (центр *1* — нейтральный акцептор, центр *2* — нейтральный донор, центр *3* — ионизованный донор), тогда как линии I_{1B}, I_{2B} соответствуют комплексам, образованным экситоном B и теми же центрами, что входят в состав комплексов I_1 и I_2. Исследования эффекта Зеемана на этих линиях надежно позволили установить, что центр *1* представляет собой нейтральный акцептор, центр *2* — нейтральный донор, а центр 3 — ионизованный донор.

Экситонно-примесные комплексы в прямозонных полупроводниках обладают очень важным свойством, предсказанным Рашба и Гургенишвили [11]. Авторы показали, что ЭПК из-за больших линейных масштабов должны обладать гигантскими силами осцилляторов. Это связано с тем, что в дипольную силу оптического перехода привносят свой вклад все атомы (или молекулы), которые расположены в большом объеме комплекса порядка a_{ex}^3. Фактор, усиливающий силу осциллятора экситонно-примесного комплекса, приближенно описывается выражением

$$\approx\left(\frac{a_{ex}^3}{\Omega}\right),$$

где a_{ex} — боровский радиус экситона; Ω — объем элементарной ячейки. Благодаря такому усиливающему фактору сила осциллятора ЭПК вырастает на несколько порядков по сравнению с силой осциллятора оптических переходов в дипольно-разрешенные экситонные состояния. Этот эффект усиления силы осциллятора, известный в литературе еще как эффект Рашбы, иллюстрирует интенсивная линия поглощения ЭПК на нейтральном доноре,

сопоставимая по интенсивности с линиями водородоподобного свободного экситона в кристаллах GaAs, при концентрациях примеси $8 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ (см. рис. 20.3).

В работе [11] предсказано также короткое радиационное время жизни ЭПК (около 0,5 нс в CdS), которое спустя несколько лет наблюдалось Генри и Нассау экспериментально [12].

Практически сразу же после публикации гипотезы Лампорта [1] экситонно-примесные комплексы впервые наблюдал Хайнс в монокристаллах кремния [7], где экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены в различных точках **K**-пространства, а сам край собственного поглощения соответствует непрямым электрон-фононным переходам. На рисунке 24.2 штриховой

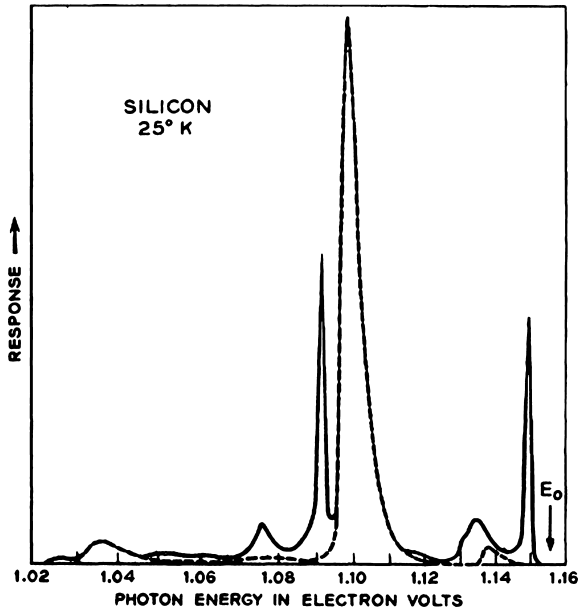

Рис. 24.2
Спектры фотолюминесценции двух образцов кремния:

пунктир — кремний высокой чистоты; сплошная кривая — кремний, легированный As с концентрацией $6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, $T = 25$ К. Широкая и самая интенсивная линия в спектре отвечает экситон-фононной люминесценции свободных экситонов с участием поперечного оптического ТО-фонона [7].

линией представлен спектр люминесценции Si высокой чистоты. Наиболее интенсивная и широкая линия в спектре соответствует люминесценции свободного экситона с эмиссией TO-фонона. Форма этой экситон-фононной линии люминесценции удовлетворительно аппроксимируется выражением: $I_L \propto E^{1/2} \cdot \exp(-E/k_{\text{Б}}T)$, где энергия E отсчитывается от «красной» границы экситон-фононного спектра. Совершенно очевидно, что контур линии экситон-фононной люминесценции соответствует Максвелл — Больцмановскому распределению частиц в условиях квазиравновесия. Этот факт неопровержимо доказывает, что данная линия отвечает излучательной рекомбинации свободных (движущихся) экситонов. Энергия основного состояния непрямого экситона равна $E_{ex}^{i} = 1{,}156$ эВ, а поперечного оптического фонона $\hbar?^{TO} = 58$ мэВ.

Две дополнительные узкие линии при 1,091 и 1,149 эВ в спектре кремния, легированного As (сплошная кривая на рис. 24.2), связаны с экситонно-примесным комплексом, состоящим из донорного примесного атома замещения (атом As) и экситона. Разность энергий этих двух линий в точности равна энергии TO-фонона. Первая линия (бесфононная) приписывается излучению упомянутого комплекса без участия фонона, а вторая — с эмиссией TO-фонона. В отличие от свободного экситона излучательная рекомбинация связанного на примеси экситона может происходить и без участия фонона, поскольку в этом случае закон сохранения квазиимпульса легко выполняется благодаря передачи импульса локальному примесному центру. Разность энергий между линией 1,091 эВ и главной линией в спектре свободного экситона равна энергии диссоциации комплекса E_D. Аналогичные комплексы наблюдались в кристаллах кремния, легированных различными акцепторами III группы и донорами V группы.

Сводка данных представлена на рисунке 24.3. Величина E_D лежит в пределах интервала $(0{,}055–0{,}33)E_i$. Этот результат убеждает, что в рассматриваемом случае наблюдаются экситонные комплексы на нейтральных донорных и акцепторных примесях замещения.

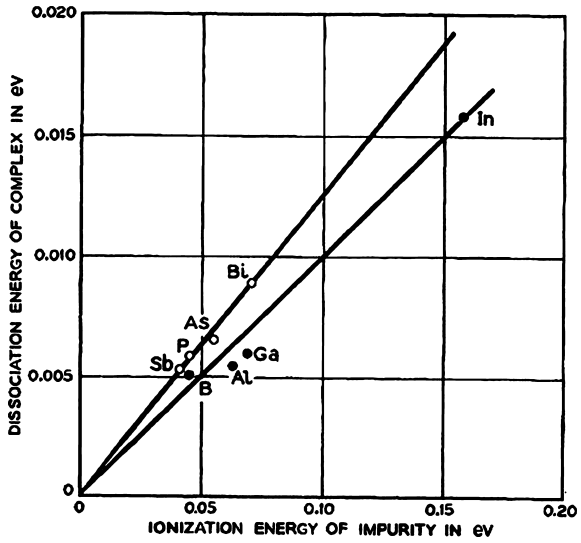

Рис. 24.3
Энергии диссоциации экситонно-примесных комплексов в функции энергий ионизации донорных (кружки) и акцепторных (черные точки) примесных центров, на которых возникают комплексы [7]

В полупроводниках с непрямой щелью радиационное время жизни экситонных комплексов велико, так как переход в основное состояние запрещен. Вместе с тем эксперимент показывает, что для экситонов, связанных на донорах и акцепторах, характерны короткие времена жизни (порядка 10^{-8} с) и низкий квантовый выход люминесценции. Этот факт является следствием безызлучательной Оже-рекомбинации. Так как в процессе участвуют три частицы, две из них могут легко рекомбинировать, отдавая кинетическую энергию порядка ширины запрещенной зоны третьей частице (так называемой частице отдачи).

Наконец, рассмотрим ситуацию, когда экситон связывается с «изоэлектронной ловушкой», или с «изовалентным центром». Примерами могут служить атомы N, замещающие атом P в GaP, или атом O, замещающий Te в ZnTe. Валентность примесного атома не отличается от валентности замещаемого им атома основного вещества,

поэтому в рассматриваемом случае дальнодействующее кулоновское поле и водородоподобные связанные состояния не возникают. Связывание в данном случае вызывает короткодействующий потенциал: например, в рассматриваемом примере примесь является сильно электроотрицательной, т. е. сильнее притягивает электроны, чем замещаемый атом матрицы. Если этот потенциал оказывается достаточно сильным, то возникает связанное состояние. Однако даже если эффект связывания и не возникает, наличие изоэлектронных примесей, играющих роль рассеивателей с короткодействующим потенциалом, очень эффективно нарушает правила отбора по квазиимпульсу, разрешая тем самым оптическое рождение и излучательный распад непрямого экситона без участия фонона. Помимо этого, вследствие отсутствия третьей частицы безызлучательная Оже-рекомбинация становится невозможной и квантовый выход люминесценции в этом случае существенно возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lampert*, *M*. Mobile and Immobile Effective-Mass-Particle Complexes in Nonmetallic Solids // Phys. Rev. Lett. —1958. — Vol. 1. — P. 450.
2. *Hopfield*, *J. J*. The quantum chemistry of bound exciton complexes // Proc. Intern. Conf. Phys. Semic. — Paris, 1964. — P. 725.
3. *Herbert*, *D. C*. Electron correlation and bound excitons in semiconductors // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1977. — Vol. 10. — P. 3327.
4. *Thomas*, *D. G*. Optical Properties of Bound Exciton Complexes in Cadmium Sulfide / D. G. Thomas, J. J. Hopfield // Phys. Rev. — Vol. 128. — P. 2135.
5. *Jonson*, *E. J*. Excitons bound to shallow imputities in GaSb / E. J. Jonson, I. Felinski, H. Y. Fan // Proc. Intern. Conf. Phys. Semic.— Exeter ; London, 1962. — P. 375.
6. *Dietz*, *R. E*. “Mirror” Absorption and Fluorescence in ZnTe / R. E. Dietz, D. G. Thomas, J. J. Hopfield // Phys. Rev. Lett. — 1962. — Vol. 8. — P. 391.
7. *Haynes*, *J. R*. Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon // Phys. Rev. Lett. — 1960. — Vol. 8. — P. 361.

8. *Benoit á la Guillaume*, *C*. Bound exciton complexes in germanium / C. Benoit á la Guillaume, O. Parodi // Proc. Inern. Conf. Phys. Semic. — Prague, 1960. — P. 426.
9. *Hamilton*, *D. R*. Photoluminescence of Nitrogen-Exciton Complexes in 6H SiC / D. R. Hamilton, W. J. Choyke, L. Patrick // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 131. — P. 127.
10. *Thomas*, D.G. Bound Excitons in GaP / D. G. Thomas, M. Gershenson, J. J. Hopfield // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 131. — P. 2397.
11. *Рашба*, *Э. И*. К теории краевого поглощения в полупроводниках / Э. И. Рашба, Г. Е. Гургенишвили // ФТТ. — 1962. — Т. 4. — С. 1029–1031.
12. *Henry*, *C. H*. Lifetimes of Bound Excitons in CdS / C. H. Henry, K. Nassau // Phys. Rev. B — 1970. — Vol. 1. — P. 1628.

Глава 25. МНОГОЭКСИТОННЫЕ ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

В 1970 г. Каминский и Покровский [1] обнаружили, что в спектрах излучательной рекомбинации Si, легированного бором, при интенсивной оптической накачке появляется серия узких линий, расположенных в шкале энергий ниже линии излучения экситонно-примесного комплекса (ЭПК) на акцепторе. При этом было установлено, что более длинноволновые линии возгораются при гораздо более сильных мощностях возбуждения. Основываясь на этом, авторы интерпретировали обнаруженный спектр как результат излучательной рекомбинации комплекса, состоящего из нейтрального примесного центра и нескольких связанных на нем экситонов. Главный результат этой работы иллюстрирует рисунок 25.1, где изображен спектр люминесценции кристаллов кремния, содержащего остаточную примесь акцепторов (атомы бора). Обнаруженная при достаточно мощной накачке серия линий α_1, α_2, α_3 связана с люминесценцией комплексов, возникающих при связывании 1, 2, 3-х экситонов с атомами бора.

Такие многоэкситонные комплексы возникают и при связывании нескольких экситонов с атомами донорной примеси. В качестве примера приведем так называемую α-серию линий на рисунке 25.2, отвечающую многоэкситонным примесным комплексам в кремнии, легированным фосфором, Si(P). Дискретная структура α-серии наблюдается как в спектральной области с испусканием TO-фононов, так и в бесфононной области спектра. Помимо

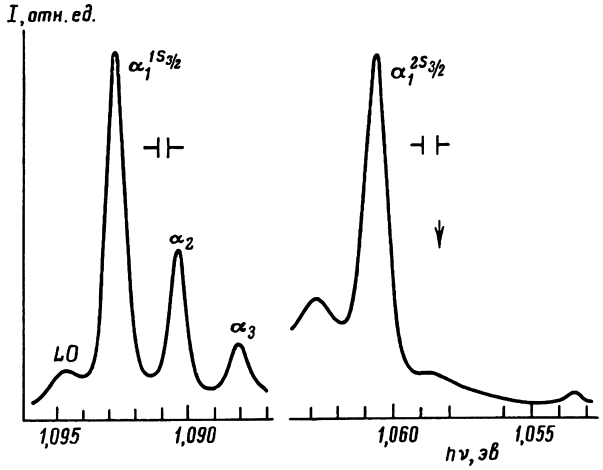

Рис. 25.1
LO- и TO-фононные компоненты спектра люминесценции многоэкситонных комплексов в Si, легированном бором с концентрацией $6 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ при 4,2 К [1]:
компоненты спектра $1S_{3/2}$ и $2S_{3/2}$ записаны в идентичных условиях.

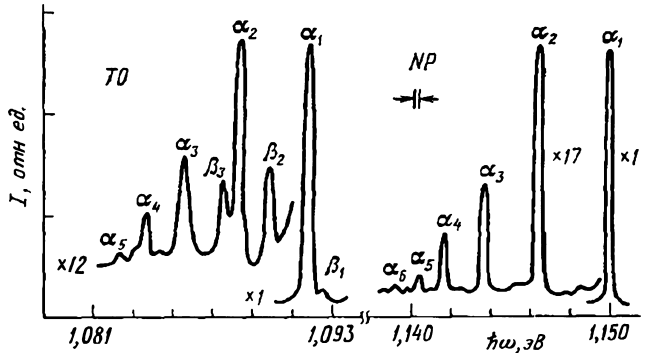

Рис. 25.2
Спектры излучения МЭПК в кремнии легированном фосфором, Si (P), в бесфононной (NP) области и с испусканием TO-фононов, $T = 4{,}2$ К [3]

главной α-серии наблюдается дополнительная дискретная структура слабых линий β-серии.

Такие многоэкситонные комплексы будем далее обозначать символом МЭПК, а состояние с определенным числом m связанных экситонов на нейтральном доноре —

НДЭ$_m$ и акцепторе — НАЭ$_m$. Авторы [1] предположили, что более длинноволновые линии обнаруженного дискретного спектра соответствуют комплексам с бóльшим числом m. Работы Покровского с соавторами, а также других исследователей, в которых были обнаружены новые серии линий, связанные с другими примесями в Si, и детально исследована зависимость интенсивности линий серии от уровня возбуждения, подтвердили высказанное в [1] предположение об их природе. В результате выполненных за последующие годы экспериментальных и теоретических работ концепция МЭПК была не только подтверждена, но и был достигнут существенный прогресс в понимании их структуры, а также значительно расширен как круг изучаемых объектов, так и число экспериментальных методик, использованных для изучения таких комплексов. В этом разделе остановимся на некоторых существенных результатах экспериментальных и теоретических исследований в этой области.

25.1. ОБОЛОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ СВЯЗАННЫХ МНОГОЭКСИТОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Причиной устойчивости связанных с примесными атомами многоэкситонных комплексов с несколькими экситонами в непрямозонных полупроводниках Si, Ge, SiC и других является высокая степень орбитального вырождения зон. Если в полупроводниках с простыми зонами в точке Γ в одном и том же орбитальном 1s-состоянии могут находиться только 2 электрона с противоположными спинами, то в Si, где электронные экстремумы расположены в точках Δ зоны Бриллюэна, в этом состоянии могут находиться 12 электронов, отличающихся либо спинами, либо блоховскими функциями. В Ge экстремумы зоны проводимости находятся в зоне Бриллюэна в точках L, и кратность вырождений основного электронного состояния равна 8. Во всех этих кристаллах валентная зона в точке экстремума Γ 4-кратно вырождена, и поэтому в одном и том же орбитальном состоянии могут находиться 4 дырки с моментами $J_x = \pm 3/2, \pm 1/2$. Роль вырождения зон, как причины устойчивости связанных многочастичных состояний, была проиллюстрирована еще в 1972 г. Вангом и Киттелем [4], которые на примере модельного многодолинного полупроводника с отношением эффективных масс электронов и дырок $m_e/m_h \to 0$ показали возможность существования таких комплексов с энергией связи порядка экситонного ридберга на каждую связанную пару. Уже в первых работах, посвященных связанным экситонам, для их описания использовалось одноэлектронное приближение, т. е. предполагалось, что электроны и дырки находятся в самосогласованном поле, симметрия которого совпадает с симметрией примесного центра [5]. При этом учитывалось долинно-орбитальное расщепление основного состояния НД и предполагалось, что оба электрона в ЭПК на НД находятся в нижнем из расщепившихся состояний Γ_1 и поэтому их спины антипараллельны. Эта модель позволила объяснить наблюдаемое зеемановское расщепление линий излучения ЭПК в GaP и Si. Подобная модель использовалась Дином и др. [6], которые исследовали расщепление линий излучения комплексов в кубических кристаллах SiC в магнитном поле. Они нашли, что для объяснения одинакового числа зеемановских компонент у линий МЭПК с разным числом e-h-nap достаточно предположить, что электроны и дырки в комплексах заполняют одночастичные состояния в соответствии с принципом Паули.

Логическое завершение эти идеи получили в работах Кирченова[7, 8], в которых было высказано предположение о том, что в комплексах на нейтральных донорах (НДЭ$_m$) два электрона заполняют нижний уровень Γ_1, а остальные $m-1$ электронов заполняют верхние уровни, отщепившиеся в результате орбитально-долинного взаимодействия. Например, в Si, где 12-кратно вырожденное основное состояние НД в результате взаимодействия с короткодействующим полем донора расщепляется на 3 терма Γ_1, Γ_3 и Γ_5, $m-1$ электронов заполняют термы Γ_3 и Γ_5, имеющие практически одну и ту же энергию. Исключение составляет только Li, для которого нижними являются

уровни Γ_3 и Γ_5. В Ge 8-кратно вырожденное основное состояния НД расщепляется на Γ_1 и Γ_5 и в комплексах с $m \geq 2$ заполняется уровень Γ_5. Величина орбитально-долинного расщепления Δ_{v0} так же как и энергия связи, зависит от числа связанных экситонов, а также от примеси, на которой происходит связывание.

Основным состоянием для дырки в ЭПК в Si, Ge, SiC является 4-кратно вырожденное остояние Γ_8. Соответственно для двух дырок основными состояниями являются антисимметризованные по спину состояния с полным моментом $J = 0$ (Γ_1) и $J = 2$. Разность энергий этих состояний называется *j-j*-расщеплением. Состояние $J = 2$ короткодействующим потенциалом примеси расщепляется на 2 терма Γ_3 и Γ_5. Для трех дырок основным состоянием является состояние Γ_8 с $J = 3/2$, а для четырех — невырожденное состояние Γ_1 с $J = 0$. Следующие дырки заполняют возбужденные состояния Γ_x, отличающиеся от основ-

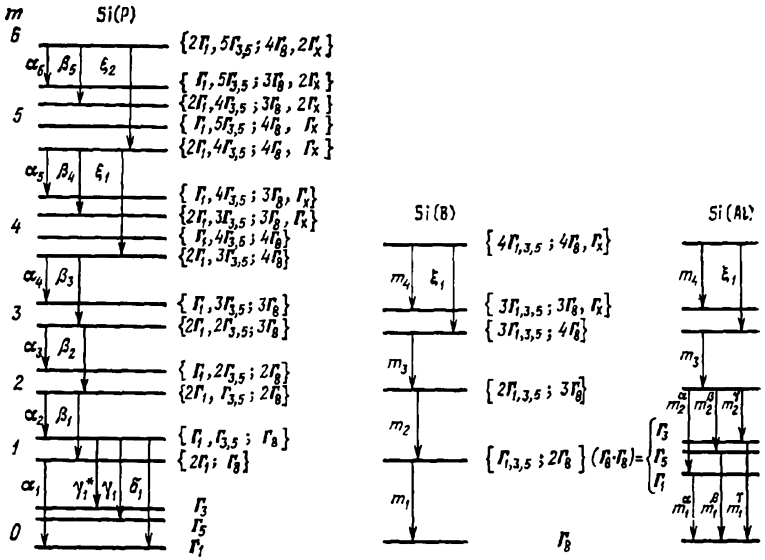

Рис. 25.3
Схема оптических переходов между энергетическими термами МЭПК на мелких нейтральных примесях замещения P, B и Al в Si:

P — нейтральный донор; *B* и Al — нейтральные акцепторы в случаях слабого и сильного *j–j*-взаимодействия. Схема составлена согласно работе [8].

ного плавной функцией. В Si ближайшим к Γ_8 является двукратно вырожденное состояние Γ_7, в которое значительный вклад дают функции валентной зоны Γ_7, отщепившейся от зоны Γ_8 в результате спин-орбитального взаимодействия.

Для экситонов, связанных на НД, *j-j*-расщепление, так же как и Γ_3–Γ_5 - расщепление терма $j = 2$, мало и обычно не проявляется в спектрах. В этом случае можно считать, что две дырки заполняют все возможные в соответствии с принципом Паули состояния, как это показано на рисунке 25.3, где приведена схема заполнения состояний НДЭ$_m$ согласно работе [7].

В соответствии с этой схемой основное состояние НДЭ$_m$ в Si можно обозначить в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} \{2\Gamma_1;\Gamma_8\} \quad &\text{при } m=1;\\ \{2\Gamma_1,(m-1)\Gamma_{3,5};m\Gamma_8\} \quad &\text{при } 2\leq m\leq 4;\\ \{2\Gamma_1,(m-1)\Gamma_{3,5};4\Gamma_8,(m-4)\Gamma_7\} \quad &\text{при } m=5,6. \end{aligned}\right\} \qquad (25.1)$$

В соответствии с оболочечной моделью (ОМ) нижнее возбужденное состояние МЭПК образуется при переходе одного электрона из оболочки Γ_1 в $\Gamma_{3,5}$. При m ≤ 4 эти состояния обозначаются как

$$\{\Gamma_1,\ m\Gamma_{3,5};\ m\Gamma_8\}. \qquad (25.2)$$

Существенное понижение энергии в состоянии Γ_1 для НД связано с большой амплитудой плавной волновой функции электрона в области притягивающего потенциала центральной ячейки. В комплексах на НА электроны наоборот выталкиваются полем иона из центральной ячейки. Поэтому для комплексов, связанных на НА в Si, расщепление между электронными состояниями Γ_1 и $\Gamma_{3,5}$ незначительно и практически не проявляется в спектрах. В этом случае в нижнем состоянии $\Gamma_{1,3,5}$ может находиться до 12 электронов. В ЭПК на наиболее мелком акцепторе — боре, *j–j*-расщепление также мало. Схема заполнения состояний МЭПК на боре также показана на рисунке 25.1. В соответствии с этой схемой основное состояние НАЭ$_m$ в Si можно обозначить как

$$\begin{array}{ll} \{m\Gamma_{1,3,5}; (m+1)\Gamma_8\} & \text{при } m \le 3; \\ \{m\Gamma_{1,3,5}; 4\Gamma_8, (m-3)\Gamma_7\} & \text{при } m = 4,5. \end{array} \qquad (25.3)$$

Для комплексов на более глубоких акцепторах — Al, Ga, In в спектрах люминесценции НАЭ$_m$ с одним и двумя связанными экситонами отчетливо наблюдается расщепление линий, вызванное расщеплением основного состояния дырок в ЭПК на 3 терма Γ_1, Γ_3, Γ_5.

Кратность вырождения термов в оболочечной модели выше, чем это следует из теории групп для кубического кристалла, в котором максимальная степень вырождения для состояний с целым спином равна 3 и с полуцелым — 4. Это обстоятельство связано с тем, что оболочечная модель не учитывает корреляции между частицами, которые должны приводить к дополнительному расщеплению термов. Тонкая структура линий излучения МЭПК в Si была обнаружена в работе [9] при использовании спектральной аппаратуры с высоким разрешением (решеточный монохроматор + интерферометр Фабри — Перо). В Ge, где эти расщепления по масштабу больше, дополнительная тонкая структура уровней ЭПК на НД была обнаружена в работе [10]. С тонкой структурой спектров МЭПК, связанной с эффектами корреляционного взаимодействия, заинтересованный читатель может подробнее познакомиться в обзорных статьях [11, 12].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каминский, А. С.* Рекомбинационное излучение конденсированной фазы неравновесных носителей заряда в кремнии / А. С. Каминский, Я. Е. Покровский // Письма ЖЭТФ. — 1970. — Т. 11. — С. 381.
2. *Каминский, А. С.* Конденсация неравновесных носителей заряда в кремнии / А. С. Каминский, Я. Е. Покровский, Н. В. Алкеев // ЖЭТФ. — 1970. — Т. 59. — С. 1937.
3. *Thewalt, L. W.* Details of the structure of bound excitons and bound multiexciton complexes in Si // Can. J. Phys. — 1977. — Vol. 55. — P. 1463–1480.
4. *Wang, S.-Y. J.* Excitonic molecules: A possible new form of chemical bonding / S.-Y. J. Wang, C. Kittel // Phys. Lett. A. — 1972. — Vol. 42. — P. 189–190.

5. *Cher1ow, J. M.* Raman Scattering and Photoluminescence in Boron-Doped and Arsenic-Doped Silicon / J. M. Cherlow, R. L. Aggarval, B. Lax // Phys. Rev. B. — 1973. — Vol. 7. — P. 4547.
6. *Dean, P. J.* Donor Exciton Satellites in Cubic Silicon Carbide: Multiple Bound Excitons Revisited / P. J. Dean, D. C. Herbert, D. Bimberg, W. J. Choyke // Phys. Rev. Lett. —1976. — Vol. 37. — P. 1635.
7. *Kirczenow, G.* A new model for bound multiexciton complexes // Sol. State Comm. — 1977. — Vol. 21. — P. 713–715.
8. *Kirczenow, G.* A shell model of bound multiexciton complexes in silicon // Can. J. Phys. — 1977. — Vol. 55. — P. 1787–1801.
9. *Parsons, R. R.* Resolved fine structure of exciton complexes bound to phosphorus impurities in silicon // Sol. State Comm. — 1977. — Vol. 22. — P. 671–673.
10. *Mayer, A. E.* Bound-exciton luminescence and absorption in phosphorus-doped germanium / A. E. Mayer, E. G. Lightow1ers // J. Phys. Ser. C: Solid State Phys. — 1979. — Vol. 12. — P. L539.
11. *Кулаковский, В. Д.* Многоэкситонные комплексы в полупроводниках // В. Д. Кулаковский, Г. Е. Пикус, В. Б. Тимофеев // Успехи физических наук. — 1981. — № 135. — С. 237–284.
12. *Тьюалт, М. Л. В.* Связанные многоэкситонно-примесные комплексы // Экситоны. — М. : Наука, 1985. — С. 284.

Глава 26. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭКСИТОНАМИ: ЭКСИТОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ И КАПЛИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Интерес к проблеме коллективных взаимодействий экситонов в полупроводниках возник в начале 1960-х гг. В то время в фокусе теоретических и экспериментальных исследований системы экситонов большой плотности оказались вопросы: экситон-экситонных соударений, стабильности экситонных молекул, бозе-эйнштейновской конденсации экситонов, а также перехода газа экситонов в металлическое состояние. Тогда не было очевидным, окажется ли конденсированное экситонное состояние диэлектрическим, подобно молекулярному водороду, или же оно приобретет свойства металла. Большое внимание к проблеме перехода экситонной системы в металлическое состояние привлекли эксперименты Аснина и Рогачева, исследовавших фотопроводимость чистого кристаллического германия при больших интенсивностях стационарного и импульсного фотовозбуждения и гелиевых температурах [1–3]. Авторы обнаружили, что при увеличении плотности экситонов от $1\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ до $3\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ (всего в 3 раза) проводимость кристаллов германия резко возрастает, увеличиваясь более чем на три порядка (!). Из этих экспериментов следовало, что даже в условиях возможно неоднородного распределения плотности при сильном фотовозбуждении в кристалле Ge возникают области с металлической проводимостью, где экситоны разрушаются. Факт разрушения экситонов устанавливался также независимо по сильному уменьшению резонансного экситонного поглощения в области прямых дипольно-разрешенных переходов Ge [1–3]. Авторы объяснили обнаруженный эффект «металлизацией» экситонов в терминах перехода «изолятор — металл». Здесь нужно вспомнить, что согласно критерию Мотта [4] переход «изолятор — металл» в экситонной системе может произойти, когда связанное электрон-дырочное состояние разрушится из-за экранирования кулоновского взаимодействия свободными носителями заряда. При $T \to 0$ это произойдет только когда волновой вектор экранирования Томаса — Ферми, $\mathbf{q}_{\mathrm{TF}}$, превысит обратный боровский радиус экситона, a_{ex}^{-1}, а именно $\mathbf{q}_{\mathrm{TF}} \geq a_{ex}^{-1}$. В случае одинаковых масс электрона и дырки (случай атома позитрония) $\mathbf{q}_{\mathrm{TF}}^2 \cong 8\mu e^2 n^{1/3}/\varepsilon$, и критерий перехода «изолятор — металл» соответствует безразмерному параметру $r_s \approx 10$ (здесь плотность $n_{ex} = 3/(4\pi r_s^3 a_{ex}^3)$, ε — диэлектрическая проницаемость, μ — приведенная эффективная масса). В случае сильно отличающихся масс электрона и дырки в экситоне ($m_e/m_h \to 0$) переход системы экситонов в металлическое состояние должен произойти при существенно больших плотностях, и сам критерий перехода соответствует $r_s \leq 2$. Однако прямых свидетельств перехода «изолятор — металл» из приведенных выше экспериментов [1–3] никак не следовало.

В заключительном докладе 9-й международной конференции по физике полупроводников Л. В. Келдыш предложил новый сценарий поведения экситонов при увеличении их плотности при низких температурах и предположил, что в экситонной системе может происходить фазовый переход «экситонный газ — электронно-дырочная жидкость» [5–6]. В соответствии с высказанной гипотезой экситоны должны вести себя при увеличении концентрации и низких температурах, как обычный газ при повышении давления. При достижении критической концентрации, зависящей от температуры, экситоны должны конденсироваться в капли жидкого состояния, в котором расстояния между частицами порядка боровского радиуса экситона. Благодаря легким и близким массам электронов и дырок в экситонах жидкая конденсированная фаза не будет молекулярной, т. е. диэлектрической, как в случае жидкого водорода, а скорее образует метал-

лическую жидкость, которая, например, возникает в условиях конденсации атомов щелочных металлов. В такой металлической жидкости электроны и дырки уже не связаны между собой жестко, и поэтому в таком состоянии носители заряда могут относительно свободно перемещаться. Эта идея Келдыша, несомненно, смелая по тем временам, оказалась реалистичной и очень плодотворной. Она нашла блестящее экспериментальное подтверждение в работах отечественных физиков уже в 1969 г. Более того, сформулированный сценарий открыл в физике неравновесных электронно-дырочных систем в полупроводниках новое направление, которое находилось в фокусе активных экспериментальных и теоретических исследований на протяжении последующих нескольких десятков лет. Методы оптической спектроскопии в экспериментальных исследованиях этой проблемы занимали одно из центральных мест. На некоторых наиболее ярких результатах в этой области исследований остановимся подробнее несколько позже.

А сейчас обратимся к вопросу стабильности экситонных молекул и экспериментам по их наблюдению. Будет показано, что в полупроводниках, в которых происходит конденсация экситонов в капли электронно-дырочной жидкости, энергия связи экситонных молекул в единицах экситонного Ридберга из-за близости масс электронов и дырок существенно меньше энергии диссоциации молекул водорода в единицах водородного ридберга. В таких условиях конденсированная экситонная фаза вряд ли может оказаться молекулярной, т. е. диэлектрической, и должна скорее иметь металлическую природу. Заметим, что экситонные молекулы в Ge и Si были обнаружены экспериментально несколько позже, чем сам факт конденсации экситонов в капли электронно-дырочной жидкости.

26.1. ЭКСИТОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Принципиальная возможность связывания в вакууме четырех легких частиц, двух электронов и двух позитронов, силами кулоновского взаимодействия в нейтральную молекулу была впервые проанализирована Хиллераасом и Оре [7] с помощью вариационных вычислений. Из расчетов следовало, что такой четырехчастичный комплекс устойчив относительно диссоциации на два атома позитрония, однако является чрезвычайно слабо связанным. Согласно расчету его энергия диссоциации Δ_M составляет всего пару процентов от величины соответствующего Ридберга, $\Delta_M \cong 0{,}02\mathrm{R_y}$ ($\mathrm{R_y}$ — Ридберг атома позитрония). Близким аналогом молекулы позитрония в полупроводниках является экситонная молекула, ЭМ (или биэкситон), — связанный комплекс их 4-х частиц с эффективными массами, содержащий два электрона и две дырки. Концепция биэкситона в физике полупроводников была введена Лампертом [9] и независимо Москаленко [10].

В отличие от обычных газов, электронно-дырочный газ в полупроводниках (электроны, дырки, экситоны, биэкситоны и т. д.) является принципиально неравновесной системой из-за процессов возбуждения и рекомбинации. В полупроводниках с прямой щелью ($E_g > 1$ эв) и дипольно-разрешенными прямыми переходами времена рекомбинации имеют наносекундный и меньший масштаб. В таких условиях процессы связывания в экситонные молекулы и их распада протекают в сильно неравновесных условиях как по отношению к фононной системе, так и между компонентами самой электронно-дырочной системы. Поэтому для экспериментального изучения свойств биэкситонов в таких кристаллах были развиты разнообразные нелинейно-оптические методы, оказавшиеся наиболее эффективными в условиях такой неравновесности. К их числу относятся двухфотонное резонансное возбуждение биэкситона, индуцированное однофотонное превращение экситона в биэкситон, а также резонансное двухфотонное неупругое рассеяние света, или гиперкомбинационное неупругое рассеяние, с участием биэкситонных состояний. Эффективность этих процессов в прямозонных полупроводниках связана с гигантской величиной нелинейной восприимчивости в условиях двухфотонного резонанса в соответствующее биэкситонное состояние. Отсюда проистекают исследования и других нелинейных

эффектов, касающихся многоволнового смешивания и бистабильности биэкситонов. Заинтересованный читатель может подробно познакомиться с такими исследованиями биэкситонов в прямозонных полупроводниках в обзорах [11–13].

Использование перечисленных методов нелинейной оптики в полупроводниках с непрямой щелью мало эффективно из-за небольшой вероятности оптических переходов. В таких полупроводниках излучательная рекомбинация носит непрямой характер и происходит с участием фононов, которые уносят бриллюэновский импульс, и поэтому отличается большими излучательными временами. В Si и Ge эти времена имеют микросекундный и больший масштаб. Поэтому в непрямозонных полупроводниках при столь больших временах рекомбинации образование и распад экситонных молекул будет протекать в квазиравновесных условиях даже при относительно невысоких плотностях экситонов и достаточно низких температурах. Благодаря этому в таких кристаллах о свойствах экситонных молекул можно многое узнать, изучая и анализируя их спектры излучательного распада. Наиболее прямым методом обнаружения и исследования свойств экситонных молекул является измерение и последующий анализ спектров люминесценции. Из-за сильных парных электронно-дырочных (e-h) корреляций в ЭМ самым вероятным процессом излучательного распада биэкситона является рекомбинация одной e-h пары с испусканием фотона и рождение экситона отдачи. В непрямых полупроводниках такой излучательный процесс сопровождается одновременным испусканием фонона, уносящего бриллюэновский квазиимпульс. Соответствующая реакция распада ЭМ записывается в виде:

$$\text{ЭМ} \rightarrow \text{фотон} + \text{фонон} + \text{экситон отдачи}. \qquad (26.1)$$

Наиболее всесторонне свойства экситонных молекул изучены по спектрам люминесценции в кристаллах Si и Ge высокой чистоты и структурного совершенства. Парциальную долю ЭМ в неравновесном электронно-дырочном газе удается существенно увеличить и тем самым создать предпочтительную ситуацию для их экспериментального обнаружения, если создать достаточно сильную одноосную деформацию кристаллов. При одноосной деформации кристаллов Si и Ge, благодаря снятию орбитального вырождения в электронной и дырочной зонах, существенно уменьшается энергия связи электронно-дырочной жидкости из-за возрастания вклада в энергию ее основного состояния кинетической энергии электронов и дырок. Об этом речь пойдет более подробно в следующем пункте. В таких условиях возрастает плотность газовой фазы и, как следствие, увеличивается парциальная доля в ней экситонных молекул n_M, поскольку $n_M/n_{ex} \sim n_{ex}$ (n_M и n_{ex} — концентрации экситонных молекул и экситонов, соответственно). Обнаруженный в спектрах люминесценции одноосно деформированных кристаллов Si⟨100⟩ и Ge⟨~100⟩ излучательный распад экситонных молекул демонстрирует рисунок 26.1. Как и следовало ожидать, линия лю-

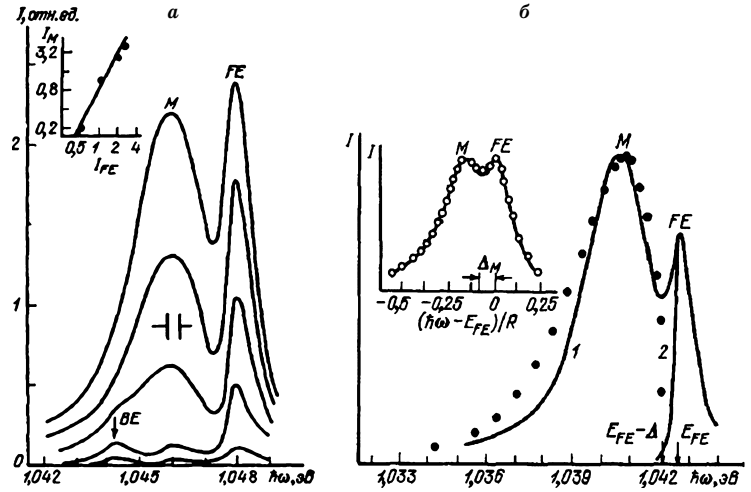

Рис. 26.1

а — спектры люминесценции одноосно сжатых кристаллов Si⟨100⟩ при возрастании возбуждения, $T = 1{,}8$ К. На вставке показана квадратичная зависимость интенсивности линии M от интенсивности линии экситона FE; *б* — сравнение экспериментального контура линии люминесценции ЭМ в Si⟨100⟩ с расчетом (черные кружки). На вставке сравниваются контура линий M в Ge и Si. Рисунок из обзора [12].

минесценции экситонных молекул вырастает с ростом оптической накачки со стороны меньших энергий относительно линии излучения свободных экситонов. Интенсивность линии люминесценции ЭМ пропорциональна квадрату интенсивности линии свободных экситонов FE, как это демонстрирует вставка к рисунку 26.1*а*.

Линия люминесценции ЭМ должна иметь конечную ширину даже при нулевой температуре из-за процессов отдачи (выражение (26.1)). Энергия, которую забирает экситон отдачи при излучательном распаде ЭМ, находится в пределах:

$$\frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M_{ex}} \le \frac{\hbar^2}{2M_{ex}a_{ex}^2} = \frac{\mu_{ex}}{M_{ex}}\mathrm{R_y}, \qquad (26.2)$$

где μ_{ex} и M_{ex} — приведенная и трансляционная эффективные массы экситона. Оценки по формуле (26.2) дают ширины линий люминесценции ЭМ в случае кристаллов Si и Ge 3 мэВ и 0,5 мэВ соответственно, что хорошо согласуется с экспериментом. Из приведенных рассуждений очевидно, что при достаточно низких температурах, $k_\mathrm{Б}T \ll \frac{\mu_{ex}}{M_{ex}}\mathrm{R_y}$, чувствительным к температуре должен быть только «фиолетовый» край линии излучения ЭМ, отражающий изменения распределения молекул по энергиям при вариации температуры,что также согласуется с экспериментом. На рисунке 26.1*б* точками показана аппроксимация экспериментального контура линии излучения биэкситона с теоретическим расчетом. Согласие теории с экспеиментом оказалось вполне приемлимое. Детали вычисления вероятности излучательного распада биэкситона можно найти в [11–13]. Наконец, на вставке к рисунку 26.1*б* показан результат сравнения формы линий ЭМ и FE в одноосно деформированных кристаллах Ge⟨~100⟩ и Si⟨100⟩, записанных при одинаковых отношениях $k_\mathrm{Б}T/\mathrm{R_y}$ и интенсивностей линий ЭМ и FE. Приведены спектры излучения ЭМ и экситонов в Ge⟨~100⟩ при $T = 1{,}5$ К $\cong 0{,}05\mathrm{R_y(Ge)}$ и в Si⟨100⟩ при $T = 7$ К $\cong 0{,}05\mathrm{R_y(Si)}$. Энергетический масштаб шкалы абсцисс на рисунке 26.1*б*

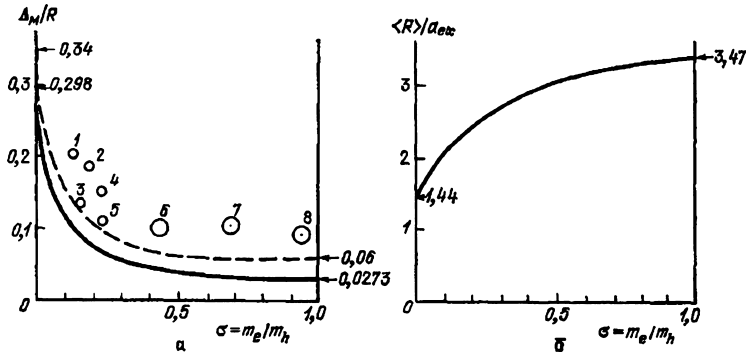

Рис. 26.2

а — зависимость энергии связи экситонной молекулы от $\sigma \equiv m_e/m_h$. Сплошная линия — расчет вариационным методом, пунктирная линия — расчет методом Монте-Карло. Кружками от 1 до 8 показаны экспериментальные данные измеренных энергий связи для кристаллов CdS, CuBr, ZnTe, CuCl, ZnSe, одноосно деформированных Ge⟨~100⟩, Ge⟨100⟩ и недеформированного Si, соответственно; *б* — расчитанная зависимость расстояния между дырками в экситонной молекуле, обезразмеренная в единицах боровского радиуса экситона, в функции $\sigma \equiv m_e/m_h$. Из обзоров [11–13].

обезразмерен в единицах соответствующих ридбергов. Существенно, что при таком сравнении не используются какие-либо подгоночные параметры. Хорошее совпадение формы спектров излучения для Si и Ge подтверждает одинаковое молекулярное происхождение линии ЭМ в этих кристаллах.

В достаточно сильном магнитном поле и низкой температуре, когда спины электронов и дырок в экситоне выстраиваются в нижних спин-расщепленных состояниях, экситоны не связывются в молекулы и соответствующая молекулам линия люминесценции в спектрах исчезает (линия M на рис. 21.1*а* и *б* в магнитном поле исчезает). Таким образом, ортомолекулярное состояние по спиновым степеням свободы является неустойчивым [12].

Теперь остановимся на результатах спектроскопических измерений энергий связи экситонных молекул в различных полупроводниках, позволяющих проследить за поведением величины Δ_M при изменении параметра $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$. Эти данные представлены на рисунке 26.2 одновременно

с результатами теоретических расчетов вариационным методом (сплошная кривая) [14], а также методом Монте-Карло с привлечением формализма функций Грина (пунктирная кривая) [15]. В теории энергия связи ЭМ расчитывается по отношению к диссоциации на два свободных экситона:

$$\Delta_M = -E_M - 2\mathrm{R_y}.$$

В эксперименте, например в Ge и Si, энергия связи экситонной молекулы определяется как интервал между красной границей спектра люминесценции свободного экситона и фиолетовой границей спектра люминесценции ЭМ (на рис. 26.1*б* этот интервал отмечен стрелками). Теоретический анализ показал, что:

1) $\Delta_M(\sigma)$ является симметричной функцией по отношению к $\sigma = 1$;

2) Δ_M монотонно уменьшается в области $0 < \sigma < 1$ и при $\sigma \to 1$ значение $\partial\Delta_M/\partial\sigma \to 0$.

На рисунке 26.2*а* кружками показаны экспериментально измеренные энергии связи ЭМ молекул в различных полупроводниках. Видно, что с ростом отношения m_e/m_h энергия связи экситонных молекул существенно уменьшается. Теоретический расчет значений $\Delta_M(\sigma)$ методом Монте-Карло [15] лучше согласуется с экспериментом. Из рисунка 26.1*а* следует, что к молекуле позитрония больше всего приближаются экситонные молекулы в Si.

Наконец, на рисунке 26.2*б* показаны результаты расчетов средних расстояний между дырками (в единицах соответствующих боровских радиусов) при вариации безразмерного параметра $\sigma \equiv \dfrac{m_e}{m_h}$. Видно, что по мере движения от предела, соответствующего молекуле водорода, к позитрониевому пределу, размер молекулы существенно возрастает, а само экситонное молекулярное состояние становится более «рыхлым» и менее устойчивым. Последующие эксперименты подтвердили такой характер поведения (см., например, обзоры [11–13]).

В заключение отметим, что в работе Ламперта [9] предполагалась также возможность существования свободных

заряженных экситонных комплексов — трионов, аналогичных водородным ионам H^{-1} и H_2^+. В объемных полупроводниках надежные наблюдения таких свободных заряженных комплексов до настоящего времени отсутствуют, возможно из-за их чрезвычайно малой устойчивости. Локализованные заряженные экситонные комплексы обнаружены впоследствии в квантовых ямах и квантовых точках, о чем пойдет речь во второй части книги.

26.2. КОНДЕНСАЦИЯ ЭКСИТОНО В КАПЛИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Первым доказательством конденсации экситонов в металлическую электрон-дырочную жидкость были эксперименты Покровского и Свистуновой, выполненные на чистых кристаллах германия [16]. В этой работе исследованы спектры люминесценции Ge при различных температурах (2,2–4,2 К) и мощностях оптического возбуждения. Было установлено, что при достижении критической концентрации экситонов, которая зависит от температуры, в спектрах пороговым образом вырастает новая широкая полоса, расположенная со стороны меньших энергий относительно линии излучения свободных экситонов с участием фононов. Основной результат иллюстрирует рисунок 26.3: при фиксированной накачке и понижении температуры всего на 0,2 К интенсивность новой полосы возрастала почти на два порядка (!). Природа обнаруженной новой полосы люминесценции связывалась с электронно-дырочной жидкостью, возникающей в результате конденсации экситонов. Ширина этой полосы и постоянство ее формы при вариации накачки указывали на сильное фермиевское вырождение электронов и дырок и постоянство концентрации носителей в жидкости. В этой же работе по ширине полосы люминесценции была оценена плотность электронно-дырочной жидкости в Ge.

В области полупроводника, которая занята каплей электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ), энергетический спектр сильно перестривается из-за эффектов кулонов-

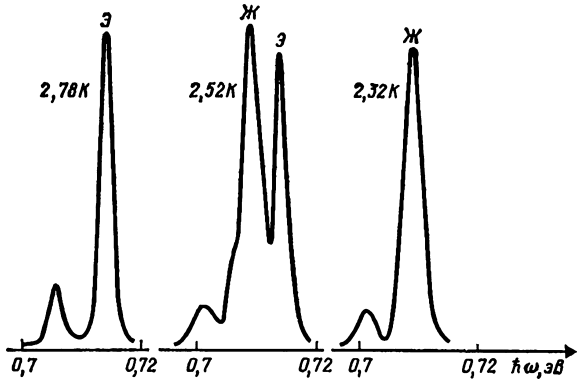

Рис. 26.3
Эволюция спектра люминесценции чистого кристалла германия при изменении температуры [16]:

Э — люминесценция свободных экситонов; Ж — люминесценция электронно-дырочной жидкости. У каждого спекра указаны температуры в градусах Кельвина.

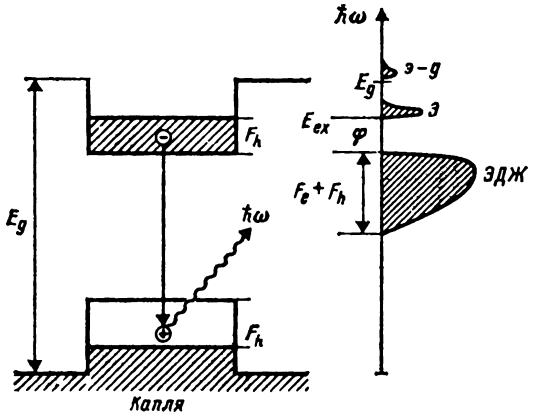

Рис. 26.4
Качественная энергетическая схема полупроводника с каплей электронно-дырочной жидкости:

слева — энергетическая схема в координатном представлении. Взаимодействие электронов и дырок перестраивает энергетический спектр и приводит к образованию потенциальной ямы, в которой удерживаются электроны и дырки в капле. Согласно обозначениям на рисунке Фермиевские энергии электронов и дырок в капле: F_e и F_h. Рекомбинация электронов и дырок в капле приводит к появлению в спектре широкой полосы люминесценции, расположенной в области энергий меньших энергии излучения свободных электронов и дырок (обозначено буквами э и д на рисунке), а также свободных экситонов — э. Такое расположение спектров изображено схематически на рисунке справа.

ского взаимодействия между носителями в жидкой фазе. Изменение энергетической щели в области, занятой каплей ЭДЖ, составляет несколько экситонных Ридбергов. Однако это изменение невелико в сравнении с исходной щелью. Поэтому эффективные массы носителей в капле остаются практически прежними. Чисто качественно такую перестройку энергетического спектра ЭДЖ иллюстрирует рисунок 26.4, где также показан сдвиг спектра люминесценции металлической капли в сторону меньших энергий относительно линии свободных экситонов. В этой связи форма спектра люминесценции электронно-дырочной жидкости и ее анализ оказываются очень информативными, позволяя определить: переномированную величину щели в ЭДЖ, плотность и энергию связи капель жидкой фазы.

Приведем пример такого анализа формы спектра ЭДЖ в Ge согласно результатам работы [17] (рис. 26.5). Все важные параметры, характеризующие электронно-дырочную жидкость и свободные экситоны, определены и перчислены в подписи к рисунку согласно работе [17].

В электронно-дырочной жидкости с помощью света можно возбуждать плазменные колебания. Это явление имеет резонансный характер, и соответствующая частота резонансных плазменных колебаний, связанных с гармоническими смещениями электронной и дырочной составляющих в жидкости, в рассматриваемом случае должна равняться:

$$\omega_0 = \left(\frac{4\pi e^2 n_0}{3\varepsilon\mu} \right)^{1/2},$$

где e — заряд электрона; n_0 — концентрация носителей в жидкости; ε — диэлектрическая проницаемость; μ — приведенная масса носителей. Вавиловым, Зайцем и Мурзиным было обнаружено резонансное плазменное поглощение каплями ЭДЖ в Ge и установлено, что это поглощение возникает, когда достигаются пороговые условия конденсации [18]. По положению максимума плазменного резонанса была определена с достаточно высокой точностью концентрация носителей ЭДЖ, $n_0 = 2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

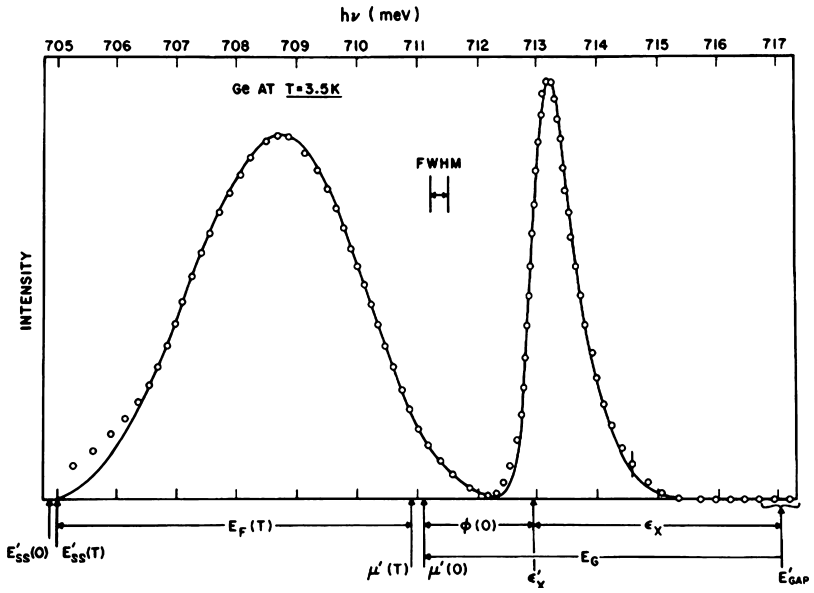

Рис. 26.5
Спектр люминесценции ЭДЖ и экситонов с участием LA-фононов в Ge при $T = 3{,}5$ К (сплошная линия) и аппроксимация формы спектра (кружки) [17]:

E'^{i}_{g} — непрямая щель в Ge; ε'_x — положение экситонного терма; $\mu'(T)$ и $\mu'(0)$ положение химпотенциалов в ЭДЖ при $T = 0$ и конечной T; $E'_{\text{ВВ}}(0)$ и $E'_{\text{ВВ}}(T)$ — перенормированная взаимодействием ширина запрещенной зоны в области капли ЭДЖ при $T = 0$ и конечной T; указаны также энергетические интервалы, соответствующие фермиевским энергиям носителей в ЭДЖ — $E_{\text{F}}(T)$, энергии связи ЭДЖ — $\varphi(0)$ и экситонному Ридбергу — ε_x. Слабый ТО-фононный сателит экситона вычтен из результирующего спектра.

Этот результат хорошо согласуется со значением электронно-дырочной плотности в жидкости, определенной по ширине спектра люминесценции.

После обнаружения самого явления конденсации экситонов в электронно-дырочную жидкость возникал естественный вопрос о стабилности конденсированной фазы и факторах, которые определяют ее энергию связи. Задача устойчивости ЭДЖ в полупровдниках восходит к проблеме многих тел и по этой причине является сложной и не решаемой абсолютно точно. Приведем здесь лишь качественные соображения о факторах, которые определяют положение минимума энергии основного состояния конденсированной фазы экситонов, считая ее металлической. Очевидно, что устойчивая металлическая электронно-дырочная жидкость возникает только тогда, когда минимум полной энергия металлического состояния в расчете на электронно-дырочную пару в равновесных условиях окажется ниже энергии основного экситонного терма. Именно такая ситуация чисто качественно проиллюстрирована на рисунке 26.6.

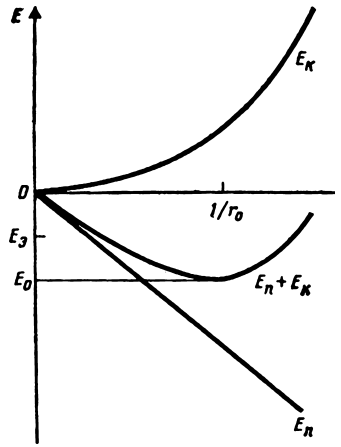

Рис. 26.6
Зависимость кинетической $E_{\text{к}}$ потенциальной $E_{\text{п}}$ и суммарной $E_{\text{к}} + E_{\text{п}}$ энергий от среднего межчастичного расстояния в вырожденной электронно-дырочной жидкости:

$E_{\text{э}}$ — энергия экситонного терма; E_0 — минимум энергии основного состояния ЭДЖ; r_0 — межчастияное расстояний в основном состоянии электронно-дырочной жидкости. При $T = 0$ К минимум энергии E_0 в точности равен химическому потенциалу в расчете на пару частиц. Рисунок иллюстрирует качественно устойчивую ситуацию ЭДЖ. Энергия связи ЭДЖ, или работа выхода $\varphi = E_{\text{э}} - E_0$. Эту энергию нужно затратить, чтобы удалить экситон из жидкости.

Попытаемся приближенно оценить положение минимума энергии основного состояния ЭДЖ при $T = 0$ в одно-долинном полупроводнике с изотропными эффективными массами носителей. Средняя кинетическая энергия электронов и дырок в идеальном Ферми-газе равна

$$\langle E_{\text{к}} \rangle = \frac{3}{5}(E^e_{\text{F}} + E^h_{\text{F}}) = \frac{3}{5}\cdot\frac{\hbar^2}{2}\cdot(3\pi^2 n_0)^{2/3}\cdot(1/m_e + 1/m_h) \cong$$
$$\cong 2\cdot\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu}\right)\cdot n^{2/3}.$$

Эта энергия дает положительный вклад в полную энергию основного состояния ЭДЖ. Для оценки порядка величины средней потенциальной энергии, которая имеет кулоновскую природу, положим $\langle V_{coul}\rangle \sim -e^2/\varepsilon r$, где r — среднее межчастичное расстояние в ЭДЖ. Полагая далее $r \sim n^{-1/3}$ для потенциальной кулоновской энергии получим

приближенно $\langle V_{coul}\rangle \cong -(e^2/\varepsilon)n^{1/3}$. Поведение средних кинетической и потенциальной энергий в равновесной вырожденной электронно-дырочной плазме при $T = 0$ при вариации плотности $n \sim 1/r^3$ чисто качественно продемонстрировано на рисунке 26.6. Складывая теперь средние кинетическую и потенциальную энергии, приходим к следующему приближенному выражению для полной средней энергии электонно-дырочной плазмы в однодолинном полупроводнике с невырожденными зонами и изотропными эффективными массами:

$$\langle \mathrm{E}_{\mathrm{tot}}(n)\rangle \cong 2\cdot\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu}\right)\cdot n^{2/3} - \frac{e^2}{\varepsilon}n^{1/3}. \qquad (26.3)$$

В рамках приближения Хартри — Фока для $\langle \mathrm{E}_{\mathrm{tot}}(n)\rangle$ получается более точное выражение. Минимизируя (26.3) можно найти положение минимума энергии ЭДЖ и ее равновесную плотность n_0. При $T = 0$ К минимум энерги в точности совпадает с химпотенциалом в расчете на пару частиц. Оказалось, что в однодолинных полупроводниках с изотропными массами минимум энергии электронно-дырочной жидкости в расчете на e-h пару располагается всегда выше экситонного терма, поэтому в таких полупроводниках конденсация экситонов в металлическую жидкость не может происходить по принципиальным причинам. Другими словами: электрон-позитронная жидкость всегда является неустойчивой (!). Это заключение следовало из более точных расчетов с учетом всех кулоновских корреляционных поправок.

Иная ситуация возникает в многодолинных непрямозонных полупроводниках с анизотропным спектром эффективных масс. В таких полупровдниках имеется несколько электронных долин υ: в кремнии $\upsilon = 6$, в германии $\upsilon = 4$. В этом случае электроны ЭДЖ «разливаются» по долинам и их вклад в кинетическую энергию уменьшается в $\upsilon^{2/3}$ раз. Помимо этого в электонных долинах эффективная масса является тензорной величиной и в выражение для средней кинетической энергии следует подставлять эффективную массу плотности состояний

$$m_e^d = \left(m_{\parallel}m_{\perp}m_{\perp}\right)^{2/3}.$$

В этом случае энергия Ферми для электронов приобретает вид

$$E_{\mathrm{F}}^e = \frac{\hbar^2}{2\upsilon^{2/3}}\cdot(3\pi^2 n_0 / m_e^d)^{2/3}.$$

Аналогичным образом можно ввести массу плотности состояний дырок в валентной зоне. Таким образом, вклад кинетической энергии в основное состояние ЭДЖ тем меньше, чем больше υ и $m_{e,h}^d$. Что же касается потенциальной энергии, то следует учесть, что частицы с сильно различающимися волновыми веторами $\mathbf{k}$ слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому

$$\langle E_{coul}(n)\rangle \sim -1/(r_s\cdot\upsilon^{1/3}),$$

где $\dfrac{1}{r_s} = \left(\dfrac{4}{3}\pi n a_{ex}^3\right)^{1/3}$.

Итак, благодаря орбитальному вырождению (многодолинности) и достаточно сильной анизотропии эффективных масс носителей в непрямозонных полупроводниках Ge и Si электронно-дырочная жидкость оказывается устойчивой, а энергия связи в металлической фазе положительной. Это заключение следовало из достаточно точных теоретических расчетов [19–23]. Так, в кристаллах Ge — $\upsilon = 4$, $m_{\parallel}/m_{\perp} = 20$ и $\varphi = 0{,}5\mathrm{R}_{\mathrm{y}}$(Ge); в кристаллах Si — $\upsilon = 6$, $m_{\parallel}/m_{\perp} = 5$ и $\varphi = 0{,}55\mathrm{R}_{\mathrm{y}}$(Si). Именно эти полупроводники с большой энергией связи электронно-дырочной жидкости и стали основными объектами исследований.

Начиная с 1970 г. несколькими теоретическими группами в Белловских лабораториях (США) [19–21, 14], в Высшей Нормальной Школе (Франция) [22], в Аргонской национальной лаборатории (США) [23, 15] выполнены расчеты энергии основного состояния и энергии связи в электронно-дырочной жидкости в Ge, Si, не деформированных и одноосно деформированных, и в некоторых других полупроводниках. Несмотря на различие в использованных подходах и методах эти расчеты дали довольно близкие результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. Следует подчеркнуть, что капли электронно-дырочной жидкости в полупроводниках оказались уникаль-

ным объектом, своего рода «экспериментальной лабораторией», где теоретики могли отрабатывать и сразу же сопоставлять с экспериментом разнообразные подходы и модели расчета кулоновских корреляций в многочастичных электронно-дырочных системах.

Многодолинная зонная структура в кубических кристаллах Ge и Si является следствием высокой симметрии. Если эту симметрию понизить с помощью одноосной направленной деформации сжатия вдоль одной из граней куба, то в случае Si две электронные долины, расположенные вдоль оси сжатия, опустятся в шкале энергий вниз относительно четырех других долин. Если деформация достаточно велика и однородна, то электроны металлической жидкости перетекут в две нижние отщепившиеся долины. Помимо этого снимется орбитальное вырождение в валентной зоне и дырки перетекут в отщепившуюся верхнюю валентную зону. Качественно это показано на рисунке 26.7. Очевидно, что в таких условиях электронно-дырочная жидкость становится менее стабильной, а ее энергия связи и плотность заметно уменьшаются. Такое явление впервые наблюдали Багаев и его коллеги [24]. Их эксперименты подтвердили факт фермиевского вырождения электронов и дырок в жидкости и продемонстрировали, что многодолинность увеличивает энергию связи и стабильность ЭДЖ. В дальнейшем методы направленных однородных и неоднородных деформаций стали широко использоваться при изучении свойств электронно-дырочной жидкости.

Область концентраций и температур, в которой происходит конденсация экситонов в капли электронно-дырочной жидкости, определяется фазовой диаграммой. Ожи-

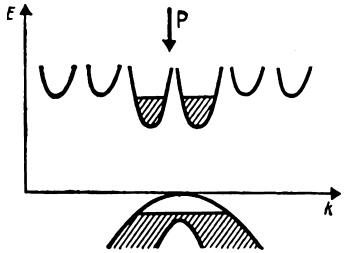

Рис. 26.7
Влияние одноосной деформации на свойства электронно-дырочных капель и схема расщепления зоны проводимости и валентной зоны при одноосном сжатии кристалла Si вдоль оси ⟨001⟩

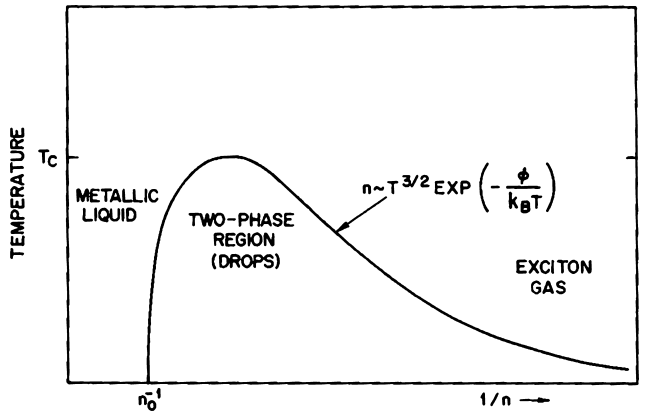

Рис. 26.8
Ожидаемая фазовая диаграмма экситонный газ — металлическая электронно-дырочная жидкость (ЭДЖ), представленная в координатах температура — обратная величина плотности $1/n$:

в формуле для насыщенных паров экситонного газа величина φ — энергия связи или работа выхода ЭДЖ; n_0 — равновесная плотность электронно-дырочных пар в металлической жидкости. Кривая на рисунке очерчивает двухфазную область, где существуют капли ЭДЖ.

даемая фазовая диаграмма в координатах $T - 1/n$ (n — плотность электронно-дырочных пар) представлена схематически на рисунке 26.8. Сплошная линия справа очерчивает границу насыщенных паров экситонного газа, так что при увеличении плотности происходит конденсация экситонов в капли электронно-дырочной жидкости подобно тому, как насыщенные пары воды конденсируются в капельки жидкости, создая в атмосфере туман. Следует также заметить, что насыщенные пары экситонного газа вдоль фазовой границы предствляют собой классический больцмановский газ, в котором в принципе не может происходить бозе-эйнштейновская конденсация экситонов. Сплошная линия на рисунке очерчивает двухфазную область, в которой сосуществуют капли жидкости и насыщенные пары экситонного газа. Наконец, с левой стороны от двухфазной границы указана область образца, которая полностью заполняется металлической жидкостью.

Фазовые диаграммы перехода экситонный газ — электронно-дырочная жидкость в дальнейшем тщательно

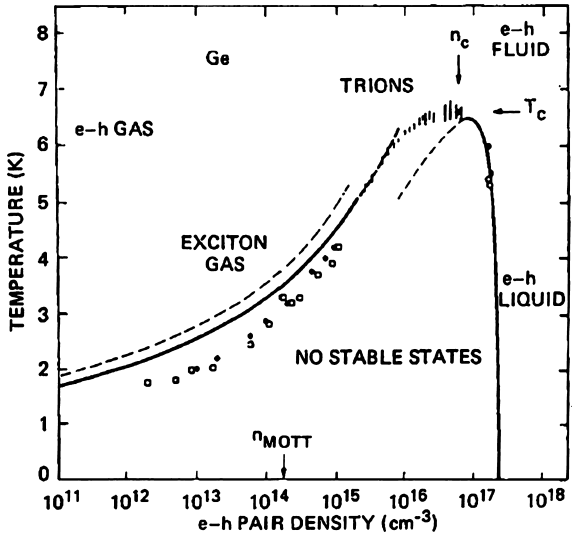

Рис. 26.9
Фазовая диаграмма экситонный газ — электронно-дырочная жидкость, измеренная экспериментально в чистых кристаллах германия [25]:

стрелками указаны области концентраций, соответствующие переходу «изолятор — металл» (n_{mott}, переход Мотта) и критической области n_c. Диаграмма представлена в координатах, плотность в $см^{-3}$ и температура T(К).

исследовались в кристаллах Ge [25] и Si [26]. На рисунках 26.9 и 26.10 показаны примеры измеренных фазовых диаграмм в недефомированных кристаллах Ge и Si.

Согласно приведенным фазовым диаграммам на рисунках 26.9 и 26.10 следует, что вблизи к критической точке экситонный газ должен быть полностью ионизованным. Выше критической точки наблюдается неравновесная электрон-дырочная плазма, у которой плотность, в отличие от капель ЭДЖ, может изменяться с помощью оптической накачки. В области низких плотностей экситонный газ, напротив, слабо ионизован и содержит небольшую парциальную долю экситонных молекул.

Очень интересным и актуальным в то время был вопрос о размерах электронно-дырочных капель. В 1970 г. было предложено два метода регистрации электронно-ды-

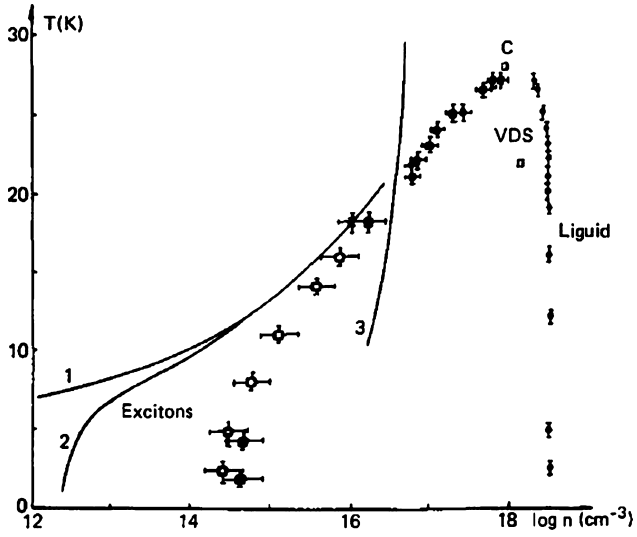

Рис. 26.10
Фазовая диаграмма экситонный газ — ЭДЖ в кристаллах кремния:

кривые *1* и *2* соответствуют фазовой границе газ-жидкость и расчитаны для случаев бесконечно большого и конечного времени жизни капель ЭДЖ, *3* — линия перехода Мотта. Символами C и VDS указаны критические точки, рассчитанные Комбеско [27] и Вашишта [28]. Из обзора В. Д. Кулаковского и В. Б. Тимофеева [26].

рочных капель и измерения их размеров. Первый метод, рассмотренный в работе [29] и в дальнейшем усовершенствованный авторами работы [30], основан на электрических измерениях импульсов тока, который возникает в замкнутой цепи при попадании капли ЭДЖ в точечный контакт или же в область p-n перехода. При попадании в такие области капли разрушаются и регистрируемые импульсы тока позволяют измерить полный заряд носителей в отдельной капле. Оказалось, что в кристаллах Ge полное число электронов и дырок в одиночной капле находится в пределах 10^6–10^8. При концентрации носителей в Ge в капле $n_0 = 2 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ этому соответствуют размеры капель $\sim$(1–10) мкм. Во втором методе, который предложен и впервые реализован в работе [31], используется упругое (релеевское) рассеяние света каплями элек-

тронно-дырочной жидкости. Рассеяние света связано с тем, что капли создают в кристалле оптическую неоднородность, хотя и очень малую. Показатель преломления капли отличается от показателя преломления основного вещества кристалла всего лишь на сотые доли процента. Тем не менее на этих капельных неоднородностях свет рассеивается и это рассеяние удается зарегистрировать. Эффективность рассеяния можно усилить, если длина монохроматической световой волны близка к размерам капель. По измеренной индикатриссе рассеяния и ее угловой апертуре определялся размер капель. В дальнейшем выяснилось, что дисперсия размеров капель при фиксированных накачке и температуре не велика, благодаря этому возрастала точность измерения их размера в методе упругого рассеяния света.

Метод упругого рассеяния света каплями ЭДЖ был в дальнейшем существенно усовершенствован Сибельдиным с коллегами и успешно использован для исследований пространственного распределения капель [33]. Этот усовершенствованный метот оказался весьма эффективным при исследованиях взаимодействия капель с неравновесными («горячими») фононами. Благодаря сильному фермиевскому вырождению при достаточно низких температурах капли ЭДЖ движутся в кристалле практически без трения. Было также установлено, что капли легко увлекаются фононами и могут разгоняться до звуковых скоростей, а также перемещаться на значительные расстояния в неоднородных деформационных полях. Эти, а также другие перечисленные выше вопросы подробно рассмотрены и проанализированы в обзоре [34].

В течение длительного времени не удавалось возбуждать капли ЭДЖ размером более 10 мкм. Так, в условиях острой лазерной фокусировки наблюдался эффект «разбегания» капель из области фотовозбуждения, из-за увлечения «горячими» фононами, которые рождаются в месте накачки. Однако размеры капель при этом заметно не возрастали. Поэтому первоначально казалось, что возбуждать капли больших размеров — задача безнадежная. Вместе с тем возбуждение капель большого размера открывало бы новые возможности исследования их свойств, в частности безконтактными радиочастотными резонансными методами. Успех в решении этой задачи был достигнут К. Джеффрисом с сотрудниками в университете Беркли (США) и, в какой-то мере, неожиданно при изучении размерных магнито-резонансных явлений (размерных альфеновских резонансов в нейтральной электронно-дырочной плазме) в каплях ЭДЖ [36]. При работе с образцом Ge, вырезанном в форме 10 мм шайбы, закрепленной в круговой оправе с помошью винта из фторопласта, который точечно (так называемый контакт Герца) поджимал образец к оправе, авторы к своему удивлению обнаружили размерный альфеновский резонанс, который отвечал диаметру капли ЭДЖ ~ 1 мм (!). Прямое наблюдение изображения образца в этих же экспериментальных условиях, а также самой области люминесценции с помощью светочувствительной видиконовой телекамеры, работающей в инфракрасном диапазоне на длинах волн ~ 1,5 мкм, дало возможность непосредственно «увидеть» гигантскую каплю размером до 1 мм (точнее регистрировалась люминесценция из всего объема капли). Рисунок 26.11 воспроизводит картину наблюдения гиганскої капли ЭДЖ в этом эксперименте. Точечная деформация диска Ge создавалась с помощью заостренного плунжера из фторопла-

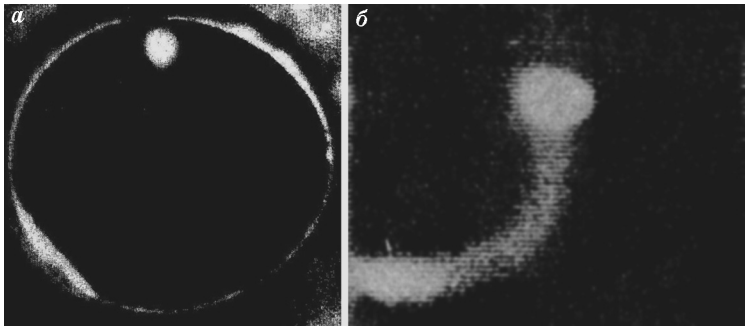

Рис. 26.11

а — фотография гигантской электронно-дырочной капли в неоднородно деформированных кристаллах Ge. ; *б* — экситонная люминесценция ультрачистого кристалла Si размером 1,5×1,5×4 мм^3 (согласно) [36].

ста вблизи верхнего края диска (не виден на рисунке). Светлое кольцо по краю германиевого диска связано с рассеянным светом люминесценции. Центр деформационной потенциальной ямы возникал на расстоянии ~ 1 мм от верхнего края диска внутри образца. Носители возбуждались лазером вдали от центра деформационной потенциальной ямы. Фотовозбужденные электроны и дырки связывались в экситоны, которые затем дрейфовали в потенциальную яму, благодаря силам деформационного происхождения, где и происходила их конденсация в электронно-дырочную жидкость. Яркое светящееся круглое пятно в верхней части диска соответствует люминесценции гигантской одиночной электронно-дырочной капли размером около 0,5 мм. Размером капли можно было управлять с помощью оптической накачки. Рисунок 26.11*б* иллюстрирует аналогичные эксперименты с ультрачистыми кристаллами Si. На нем видна искривленная светящаяся «дорожка», соответствующая пути дрейфа экситонов в центр деформационной потенциальной ямы, создаваемой точечным плунжером, где происходит конденсация экситонов.

Чтобы понять причину успеха этих экспериментов полезно обратиться к книге нашего соотечественника, известного специалиста в области механики и сопротивления материалов С. П. Тимошенко [37]. В книге рассмотрена задача о распределении поля упругих напряжений в кристаллическом материале произвольной формы. В условиях, когда на образец производит давление плунжер с точечным касанием поверхности (контакт Герца [36]), максимальная деформация возникает внутри самого образца, вдали от места касания плунжера, где и образуется деформационная потенциальная яма. К ее центру дрейфуют фотовозбужденные вдали от ямы экситоны и конденсацируются в одиночную большую каплю. Размер гигантской капли регулируется оптической накачкой. Между гигантской и обычной каплями, конечно же, имеются существенные различия. Устойчивость и сферическая форма обычной капли малых размеров в однородном образце определяется силами поверхностного натяжения.

Гигантская капля удерживается исключительно силами деформационного происходения, т. е. стенками деформационной потенциальной ямы. В большой капле в Ge плотность составляет $6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, т. е. почти в четверо меньше, чем в обычной капле. Из-за возросших межчастичных расстояний время жизни (рекомбинации) большой капли сильно увеличивается и приближается к мсек, тогда как у обычной капли время жизни составляет 40 мкс. Большие капли в деформационных потенциальных ямах стали в дальнейшем удобным объектом исследований транспортных свойств и магнито-резонансных размерных явлений в электронно-дырочных системах большой плотности, а также изучения их поведения в магнитном поле.

В настоящее время открыта новая страница исследований экситонов большой плотности в низкоразмерных полупроводниковых объектах: квантовых ямах, квантовых нитях и других квантовых гибридных системах. Без сомнения в этой области возникнут новые результаты и неожиданные сюрпризы, возможно интересные для практических приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аснин, В. М.* Переход Мотта в системе экситонов в германии / В. М. Аснин, А. А. Рогачев // Письма в ЖЭТФ. — 1968. — № 7. — С. 464.
2. *Рогачев, А. А.* Новые исследования экситонов в германии // Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников. — Л. : Наука, 1968. — С. 407.
3. *Аснин, В. М.* Переход диэлектрик — металл в системе экситонов в германии / В. М. Аснин, А. А. Рогачев // Письма в ЖЭТФ. — 1971. — № 14. — С. 494.
4. *Mott, N. F.* Metal-Insulator Transitions. — London : Taylor& Fransis, 1974.
5. *Келдыш, Л. В.* Заключительное слово // Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников. — Л. : Наука, 1968. — С. 1384.
6. *Келдыш, Л. В.* Введение.Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках // Электронно-дырочные капли в полупроводниках. — М. : Наука, 1988. — С. 7–25.
7. *Hylleraas, E. A.* Binding Energy of the Positronium Molecule / E. A. Hylleraas, A. Ore // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — P. 493.

8. *Ore*, *A*. Structure of the Quadrielectron // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — P. 913.
9. *Lampert*, *M*. *A*. Mobile and Immobile Effective-Mass-Particle Complexes in Nonmetallic Solids // Phys. Rev. Lett. — 1958. — Vol. 1. — P. 450.
10. *Москаленко*, *С*. *А*. К теории экситона Мотта в щелочно-галоидных кристаллах // Опт. и спектр. — 1958. — 5, № 2. — С. 147–155.
11. *Grun*, *J*. *B*. Biexcitons in CuCl and relative systems / J. B. Grun, B. Honerlage, B. Levy // Excitons. — Amsterdam :North-Holland, 1982. — P. 459.
12. *Timofeev*, *V*. *B*. Free many particle electron-hole complexes in an indirect gap semiconductors // Excitons. — Amsterdam :North-Holland, 1982. — P. 349.
13. *Кулаковский*, *В*. *Д*. Экситонные молекулы в полупроводниках / В. Д. Кулаковский, В. Г. Лысенко, В. Б. Тимофеев // Усп. физ.наук. — 1985. — № 147. — С. 3–47.
14. *Brinkman*, *W*. *F*. The Excitonic Molecule / W. F. Brinkman, T. M. Rice, B. Bell // Phys. Rev. B. — Vol. 8. — P. 1570.
15. *Vashishta*, *P*. Thermodynamics of the Electron-Hole Liquid in Ge, Si, and GaAs / P. Vashishta, S. G. Das, K. S. Singwi // Phys. Rev. Lett. — 1974. — Vol. 33. — P. 911.
16. *Покровский*, *Я*. *Е*. Возникновение конденсированной фазы неравновесных носителей заряда в германии / Я. Е. Покровский, К. И. Свистунова // Письма в ЖЭТФ. — 1969. — № 9. — С. 435.
17. *Thomas*, *G*. *A*. Collision broadening in the exciton gas outside the electron-hole droplets in Ge / G. A. Thomas et al. // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13. — P. 1692.
18. *Вавилов*, *В*. *С*. Резонансное поглощение, рассеяние и излучение электронно-дырочных капель вгермании в области их плазменной частоты / В. С. Вавилов, В. А. Заяц, В. Н. Мурзин // Письма в ЖЭТФ. — 1969. — Т. 10. — В. 7. — С. 304–308.
19. *Rice*, *T*. *M*. The Electron-Hole Liquid in Semiconductors: Theoretical Aspects // Solid State Physics. — 1978. — Vol. 32. — P. 1–86.
20. *Brinkman*, *W*. *F*. Metallic State of the Electron-Hole Liquid, Particularly in Germanium / W. F. Brinkman et al. // Phys. Rev. Lett. — 1972. — Vol. 28. — P. 961.
21. *Brinkman*, *W*. *F*. Electron-Hole Liquids in Semiconductors / W. F. Brinkman, T. M. Rice // Phys. Rev. B. — 1973. — Vol. 7. — P. 1508.
22. *Comdescot*, *M*. Condensation of excitons in germanium and silicon / M. Comdescot, P. Nozieres // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1972. — Vol. 5. — P. 2369.
23. *Vashishta*, *P*. Electron-hole liquid in many-band systems. I. Ge and Si under large uniaxial strain / P. Vashishta, P. Bhattacharyya, K. S. Singwi // Phys. Rev. B. — 1974. — Vol. 10. — P. 5108.

24. *Багаев*, *В*. *С*. Движение электронно-дырочных капель в германии / В. С. Багаев, Т. И. Галкина, О. В. Гоголин, Л. В. Келдыш // Письма в ЖЭТФ. — 1969. — Т. 10. — С. 195.
25. *Thomas*, *G*. Mott distortion of the electron-hole fluid phase diagram / G. Thomas, J. B. Mock, M. Capizzi // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 18. — P. 4250.
26. *Кулаковский*, *В*. *Д*. Термодинамика электронно-дырочной жидкости в полупроводниках / В. Д. Кулаковский, В. Б. Тимофеев // Электронно-дырочные капли в полупроводниках. — М. : Наука, 1988. — с. 86.
27. *Combescot*, *M*. Estimation of the Critical Temperature of Electron-Hole Droplets in Ge and Si // Phys. Rev. Lett. — 1974. — Vol. **32**. — P. 15.
28. *Lee*, *M*. *A*. Ground State of Excitonic Molecules by the Green's-Function Monte Carlo Method / M. A. Lee, P. Vashishta, R. K. Kalia // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Vol. 51. — P. 2422.
29. *Аснин*, *В*. *М*. Гигантские флуктуации фототока в германии / В. М. Аснин, А. А. Рогачев, Н. И. Саблина // Письма в ЖЭТФ. — 1970. — Т. 11. — С. 162.
30. *Hvam*, *J*. *M*. Size distribution of electron-hole drops in Ge / J. M. Hvam, O. Christensen // Solid State Commun. — 1974. — Vol. 15. — P. 929–932.
31. *Покровский*, *Я*. *Е*. Рассеяние света каплями конденсированной фазы неравновесных носителей заряда в германии / Я. Е. Покровский, К. И. Свистунова // Письма в ЖЭТФ. — 1971. — Т. 13. — С. 297.
32. *Покровский*, *Я*. *Е*. Роль непрямых оптических переходов при поглощении света дырками в германии / Я. Е. Покровский, К. И. Свистунова // Физ. тверд. тела. — 1972. — №. 13. — С. 2788.
33. *Сибельдин*, *Н*. *Н*. Исследование конденсации экситонов в германии методом рассеяния света / Н. Н. Сибельдин [и др.] // Физ. тверд. тела. — 1973. — № 15. — С. 177.
34. *Багаев*, *В*. *С*. Взаимодействие электронно-дырочных капель с деформационным полем, ультразвуком и неравновесными фононами / В. С. Багаев, Т. И. Галкина, Н. Н. Сибельдин // Электронно-дырочные капли в полупроводниках. — М. : Наука, 1988. — С. 207.
35. *Wolfe*, *J*. *P*. Photograph of an Electron-Hole Drop in Germanium / J. P. Wolfe et al // Phys. Rev. Lett. — 1975. —Vol. 34. — P. 1292.
36. *Вольф*, *Дж*. *П*. Экситоны и электронно-дырочная жидкость, ограниченные напряжением // Дж. П. Вольф, К. Д. Джеффрис // Электронно-дырочные капли в полупроводниках. — М. : Наука, 1988. — С. 317.
37. *Timoshenko*, *S*. *P*. Theory of elasticity / S. P. Timoshenko, J. N. Goodier. — 2nd editon. — N. Y. : McGraw Hill, 1951.

Пустая страница

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР:

квантовые точки, квантовые ямы, сверхрешетки, экситонные поляритоны

Глава 1. РАЗМЕРНОЕ КВАНТОВАНИЕ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

В этом разделе напомним, каким образом пространственные ограничения (конфайнмент) свободного движения электронов и дырок проявляют себя в плотности одночастичных состояний и в комбинированной плотности состояний, а следовательно, в оптических спектрах. Плотность состояний в шкале энергий, $g^{\mathrm{D}}(E)$ (индекс D — размерность системы), связана с плотностью состояний в пространстве волновых векторов, $g^{\mathrm{D}}(\mathbf{k}) = \dfrac{2}{(2\pi)^{\mathrm{D}}}$ (коэффициент 2 проистекает от двух возможных проекций спина электрона или дырки), следующим образом:

$$g^{\mathrm{D}}(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^{\mathrm{D}}}\left(\frac{d\mathbf{k}}{dE}\right)dE. \qquad (1.1)$$

При известном законе дисперсии $E(\mathbf{k})$ и размерности изучаемой системы плотность состояний легко рассчитать. Ограничимся здесь рассмотрением комбинированной плотности состояний в области экстремумов в центре бриллюэновской зоны; будем рассматривать гетероструктуры 1-го рода и примем в рамках приближения эффективной массы квадратичный закон дисперсии для электронной (дырочной) зон.

Очень удобно начать рассмотрение со случая идеализированного кубического кристаллического образца, ограниченного бесконечно высокими потенциальными барьерами. Итак, вначале рассмотрим куб с линейными размерами L_x, L_y, L_z, сопоставимыми с длинами, проявляющими себя в динамике частиц в полупроводнике, а именно: с дебройлевской длиной волны или с боровским радиусом ($L_i \cong h/p$, $L_i \cong \varepsilon \cdot \hbar^2/me^2$, соответственно i — координата x, y, z; $\hbar$ — постоянная Планка; ε — диэлектрическая проницаемость), а также примем высоту барьеров куба неограниченно высокой. Такой идеализированный образец, по существу, является «квантовым ящиком» (или «квантовой точкой»), поскольку квантовые явления и, в частности, размерное квантование обнаруживают себя во всех трех измерениях. Иначе говоря, такой объект обладает нульмерной размерностью, D = 0. В реальных системах на основе полупроводниковых гетероструктур размеры квантовых точек составляют от единиц до нескольких десятков нанометров. Эти размеры, тем не менее, намного превышают постоянные кристаллических решеток. Это дает основание, во-первых, пользоваться при рассмотрении приближением эффективной массы и, во-вторых, считать, что сами величины эффективных масс носителей мало отличаются от масс электронов и дырок в массивных 3-х мерных образцах. Вначале будем пренебрегать электронно-дырочным взаимодействием и интересоваться только пространственными координатами электронов и дырок. В рамках такого одночастичного приближения волновые функции электронов и дырок можно записать в следующем мультипликативном виде:

$$\Psi^{e,h}_{n_x,n_y,n_z} = \psi^{e,h}_{n_x}(x)\cdot\psi^{e,h}_{n_y}(y)\cdot\psi^{e,h}_{n_z}(z), \qquad (1.2)$$

где

$$\psi^{e,h}_{n_i}(i) = \left(\frac{2}{L_i}\right)^{1/2}\sin(k_i\cdot i),\ \ (i = x, y, z).$$

Волновые числа дискретны в соответствии с выражением

$$\mathbf{k}_i = \frac{\pi n_i}{L_i},$$

где n_i — соответствующие числа, характеризующие номер квантового состояния. Волновые функции образуют

полный ортонормированный набор состояний с дискретным энергетическим спектром:

$$E^{e,h}_{n_x,n_y,n_z} = E_g + E^{e,h}_{n_x} + E^{e,h}_{n_y} + E^{e,h}_{n_z}, \qquad (1.3)$$

где E_g — энергетическая щель полупроводника, энергии размерного квантования $E^{e,h}_{n_i} = \left(\frac{\hbar\pi n_i}{L_i}\right)^2 /(2m_{e,h})$, m_e и m_h — эффективные массы электрона и дырки, которые в принципе могут быть тензорными величинами, $n_i = 1, 2, 3\ldots$ — целые числа . Для упрощения выражений будем считать эффективные массы изотропными и введем приведенную массу μ, иногда называемую оптической массой, $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ (именно оптическая масса фигурирует в комбинированной плотности состояний при расчетах межзонных оптических переходов). Вследствие ортогональности волновых функций оптические переходы между валентной и электронной зонами размерного квантовангия таковы, что электронные и дырочные квантовые числа должны быть одинаковы, иными словами разрешены оптические переходы, когда $(n_i)^e = (n_i)^h$, $(\Delta n_i^{e,h} = 0)$. Только в этом случае достигается наибольшее перекрытие огибающих волновых функций электронов и дырок.

Видно, что в случае квантовой точки (3-х мерный случай квантового конфайнмента, D = 0) собственный энергетический спектр оказывается полностью дискретным. В этом случае комбинированная плотность состояний имеет дельта функционный вид:

$$g^{0D}_{e,h}(E) = 2\sum_{n_x n_y n_z} \delta\left(E - E_g - E^e{}_{n_x,n_y n_z} - E^h_{n_x n_y n_z}\right). \qquad (1.4)$$

В формуле (1.4) фактор 2 связан со спиновым вырождением.

К квазиодномерному случаю (случаю «квантовой нити» или «квантовой проволоки») можно прийти, если один из размеров, например, длину куба L_y устремить к бесконечности ($L_y \to \infty$). В этом случае волновые числа $\mathbf{k}_y$ и энергия размерного квантования в этом направлении становятся континуальными,

$$E^{e,h}_{n_y} \to \hbar^2 k_y^2 / 2m_{e,h}.$$

Результирующая комбинированная плотность состояний в одномерном случае равна:

$$g^{1D}(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^{1/2} \sum_{n_x n_y} \left(E - E_g - E^e_{n_x n_y} - E^h_{n_x n_y}\right)^{-1/2}. \qquad (1.5)$$

$g^{1D}(E)$ демонстрирует сингулярное поведение (сингулярность Ван Хова) вблизи порога одномерного спектра.

К квазидвумерному случаю (случаю «квантовой ямы») приходим, если одновременно два размера куба, L_x и L_y, устремить к бесконечности ($L_x, L_y \to \infty$). В результате комбинированная плотность состояний в двумерном случае оказывается равной:

$$g^{2D}(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\sum_{n_z} \theta\left(E - E_g - E^e_{n_z} - E^h_{n_z}\right), \qquad (1.6)$$

где $\theta(E)$ — хорошо известная функция Хэвисайда ($\theta = 0$ для $E < 0$ и $\theta = 1$ для $E > 0$).

Наконец, в трехмерном случае все три размера L_x, L_y и L_z устремляются к бесконечности. Результирующая ком-

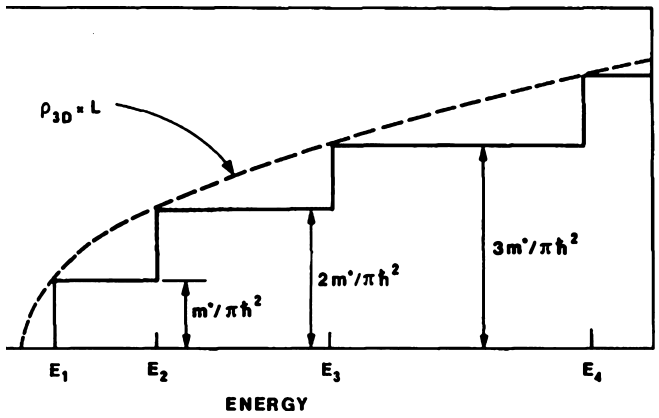

Рис. 1.1
Сравнение 3D и 2D одночастичных плотностей состояний (вертикальная ось) в функции энергии E

бинированная плотность состояний в 3D случае имеет следующий аналитический вид:

$$g^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_{e,h}}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E - E_g)^{1/2}. \qquad (1.7)$$

Эволюция комбинированной плотности от 0D к 3D случаю совершенно очевидна. Действительно, дискретные линии спектра 0D системы становятся все менее и менее «упакованными», если хотя бы один из размеров образца начнет увеличиваться. Когда размеры образца даже в одном из измерений становятся бесконечно большими, соответствующие состояния размерного квантования образуют континуум. В качестве иллюстрации на рисунке 1.1 приведена качественная картина спектров с 2D и 3D плотностями состояний. В приведенном частном примере в области порога каждого перехода одночастичная плотность состояний 2D равна плотности состояний 3D.

Глава 2. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

2.1.1. ОСТРОВКОВЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

В этом разделе остановимся кратко на вопросах, касающихся выращивания квантовых точек в полупроводниковых гетероструктурах. Такие объекты наиболее широко используются для фундаментально научных и прикладных исследований и уже нашли разнообразные приложения в технике: оптоэлектронике, информатике, технике коммуникаций и других областях. На рисунке 2.1 схематически изображена одиночная квантовая точка в кристаллической полупроводниковой матрице, а также приведена качественная картина уровней размерного квантования в зонах проводимости и валентной зоне квантовой точки.

Наиболее качественный и достаточно хорошо управляемый рост квантовых точек с заданной формой, размерами, конфигурацией расположения и поверхностной

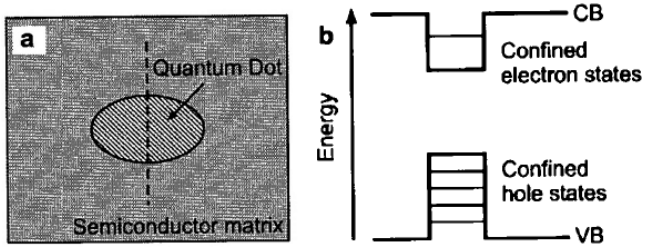

Рис. 2.1

a — схематическое изображение квантовой точки в кристаллической матрице; *b* — качественная картина уровней размерного квантования в зонах проводимости (*CB*) и валентной зоне (*VB*) квантовой точки. Шкала энергий в относительных единицах вертикальна.

плотностью достигается в условиях эпитаксиального наращивания слоев в полупроводниковых гетероструктурах. Эпитаксиальный рост происходит, когда монокристаллический материал A (напрмер InAs) при определенных условиях наращивается на чистой поверхности монокристалла B (например GaAs), который выполняет роль подложки (substrate). Когда материалы A и B различны, процесс роста называется гетероэпитаксиальным, в отличие от гомоэпитаксиального послойного роста однотипного кристаллического материала. Остановимся здесь на распространенном случае, когда роль подложки играет монокристалл GaAs с кристаллографической ориентацией плоскости роста (001). Эпитаксиальный слой наращивается испарением соответствующего материала из тепловых (кнудсеновских) ячеек с помощью техники молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE [1]) или посредством осаждения на подложку молекулярного газа методом металл-органической газофазной эпитаксии (MOVPE [2]). При температурах подложки, которые необходимы для эпитаксиального роста (в случае GaAs тамперatуры составляют 500°C и выше), абсорбированные атомы (*adatoms*), например In и As, диффундируя по поверхности, помимо испарения с поверхности могут объединяться и образовывать двумерные островки (агрегаты). Эти процессы происходят с определенной вероятностью в единицу времени ν, зависящую от энергии активации E_a: $\nu \approx (1 - E_a/k_B T_s)$, T_s — температура подложки. При термодинамическом равновесии процессы осаждения и испарения происходят с одинаковой скоростью, в соответствии с принципом детального равновесия. Поэтому для эпитаксиального роста поверхностные процессы конденсации (поглощения) и испарения (десорбции) должны быть разбалансированы. Таким образом, кристаллический эпитаксиальный рост должен быть неравновесным процессом.

Согласно классификации Бауэра [3], различают три вида гетероэпитаксиального роста кристаллических слоев: послойный рост или тип роста Франка — Ван дер Мерве (Frank — van der Merwe, FM), островковый рост или тип роста Вольмера — Вебера (Volmer — Weber, VW), наконец, послойный плюс островковый тип роста или метод Странского — Крастанова (Stranski — Krastanow, SK). Эти три типа эпитаксиального роста качественно проиллюстрированы на рисунке 2.2.

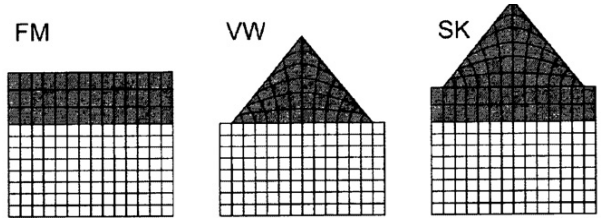

Рис. 2.2
Схематическое изображение трех видов гетероэпитаксиального роста материала A на подложке B:

FM — послойная эпитаксия или метод Франка — ван дер Мерве; VW — островковый эпитаксиальный рост или метод Вольмера — Вебера; SK — послойно-островковый метод Странского — Крастанова. Предполагается, что постоянная решетки материала A больше, чем постоянная решетки материала подложки B.

Простое отличие между FM и VW типами роста нетрудно найти на основании сравнения поверхностного и межслоевого напряжения. При этом предполагается, что в MBE-методе эпитаксиальный рост происходит в вакууме. В случае FM типа взаимодействие между атомами вещества A в слое слабее, чем с атомами B подложки: $\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{IF}$, где γ_A и γ_B поверхностные напряжения слой-вакуум и подложка-вакуум, соответственно. В случае VW типа роста работает противоположное неравенство: $\gamma_B < \gamma_A + \gamma_{IF}$.

В случае реализации метода Странского — Крастанова, который наиболее широко используется для эпитаксиального роста квантовых точек, важно иметь достаточно большое рассогласование решеток подложки и наращиваемой пленки. В случае InAs на поверхности GaAs(001) решеточное рассогласование составляет 7%. Столь сильное рассогласование сопровождается появлением большой энергии напряжений. Эта энергия может в принципе привести к появлению дислокаций с глубокими безызлучательными центрами. Эту проблему удается устранить в условиях зарождения трехмерных островков (рассматривается случай InAs) на поверхности плоской пленки,

выполняющей роль смачивающего слоя (wetting layer). Только в начале 1990-х гг., благодаря ключевым работам [4–6], стало ясно, что такие островки могут быть свободны от кристаллических дефектов и эффективно использоваться в качестве квантовых точек для исследовательских и прикладных целей. О форме островков, их размерах и композиции заинтересованный читатель может найти исчерпывающую информацию в коллективной монографии [7].

Однако, помимо перечисленных параметров, очень существенно для работы с одиночными квантовыми точками уметь управлять их плотностью на поверхности подложки. Эта задача также успешно решается. Возникновение островков в условиях MBE-роста на поверхности подложки контролируется (in situ) с помощью дифракции электронов высокой энергии (RHEED). Плотностью островков можно управлять, контролируя интенсивность пятен дифракции и прерывая эпитаксиальный рост в соответствии с откалиброванный интенсивностью дифракционных пятен и поверхностной плотностью квантовых точек в используемой MBE-камере.

На рисунке 2.3 приведены изображения InAs/GaAs квантовых точек (КТ), полученные с помощью атомно-силового (AFM) микроскопа, для двух, отличающихся более чем на порядок, поверхностных плотностей КТ. Образ-

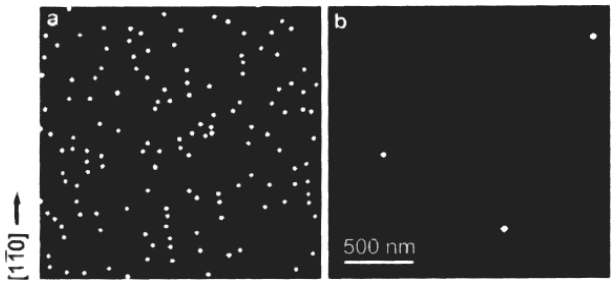

Рис. 2.3
Изображения InAs/GaAs квантовых точек (КТ) с помощью атомно-силового (AFM) микроскопа:

a — поверхностная плотность квантовых точек $4 \cdot 10^9$ см$^{-2}$; *b* — менее 10^8 см$^{-2}$. Образец со столь низкой плотностью КТ пригоден для изучения одиночных квантовых точек [7].

цы с поверхностной плотностью $\leq 10^8$ см$^{-2}$ оказываются наиболее пригодными для исследований свойств одиночных квантовых точек. При столь низких поверхностных плотностях одиночную квантовую точку из большого массива квантовых точек нетрудно «отобрать», например, используя высокоразрешающий оптический микроскоп (с разрешением около 1 мкм).

2.1.2. «ЕСТЕСТВЕННЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ», ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ФЛУКТУАЦИЯМИ СЛУЧАЙНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Определенный научный и практический интерес представляют так называемые «*естественные квантовые точки*», которые возникают в достаточно узких квантовых ямах и связаны с крупномасштабными латеральными флуктуациями случайного потенциала из-за хаотической вариации ширины квантовой ямы в направлении эпитаксиального роста. Качественное изображение таких «естественных квантовых точек» приведено на рисунке 2.4. Направление эпитаксиального роста на приведенном рисунке сверху вниз. Видно, что качество гетерограницы AlGaAs/GaAs заметно лучше, чем гетерограницы GaAs/AlGaAs. Это связано с лучшей поверхностной диффузионной подвижностью атомов Ga, по сравнению с атомами Al. Потенциальные ямы «естественных квантовых

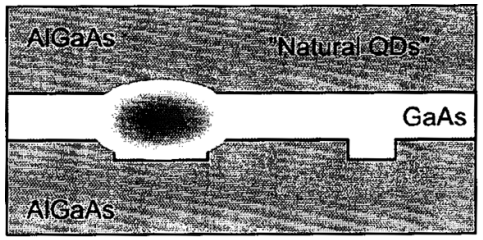

Рис. 2.4
Качественное изображение «естественных квантовых точек», которые связаны с крупно-масштабными латеральными флуктуациями случайного потенциала из-за хаотической вариации ширины квантовой ямы в направлении эпитаксиального роста:

схематически изображено облако возбужденных электронно-дырочных пар (экситонов), которые локализуются в потенциальной яме, возникшей из-за таких случайных крупно-масштабных флуктуаций ширины КЯ.

точек» мелкие и составляют единицы мэВ. Поэтому исследования квантовых точек со столь невысокими потенциальными барьерами ведутся при низких (гелиевых) температурах, в отличие от островковых квантовых точек, у которых барьеры на несколько порядков более высокие, и поэтому их исследования ведутся даже при комнатных температурах.

Тем не менее, естественные квантовые точки имеют определенные преимущества по сравнению с островковыми квантовыми точками. Так, например, ширины линий экситонной люминесценции таких квантовых точек в минимальной степени неоднородно уширины и могут составлять около единиц мкэВ [7]. Такие «естественные квантовые точки» можно использовать для разработки высокоэффективных однофотонных источников света.

2.2. СИММЕТРИЯ МНОГОЭКСИТОННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ И ОБОЛОЧЕЧНОЕ МНОГОЧАСТИЧНОЕ СТРОЕНИЕ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ

Спектры излучения квантовых точек, а также лазеров на их основе, определяются процессами излучательной рекомбинации скоррелированных кулоновским взаимодействием электрон-дырочных пар, или экситонов, заполняющих соответствующие состояния (оболочки) в условиях 3-х мерного конфайнмента. В случае квантовых точек прочно закрепился термин экситон, хотя с самой концепцией экситона, введенной Френкелем, этот термин в рассматриваемом случае немного имеет общего. Когда используется термин экситон в случае квантовых точек, то на самом деле речь идет о локализованном, исключительно из-за трехмерного конфайнмента, и скореллированном, благодаря кулоновскому взаимодействию, неравновесном электрон-дырочном состоянии, нейтральном или заряженном. В дальнейшем мы будем исходить именно из этих представлений.

Существенно знать, как устроены многочастичные электрон-дырочные состояния в квантовой точке, каким образом происходит заполнение этих состояний при увеличении числа электрон-дырочных пар N, какие электрон-дырочные конфигурациии являются наиболее устойчивыми в условиях квазиравновесия, каковы силы осциллятора и излучательные вероятности оптических переходов в квантовых точках, могут ли квантовые точки быть не только нейтральными, но и заряженными, и, наконец, что особенно существенно с практической точки зрения, каким образом выглядят спектры люминесценции при аннигиляции экситонов (т. е. электронно-дырочных пар) из тех или иных состояний в зависимости от их заполнения. Здесь вряд ли приходится рассчитывать на абсолютную универсальность ответов на поставленные вопросы, учитывая разнообразие геометрических форм и симметрию конфайнмента (удерживающего потенциала) в реальных квантовых точках. Далее, несмотря на то, что применительно к квантовым точкам в полупроводниках прочно закрепился термин «искусственные атомы», тем не менее, между этими квантовыми объектами и реальными атомами есть принципиальные различия. В атомах удерживающий, сферически симметричный потенциал имеет исключительно кулоновское происхождение и определяется положительно заряженным ядерным кором, тогда как в полупроводниковых квантовых точках, конфайнмент, удерживающий носители в пределах заданного геометрического масштаба, определяется разрывами энергетических зон на гетерограницах и возникающими при этом потенциальными барьерами. Что же касается геометрических форм и свойств симметрии самого конфайнмента, то они могут быть весьма разнообразными. Далее, в электрически нейтральных квантовых точках, в отличие от атомов, при увеличении числа экситонов одновременно заполняются как электронные, так и дырочные орбитали. В этом отношении ситуация заполнения оболочек электронно-дырочными парами в квантовых точках ближе подходит к многоэкситонным примесным комплексам в объемных многодолинных полупроводниках (например, работы [8–10]). Следует подчеркнуть, что в полупроводниковых структурах с простыми, невырожденными электронными и дырочными зонами, в отсутствии

пространственных ограничений для свободного движения носителей даже в одном измерении (объемные, двумерные и одномерные структуры) многоэкситонные комплексы нестабильны в силу принципа Паули: из-за отталкивания между экситонами с одинаковой спиновой ориентацией. По этой причине свободные многэкситонные комплексы с числом e-h пар $N > 2$ отсутствуют в квантовых ямах и квазиодномерных структурах.

2.2.1. МНОГОЭКСИТОННОЕ СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Многоэкситонному строению электрически нейтральных квантовых точек посвящен целый ряд работ (см. например [11–18]). К настоящему времени, на наш взгляд, наиболее полный полуаналитический анализ оболочечного устройства многоэкистонных состояний в квантовых точках, а также обсуждение ожидаемых закономерностей в спектрах люминесценции при аннигиляции экситонов в зависимости от заполнения этих оболочек экситонами, содержатся в работе [17]. В этой работе рассматриваются линзообразные по форме, квазидвумерные квантовые точки с модельным параболическим удерживающим потенциалом как для электронов, так и для дырок. Предполагается также, что латеральное напряжение достаточно сильно расщепляет состояния легких и тяжелых дырок. В таком приближении одночастичные электронные (а также дырочные с тяжелыми массами) энергии $E^e_{mn}(E^h_{mn})$, собственные состояния $|mn\rangle$, а также угловые моменты $L^e_{mn} = m - n$, $L^h_{mn} = m - n$ отвечают соответствующим гармоническим осцилляторам с частотами размерного квантования электронов (дырок) ω^e_0 (ω^h_0). Классификация состояний ведется по полному угловому моменту $L = L_e + L_h$ и z-компоненте результирующего электронного и дырочного спина $S^e_z + S^h_z$.

Рассматриваются квантовые точки на основе III–V полупроводниковых гетероструктур. В этих структурах проекция спина электрона в нижайшей зоне проводимости на направление роста гетероструктуры $S^e_z = \pm 1/2$. Размерное квантование снимает вырождение p-состояния дырки. В результате в квантовой точке в валентной зоне самым верхним оказывается состояние тяжелой дырки с проекциями результирующего момента $J^{Hh}_z = \pm 3/2$, или $S^h_z = \pm 3/2$.

Гамильтониан взаимодействующей многоэкситонной нейтральной системы в квантовой точке записывается следующим образом:

$$\mathcal{H} = \sum_i E^e_i c^+_i c_i + \sum_j E^h_j p^+_j p_j - \sum_{ijkl} \langle ij\,|V_{eh}|\,kl\rangle c^+_i p^+_j p_k c_l + \\ + \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij\,|V_{ee}|\,kl\rangle c^+_i c^+_j c_k c_l + \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij\,|V_{hh}|\,kl\rangle p^+_i p^+_j p_k p_l, \quad (2.1)$$

где $c^+_i, p^+_j (c_i, p_i)$ — операторы рождения (уничтожения) электронов и дырок соответственно; $E^{e,h}_i$ — одночастичные энергии электронов и дырок; $\langle ij|V|kl\rangle$ — двухчастичные кулоновские матричные элементы электронного (ee), дырочного (hh) и электронно-дырочного (eh) взаимодействий (или рассеяний), соответственно. Кулоновские матричные элементы измеряются в единицах

$$V_0 = \mathrm{R}_{\mathrm{ex}} \sqrt{\pi} a_{\mathrm{B}} \sqrt{2\omega_0 m^*},$$

где R_{ex} — экситонный Ридберг, a_{B} — боровский радиус; ω_0 — частота размерного квантования; m^* — эффективная масса. В работе [17] проанализирована высокосимметричная ситуация, когда все прямые матричные элементы (ee)-, (hh)- и (eh)-взаимодействий между собой равны. Более того, в высокосимметричном приближении предполагается, что матричные элементы электронно-дырочного рассеяния, $\langle i;\, j|V_{eh}|j;\, i\rangle$, равны матричным элементам обменного (ee) и (hh) взаимодействий, $\langle i;\, j|V_{ee(hh)}|i;\, j\rangle$.

Свойства симметрии многоэкситонных конфигураций в квантовой точке должны подчиняться общим принципам, аналогичным правилам Гунда, хорошо известным в атомной спектроскопии. Напомним, что эти правила определяют, какая из многоэлектронных конфигураций в атоме является наиболее оптимальной и устойчивой при формировании основного состояния [19]. В частности эти правила гласят, что среди возможных многоэлектронных конфигураций в электронной оболочке заданной симмет-

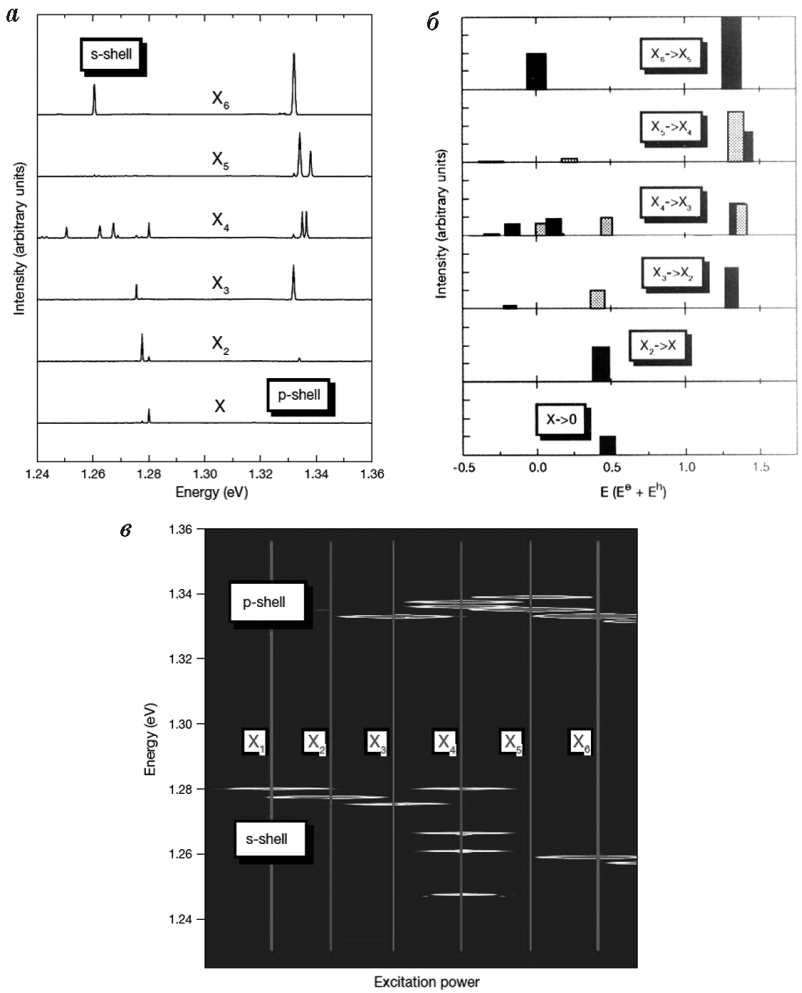

Рис. 2.5

а — экспериментально измеренные спектры фотолюминесценции InGaAs одиночной квантовой точки при вариации мощности возбуждения, мощность растет снизу вверх; *б* — рассчитанные спектры излучения квантовой точки с различным экситонным заполнением N. Энергия представлена в единицах размерного квантования электронов и дырок. Высота колонок соответствует интенсивности линий. Черный цвет соответствует синглет-синглетным конфигурациям, серый — триплет-триплетным; *в* — вид спектров фотолюминесценции из одиночной квантовой точки при последовательном заполнении экситонами состояний с ростом мощности возбуждения [20].

рии наиболее устойчивая обладает максимальным результирующим электронным спином, а при одинаковом результирующем спине наиболее устойчива та, которая отвечает наибольшему угловому моменту. Следует, однако, учитывать, что в квантовой точке, в отличие от атомов, происходит одновременное заполнение оболочек двумя типами носителей, электронами и дырками, поэтому здесь, в принципе, может нарушаться правило Гунда.

Рассмотрим, как заполняются электронами и дырками нижайшие состояния размерного квантования, и какие электрон-дырочные конфигурации в равновесных условиях являются наиболее устойчивыми при заполнении числом пар N (рис. 2.5).

Сначала экситоны заполняют s-оболочку, где в соответствии с принципом Паули могут находиться не более двух e-h пар. При заполнении нижайшего оптически разрешенного состояния одним экситоном спины электрона и дырки направлены антипараллельно: $|00, \downarrow\rangle|00, \uparrow\rangle$ (параллельная ориентация спинов электрона и дырки отвечает состоянию оптически неактивного, «темного» экситона, так как в этом случае $\Delta J = \pm 2$). Энергия оптически разрешенного экситона в таком, двукратно вырожденном по спину состоянии равна:

$$E_s^0 = \omega_0^e + \omega_0^h + \langle 00;00\,|V_{eh}|\,00;00\rangle. \qquad (2.2)$$

При заполнении s-оболочки двумя экситонами (так называемое состояние биэкситона) нижайшая устойчивая конфигурация является синглет-синглетной:

$$|XX\rangle = c_{00\uparrow}^{+} c_{00\downarrow}^{+} p_{00\uparrow}^{+} p_{00\downarrow}^{+} |v\rangle,$$

где $|v\rangle$ — состояние вакуума.

Энергия биэкситона равна удвоенной одноэкситонной энергии плюс слагаемое Хартри — Фока, учитывающее кулоновские межчастичные корреляции:

$$E_{2X}^0 = 2E_s^0 + 2\left[\langle 00;00\,|V_{ee}|\,00;00\rangle - \langle 00;00\,|V_{eh}|\,00;00\rangle\right]. \qquad (2.3)$$

Из приведенного выражения видно, что при сильном конфайнменте и симметричном межчастичном взаимодействии слагаемые в квадратных скобках компенсируют

друг друга. В этих условиях энергия биэкситона в точности равна удвоенной энергии экситона, а сама энергия связи биэкситона оказывается равной нулю. Таким образом, стабильность биэкситона возникает только при асимметрии соответствующих межчастичных взаимодействий. Следует также подчеркнуть, что поскольку электроны и дырки имеют по одной синглетной спиновой конфигурации, поэтому основное состояние биэкситона невырождено. Это означает, что оптически неактивные, («темные») биэкситонные состояния отсутствуют.

В случае 3-х экситонного комплекса в квантовой точке, два экситона полностью заполняют s-оболочку, а третий оказывается в p-оболочке, где может находиться в одном из четырехкратно вырожденных p-состояний (см. рис. 2.5): $|a\rangle = c^{+}_{10\downarrow} p^{+}_{10\uparrow} |XX\rangle$ или $|b\rangle = c^{+}_{01\downarrow} p^{+}_{01\uparrow} |XX\rangle$. Энергия E_p, отсчитываемая от энергии двух экситонов $2X$ в заполненной s-оболочке, $2E^0_s$, равна:

$$E_p = 2\omega_0 - \left[V^{sp,x}_{ee} + V^{sp,x}_{hh}\right] - V^{pp,d}_{eh}, \qquad (2.4)$$

где первое слагаемое соответствует кинетической энергии (энергии размерного квантования), второе — равно энергии обменного взаимодействия между электронами (дырками) в s- и p-оболочках, а третье слагаемое отвечает прямому притяжению между электроном и дыркой, находящихся на p-орбиталях. Два вырожденных p-состояния образуют симметричную и антисимметричную комбинации: $|\pm\rangle = (|a\rangle \pm |b\rangle)/\sqrt{2}$. Только состояние $|+\rangle$ оптически активно, поскольку является пропорциональным поляризационному оператору $P^{+} = \sum_{i,\sigma} c^{+}_{i,\sigma} p^{+}_{i-\sigma}$. Состояние $|-\rangle$ оптически неактивно («темное» состояние), поскольку является нечетным.

В 4-х экситонном комплексе два экситона, которые оказываются в p-оболочке, могут образовать триплет-триплетные, синглет-синглетные и синглет-триплетные спиновые конфигурации. Имеется 9 вырожденных триплет-триплетных состояний, из которых три оптически

активны. Обсудим здесь только триплет-триплетную конфигурацию:

$$|\text{triplet}\rangle = \left(c^{+}_{10\downarrow} p^{+}_{10\uparrow}\right)\left(c^{+}_{01\downarrow} p_{01\uparrow}\right)|XX\rangle.$$

Энергия каждой e-h пары в p-оболочке равна E_p, т. е. такая же, как энергия экситона в $3X$ комплексе. Однако, поскольку оба электрона и обе дырки имеют параллельные спины, энергия в расчете на e-h пару понижается из-за обменного взаимодействия. Таким образом, энергия основного триплет-триплетного состояния $4X$-комплекса, отсчитанная относительно энергии заполненной s-оболочки, $2E^0_s$, равна:

$$E_{4X,\text{triplet}} = 2\left[2\omega_0 - \left(V^{sp,x}_{ee} + V^{sp,x}_{hh}\right) - V^{pp,d}_{eh}\right] - \left(V^{pp,x}_{ee} + V^{pp,x}_{hh}\right). \qquad (2.5)$$

Итак, поскольку энергии обменного и электрон-дырочного взаимодействий равны, $V^{pp,x}_{ee} = V^{pp}_{eh}$, поэтому энергии двух экситонов в p-оболочке 4-х экситонного комплекса ($4X$) точно равны удвоенной энергии одного p-экситона в 3-х экситонном комплексе ($3X$) а именно: $E_{4X,t} = 2E_{3X}$.

Анализ состояний пяти экситонов в квантовой точке ($5X$-комплекс) аналогичен комплексу с тремя экситонами, а именно: в этом случае имеется одно состояние «яркое» и другое «темное» с энергией

$$E = 2E^0_s + 3E_{3X}.$$

В случае комплекса с шестью экситонами, $6X$, (ситуация, когда полностью заполнены оболочки s- и p-) имеется только одно состояние и его энергия снова является линейной функцией числа экситонов в p-оболочке:

$$E = 2E^0_s + 4E_{3X}.$$

Таким образом, существенным проявлением свойств внутренней симметрии системы многоэкситонных комплексов рассматриваемых квантовых точек является линейная зависимость энергии мультипликативного состояния от числа экситонов в оболочке заданной симметрии, а именно:

$$E_N = N \cdot E_X. \qquad (2.6)$$

Отсюда следует важное заключение: изменение энергии при добавлении (или изъятии) одного экситона (т. е. одной электронно-дырочной пары) в оболочке заданной симметрии (s- или p-) не зависит от заполнения этой оболочки и равно одноэкситонной энергии.

К такому же заключению можно прийти, анализируя динамику поляризационного оператора, описывающего межзонные оптические переходы $P^+ = \sum_i c_i^+ p_i^+$. Действие оператора P^+ приводит к рождению электрон-дырочной пары в результате поглощения фотона (соответственно операторP^- рождает фотон при аннигиляции e-h пары). В случае вырожденных состояний оболочек и симметричном поведении межчастичных кулоновских взаимодействий, $V_{ee} = V_{hh} = -V_{eh}$, коммутатор имеет следующую простую форму:

$$[H, P^+] = +E_X P^+,$$

где E_X — энергия экситона в рассматриваемой оболочке. Следуя приведенному выше коммутатору, когерентное мультипликативное состояние N электрон-дырочных пар, $|N\rangle = (P^+)^N|0\rangle$, является собственным состоянием гамильтониана. Отсюда сразу же следует линейная зависимость энергии мультипликативного состояния от числа экситонов в оболочке (формула (2.6)).

Теперь важно понять, каким образом свойства заполненных электрон-дырочных конфигураций и их внутренней симметрии повлияют на спектры люминесценции квантовой точки. Свойства спектров определяются начальными и конечными состояниями, участвующими в e-h рекомбинации. В качестве примера можно рассмотреть процесс излучательного распада $4X$-комплекса, в котором два экситона полностью заполняют s-оболочку, а два других частично заполняют p-орбитали. У $4X$-комплекса есть возможность испустить фотон, превратившись в $3X$-комплекс, по одному из следующих каналов: вследствие аннигиляции экситона из s- либо из p-оболочки. При рекомбинации экситона из p-оболочки как начальное, так и конечное состояния являются многоэкситонными, на которые распространяется изложенное выше правило, вытекающее из свойств внутренней симметрии. Поэтому спектры излучения мало чувствительны к заполнению p-состояний. В отличие от этого, при аннигиляции экситона из s-оболочки свойства внутренней симметрии применимы только к начальному состоянию, тогда как конечное состояние не является мультипликативным из-за возникновения вакансии в s-оболочке. Поэтому при аннигиляции экситонов из s-оболочки следует ожидать сильные изменения в картине спектров при вариации числа экситонов.

В работе [17] рассчитывались спектры люминесценции квантовой точки при вариации числа экситонов N, заполняющих оболочки, вплоть до $N = 6$. При $N = 6$ в основном состоянии полностью заполнены s- и p-орбитали (два электрона и две дырки в s-оболочке, 4 электрона и 4 дырки в p-оболочке). При расчете многоэкситонных состояний кулоновское взаимодействие учитывалось точно для экситонов в пределах заполняемой оболочки, тогда как возможный вклад процессов рассеяния в выше расположенные оболочечные состояния оценивался в рамках теории возмущений. Спектр люминесценции (энергия линии люминесценции $E_N^{lum}(\omega)$) в результате аннигиляции e-h пары из состояния, заполненного N-экситонами, дается выражением:

$$E_N^{lum}(\omega) = \sum_f |\langle N-1, f|P^-|i, N\rangle|^2 \cdot \delta(E_N^i - E_{N-1}^f - \hbar\omega), \quad (2.7)$$

где предполагается квазиравновесие в рекомбинирующей электрон-дырочной, системе. В приведенном выражении E_N и E_{N-1} — энергии исходного (i) и конечного (f) состояний с числами экситонов N и $N-1$, соответственно.

Результаты расчетов, выполненных в работе [17], приведены на рисунке 2.5*б*. Две нижние строки на этом рисунке демонстрируют ожидаемые, согласно расчету, спектры люминесценции квантовой точки, при заполнении только s-оболочки; четыре верхние строки соответствуют спектрам излучения при последовательном заполнении p-оболочки и полностью занятой s-оболочки. Видно, что

в соответствии с изложенными соображениями о свойствах внутренней симметрии, спектры излучения незначительно меняются, если экситоны в многоэкситонном комплексе аннигилируют из p-оболочки. В этом отношении эти спектры мало информативны относительно заполнения этого состояния. В то же время спектры излучения, соответствующие экситонной аннигиляции из s-конфигураций, сильно изменяются в зависимости от числа p-экситонов.

Итак, свойства спектров люминесценции многоэкситонных комплексов с числом экситонов $N \geq 3$ вплоть до $N = 6$ при аннигиляции s-экситонов выглядят следующим образом.

1. $3X$-комплекс наиболее вероятно рекомбинирует в спин-поляризованное конечное состояние, в котором один электрон (дырка) оказываются в s-состоянии, а другой остается в p-состоянии. Энергия испускаемого фотона в этом случае совпадает с энергией рекомбинации одного экситона ($1X$).

2. В случае $4X$-комплекса (полностью заполненная s-оболочка и наполовину p-оболочка) рекомбинация происходит в возбужденные состояния $3X$-комплекса. Большинство из этих состояний включают наполовину заполненную спин-поляризованную p-оболочку и состояние в s-оболочке с противоположной ориентацией спина электрона (дырки). В конечном итоге спектр люминесценции в этом случае демонстрирует четыре, наиболее интенсивные, линии, соответствующие аннигиляции одного из s-экситонов.

3. Неожиданный результат дает расчет излучательного распад $5X$-комплекса. В этом случае деструктивная интерференция всех учтенных матричных элементов перехода приводит к значительному подавлению результитующей излучательной вероятности перехода из s-состояния, по сравнению с излучательным распадом экситона из p-состояния.

4. Наконец, при распаде $6X$-комплекса и аннигиляции экситона из s-оболочки линия излучения сильно сдвигается в сторону меньших энергий вследствие обменного

взаимодействия (эффект, аналогичный перенормировки щели).

Теперь обратимся к экспериментальным наблюдениям поведения спектров люминесценции одиночных квантовых точек при вариации плотности возбуждения [20]. Для исследований использовалась самоорганизованная система квантовых точек в $In_{0,6}Ga_{0,4}As/GaAs$ гетероструктуре. Обычно при интегрировании сигнала люминесценции, проистекающего от многих квантовых точек, спектры сильно неоднородно уширены, как это видно на рисунке 2.6.

Чтобы избежать неоднородного уширения в спектрах, работа ведется с одиночными квантовыми точками. Для этого с помощью техники электронно-лучевой литографии на поверхности структуры вытравливаются мезы диаметром менее 100 нм, что позволяет, в конечном итоге, выделить из ансамбля одиночную квантовую точку. Схематическое описание эксперимента с одиночной квантовой точкой показано на рисунке 2.7.

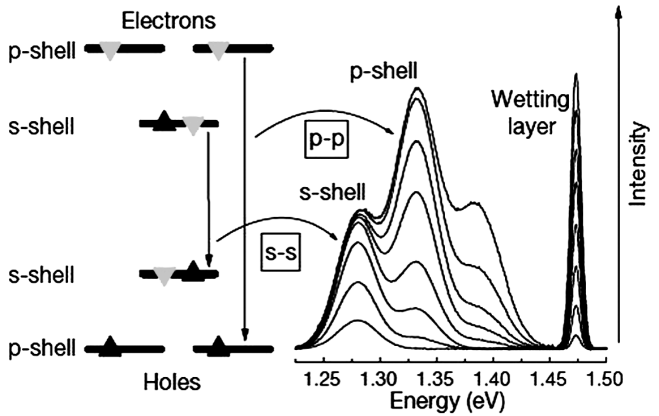

Рис. 2.6
Типичные неоднородно уширенные спектры в результате интегрирования сигнала люминесценции от самосогласованного ансамбля InAs/GaAs квантовых точек:

слева показано заполнение s- и p-обиталей с определенной ориентацией спинов электронов (серые треугольники) и дырок (черные треугольники); справа — как развиваются спектры люминесценции с ростом оптической накачки (при увеличении заполнения соответствующих орбитальных состояний).

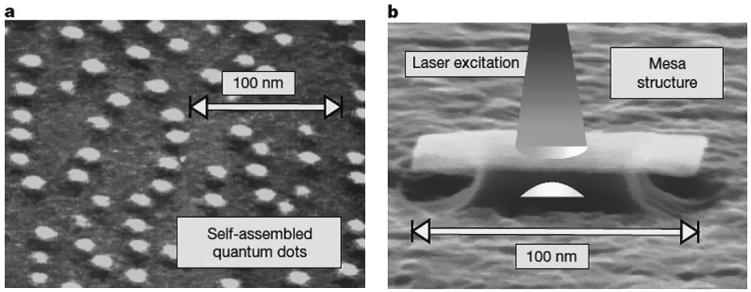

Рис. 2.7

a — сканирующая электронная микрофотография самоорганизованных квантовых точек; *b* — для работы с одиночной квантовой точкой в структуре вырезается меза размером менее 100 нм с помощью электронно-лучевой литографии. Меза возбуждается сфокусированным лазерным лучем, как это схематически показано на рисунке.

На рисунке 2.5*в* представлены спектры фотолюминесценции таким образом отобранной одиночной квантовой точки и измеренные при различных интенсивностях возбуждающего непрерывного аргонового лазера. При самой малой мощности возбуждения в спектре наблюдается одиночная узкая экситонная линия, X, которая отвечает рекомбинации единственной e-h пары в s-оболочке. С ростом мощности возбуждения в спектре появляется, а затем начинает доминировать линия биэкситона, X_2 (два экситона в s-оболочке), интенсивность которой во много раз превышает интенсивность линии X. Затем интенсивность линии биэкситона уменьшается, и вместо нее со стороны меньших энергий появляется новая линия. Одновременно с этим в спектре появляется интенсивная линия, которая сдвинута в сторону больших энергий на 50 мэв и отвечает излучательной рекомбинации из p-оболочки. При дальнейшем возрастании мощности возбуждения события развиваются со следующими двумя характерными особенностями.

1. Вследствие рекомбинации из p-оболочки в спектре наблюдаются несколько линий, энергетические позиции которых весьма близки. Сначала возникает одиночная линия, соответствующая излучательному распаду комплекса $3X$. При дальнейшем увеличении накачки вместо

этой линии появляются две новые линии с близкими спектральными позициями (распад комплекса $4X$), которые затем сменяются другими двумя линиями (распад комплекса $5X$). В конечном итоге вместо этих линий появляется одиночная линия (излучение комплекса $6X$). Главной особенностью этих спектров является то, что расщепление между линиями очень мало по сравнению с расщеплением между s- и p-состояниями.

2. В противоположность этому в спектрах излучения, отвечающих излучательному распаду многоэкситонных комплексов из s-оболочечных конфигураций, наблюдаются драматичекие различия. А именно: при распаде комплекса $3X$ наблюдается одиночная линия, сдвинутая в сторону меньших энергий по сравнению с линией биэкситона. При распаде комплекса $4X$ в спектрах излучения возникает широкая полоса из 4-х линий, тогда как при рекомбинации этого же комплекса из p-оболочки спектр представлен слабо расщепленным дублетом. С ростом накачки включаются процессы распада $5X$ комплекса, однако при рекомбинации из s-оболочки излучение практически отсутствует. Наконец, при распаде комплекса $6X$ возникает одиночная линия, сильно сдвинутая в сторону меньших энергий по сравнению с линией излучения одного экситона.

Таким образом, поведение спектров люминесценции экситонов в квантовой точке в зависимости от заполнения соответствующих орбиталей, по крайней мере, качественно согласуется с аналитическими выводами работы [17]. Наблюдаемые расхождения между теорией и экспериментом связаны, в частности, с явной несимметричностью потенциала, характеризующего межчастичные взаимодействия и его непараболичностью. Несимметричность удерживающего потенциала проявляется в том, что биэкситон в квантовых точках всегда имеет конечную величину энергии связи, составляющую вплоть до 10% от величины экситонного Ридберга. С несимметричностью потенциала межчастичного взаимодействия связана также тонкая структура спектров излучения квантовых точек из p-орбиталей.

Многоэкситонные комплексы в $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ квантовых точках цилиндрической и прямоугольной формы в режиме слабого конфайнмета ($x = 0{,}14$ и $x = 0{,}03$) исследовались в [16]. В этой работе латеральные размеры квантовых точек варьировались от 5 нм вплоть до 50 нм и таким образом был реализован предельный переход от ситуации трехмерного к двумерному конфайнменту. Сначала по спектрам люминесценции были надежно установлены линии излучательного распада одного экситона и биэкситона. Энергия связи биэкситона монотонно возрастает при уменьшении линейных размеров квантовой точки, а также с ростом высоты удерживающего потенциала. Интересно поведение линии биэкситона в магнитном поле. Поскольку основное состояние биэкситона представляет собой спиновый синглет, поэтому наблюдаемое дублетное зеемановское расщепление соответствующей биэкситонной линии отражает спиновое расщепление экситона в основном состоянии. При увеличении магнитного поля энергия связи биэкситона уменьшается, что связано с уменьшением разности энергий переходов: биэкситона в основное спин-расщепленное состояние экситона и излучательного рапада экситона из основного спинового состояния. Сама величина спинового расщепления оказывается чувствительной к конфайнмнту и растет при уменьшении линейных размеров квантовой точки. Ранее аналогичное усиление спинового расщепления в $In_{0,1}Ga_{0,9}As/GaAs$ цилиндрических квантовых точках, обратно пропорциональное квадрату их радиуса, наблюдалось в работе [21].

Авторами [16] показано, что при числе экситонов в квантовой точке $N > 2$ происходит заполнение более высоко расположенных по энергии состояний (электрон-дырочных оболочек), происхождение которых связано с размерным квантованием. Стабильность таких многоэкситонных комплексов обусловлена исключительно трехмерным конфайнментом. При добавлении третьего экситона в квантовую точку (3X экситонный комплекс) из-за принципа Паули и кулоновских корреляций увеличивается межэкситонное отталкивание, которое растет с усилением конфайнмента, в результате 3-й экситон заполняет следующее размерно-квантованное состояние (оболочку). Здесь же показано, что энергии межчастичного взаимодействия изменяются в магнитном поле, а именно энергия межэкситонного отталкивания падает, когда магнитная длина становится меньше размера квантовой точки. В случае 4X-комплекса была определена энергия обменного расщепления экситонных конфигураций с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов носителей. Таким образом, в работе [16] продемонстрировано, что при увеличении числа экситонов в квантовой точке происходит последовательное заполнение электрон-дырочных состояний (оболочек) размерного квантования, а стабильность многоэкситонных комплексов при $N > 2$ определяется удерживающим 3-х мерным потенциалом. Интересно также, что представления об оболочечном строении многоэкситонных комплексов в квантовой точке оказываются конструктивными и в условиях слабого конфайнмента (т. е. когда энергии размерного квантования и кулоновские корреляционные энергии оказываются одного порядка).

2.2.2. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ НА ОСНОВЕ II–VI ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

В заключении этого раздела рассмотрим в качестве примера спектры люминесценции экситонов (X) и биэкситонов (XX или X_2) из двух различных квантовых точек в II–VI CdSe/ZnSe гетероструктуре при различных мощностях фотовозбуждения P_0 (рис. 2.8, [22, 29, 30]). Здесь в условиях равновесия основное состояние биэкситона также является синглетным ($J = 0$). Прямой излучательный переход биэкситона в основное состояние квантовой точки естественно запрещен правилами отбора. Поэтому конечным состоянием при излучательном распаде биэкситона с испусканием фотона является состояние экситона X. Кулоновское взаимодействие в II–VI полупроводниковых квантовых точках, также как и в III–V материалах со структурой цинковой обманки, приводит к положительной энергии связи биэкситона. Поэтому энергетическое

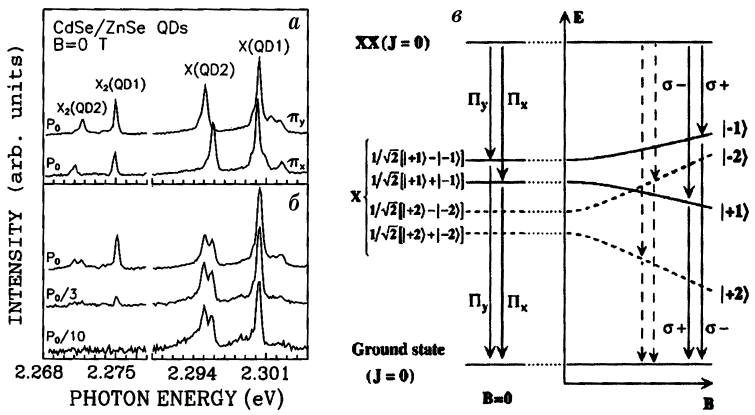

Рис. 2.8
Спектры люминесценции (*а*, *б*) экситонов (X) и биэкситонов (X_2) из двух различных квантовых точек CdSe/ZnSe при различных мощностях возбуждения P_0 [22]:

а — линейно поляризованные спектры; *б* — неполяризованные спектры; *в* — схема уровней и оптических переходов, иллюстрирующих биэкситон-экситонный излучательный каскад.

расстояние между XX и X состояниями меньше, чем между X и основным состоянием в квантовой точке. В спектрах люминесценции излучение биэкситона проявляется в виде отдельной линии (на рисунке 2.8 обозначена как X_2) со стороны меньших энергий относительно экситона X, и интенсивность этой линии квадратично зависит от мощности накачки (рис. 2.8*а*, *б*). Заметим, что энергия связи биэкситона в квантовых точках CdSe/ZnSe почти на порядок превосходит энергию связи биэкситона в квантовых точках соединений III–As из-за большей энергии связи экситона и более сильного конфайнмента.

Основное состояние экситона на тяжелой дырке в квантовой точке рассматриваемой II–VI гетероструктуре, также как и в InAs/GaAs, 4-х кратно вырождено по спину. Действительно, если z-компонента (в направлении эпитаксиального роста) электронного спина $s_z = \pm 1/2$, а z-компонента полного углового момента (или спина) тяжелой дырки $j_z = \pm 3/2$ оказываются антипараллельными, то для результирующего момента получаем $J_z = s_z + j_z = \pm 1$, и поэтому в результате возникает состояние оптически активного экситона («bright» exciton). При параллельной ориентации спиновых проекций получаем

$$J_z = s_z + j_z = \pm 2,$$

и такое состояние экситона оказывается оптически неактивным(«dark» exciton). В II–VI квантовых точках энергетическое расстояние Δ_0 между «dark» и «bright» экситонными состояниями определяется изотропным электрон-дырочным обменным взаимодействием и составляет около 1 мэВ и более [24, 25], что почти на порядок величины превышает *e-h* обменное расщепление в InAs/GaAsквантовых точках. Анизотропное электрон-дырочное взаимодействие снимает дублетное вырождение между «темным» («dark») и «ярким» («bright») состояниями при условии, что симметрия квантовой точки ниже, чем D_{2d}. В отсутствии магнитного поля этот результат для собственных состояний экситонов в квантовой точке можно записать в следующем виде [24]:

$$|X^{1,2}\rangle = \frac{|+1\rangle \pm |-1\rangle}{\sqrt{2}}; \qquad (2.8а)$$

$$|X^{3,4}\rangle = \frac{|+2\rangle \pm |-2\rangle}{\sqrt{2}}. \qquad (2.8б)$$

В отсутствии магнитного поля оптические переходы оказываются линейно поляризованными вследствие смешивания спиновых состояний из-за электрон-дырочного обменного взаимодействия. В сильном магнитном поле в геометрии Фарадея зеемановская энергия начинает преобладать над обменной энергией и, в конечном итоге, возникают «чистые» спиновые состояния, показанные на рисунке 2.8*в*. Эти заключения полностью подтверждаются экспериментальными наблюдениями. Следует отметить, что в магнитном поле «dark»-состояния также дают вклад в излучение. В общем случае это происходит в экспериментах с магнитным полем в геометрии Фойгта. Однако даже в геометрии Фарадея «dark»-состояния обнаруживают себя в условиях сильно асимметричных квантовых точек как InAs/GaAs так и CdTe/CdMnTe [24].

Из рисунка 2.8 следует, что экситонная тонкая структура, связанная со взаимодействием спиновых состояний, проявляется как в экситонной, так и в биэкситонной излучательной рекомбинации: квантовая точка 1 не обнаруживает заметного спинового расщепления, тогда как квантовая точка 2 демонстрирует дублетное расщепление около 1 мэВ, что указывет на сильное понижение симметрии в окрестности такой квантовой точки. В точности такое же поведение наблюдается и для биэкситонных линий люминесценции. Все перечисленные эффекты оказались возможными для наблюдения в II–VI квантовых точках исключительно благодаря большим масштабам обменного расщепления по сравнению с III–As квантовыми точками.

Вследствие большой энергии связи биэкситонов в квантовых точках II–VI полупроводниковых гетероструктур биэкситон-экситонный излучательный каскад примечательным образом проявляет себя в кинетике излучения, которая проиллюстрирована на рисунке 2.9 (см. работу [23]). На этом рисунке слева представлена временная эволюция спектров экситонов (X) и биэкситонов (XX) в одиночной CdSe/ZnSe квантовой точке, а справа продемонстрирована кинетика интенсивности люминесценции экситона и биэкситона. Излучательный распад биэкситона демонстрирует моноэкспоненциальное затухание с излучательным временем 310 пс. Кинетика люминесценции экситона (X) более сложная: наблюдается существенная задержка в возгорании линии люминесценции, а также заметное уплощение кривой затухания, которое свидетельствует, что излучательное время жизни экситона как минимум вдвое превышает время жизни биэкситона. Из рисунка следует, что излучательное время жизни экситона как минимум вдвое превышает время жизни биэкситона.

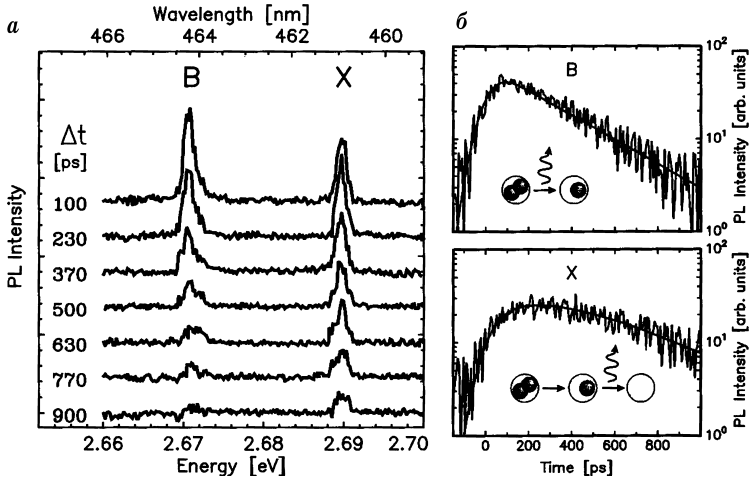

Рис. 2.9

а — временная эволюция спектров люминесценции экситонов (X) и биэкситонов (X_2) в одиночной CdSe/ZnSe квантовой точке; *б* — кинетика люминесценции экситона и биэкситона [23].

Выполненные расчеты в работе [23] согласуются с каскадным механизмом излучательного распада биэкситона, в соответствии с диаграммой оптических переходов, представленной на рисунке 2.8*в*. Отметим, что даже в условиях самых высоких накачек согласно правилам отбора следует, что фотоны в излучательных процессах распада биэкситона испускаются последовательно, один за другим, так что каждый каскад завершается одноэкситонной рекомбинацией при определенном значении энергии.

Если в InAs квантовых точках, как отмечалось выше, не трудно было реализовать заполнение p-, d- и даже f-оболочек при больших накачках, то в квантовых точках небольшого размера в случае широкозонных полупроводников, в частности II–VI, такая задача оказалась практически невыполнимой, возможно из-за Оже-процессов безызлучательной рекомбинации.

2.2.3. ФОТОНИКА ОДИНОЧНОЙ INAS КВАНТОВОЙ ТОЧКИ В ОТСУТСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

К настоящему времени наиболее интересные результаты получены по фотонике одиночной квантовой точки в отсутствии магнитного поля в InGaAs/GaAs гетероструктурах, где квантовые точки выращены с помощью метода Странского-Крастанова в условиях самоорганизованного роста. Примечательно, что в случае InGaAs/GaAs квантовых точек удается успешно наблюдать все наиболее

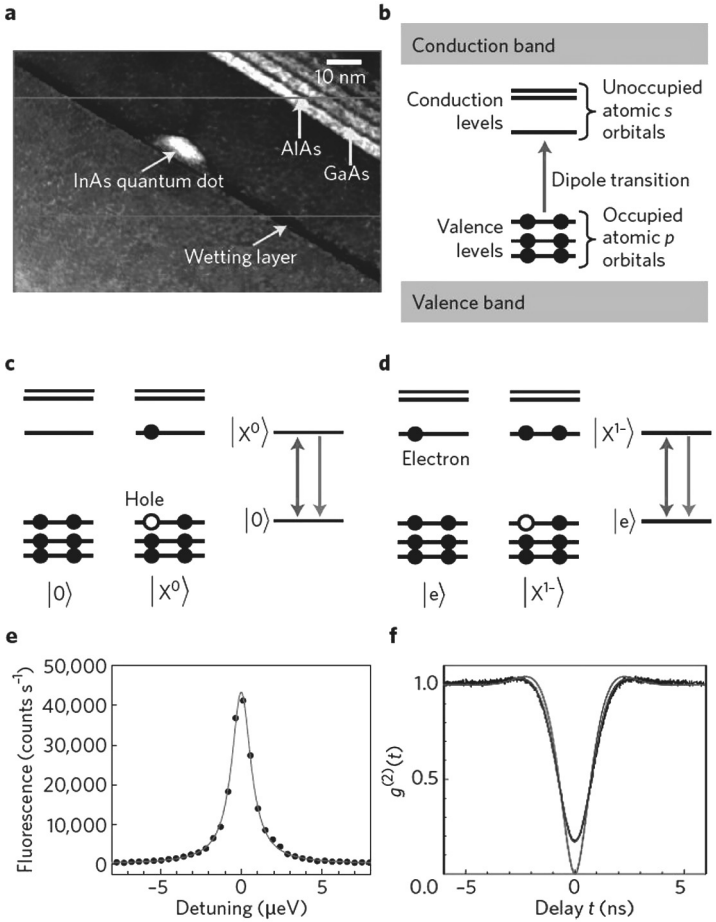

Рис. 2.10
Фотоника одиночной квантовой точки в отсутствии магнитного поля [28]:

a — изображение одиночной InAs-квантовой точки, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа; *b* — диаграмма энергетических уровней одиночной квантовой точки; *c* — возбуждение экситона X^0 в незаряженной (нейтральной) квантовой точке; *d* — оптическое возбуждение триона, $|X^{1-}\rangle$, в квантовой точке, заряженной одним электроном; *e* — лазерная спектроскопия (спектр возбуждения) спонтанной люминесценции одиночной квантовой точки, отвечающей переходу $|X^0\rangle \to |0\rangle$, $T = 4{,}2$ К: *1* — контур, показывающий аппроксимацию формы спектра возбуждения лоренцианом; *f* — коррелятор интенсивностей второго порядка, $g^{(2)}(t)$, измеренный с помощью интерферометра Хэнбери Брауна — Твисса: *1* — экспериментально измеренная кривая, *2* — кривая получена с учетом конечной разрешающей способности детекторов.

интересные спектроскопические явления, ранее установленные для двухуровневых атомных систем. К их числу относятся наблюдения: лоренцевского контура экситонной линии резонансного поглощения [24]; индуцированной прозрачности и уширения линии резонансного поглощения с увеличением мощности резонансной накачки [25]; осцилляций Раби [26]; динамического эффекта Штарка [27]; эффекта разгруппирования фотонов [28] (см. рис. 2.10*e*).

На рисунке 2.10*a* представлено изображение одиночной InAs-квантовой точки на смачивающем слое, встроенной в гетеослой GaAs, которое получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Рассогласование решеток InAs и GaAs достаточно большое и составляет 7%, поэтому самоорганизованный рост квантовых точек происходит благодаря возникающим сильным напряжениям в плоскости гетеослоев. Квантовые точки в данном случае формируются при ~ 1,5 монослоях InAs. Они имеют линзообразную форму с диаметром основания ~ 20 нм и высотой ~ 5 нм. При таких размерах полное число атомов в квантовой точке составляет $\sim 10^5$. Подчеркнем, что достаточно совершенные кантовые точки с такими размерами пока не удается создавать средствами электронной литографии. InAs квантовые точки в условиях самоорганизованного роста представляют собой высоко концентрированный сплав с Ga, относительная плотность которого уменьшается от основания к вершине квантовой точки. Сильные пространственные ограничения (квантовый конфайнмент) сопровождается появлением в энергетическом спектре квантовой точки нескольких электронных и дырочных уровней размерного квантования, схематически показанных на рисунке 2.10*b*.

Выше энергий размерного квантования расположены зоны смачивающего двумерного слоя и еще выше по энергии — зоны объемного GaAs. Между уровнями размерного квантования в соответствии с правилами отбора могут происходить оптические переходы. На рисунке 2.10*c* схематически изображены: состояние вакуума — $|0\rangle$ и фотовозбужденного нейтрального экситона (или электрон-дырочной пары) — $|X^0\rangle$, которые можно рассматривать как

основное и возбужденное состояния двухуровневого атома, соответственно (красная стрелка указывает на оптическую связь, а синяя — на спонтанный излучательный переход). Если квантовую точку зарядить одним электроном (см. рис. 2.10*d*), в этом случае $|e\rangle$ — обозначает основное состояние, а $|X^{1-}\rangle$ — соответствует возбужденному состоянию, в котором два электрона образуют спиновый синглет, а также имеется одна фотовозбужденная дырка. На другом языке возбужденное состояние представляет собой отрицательно заряженный трион (или комплекс из трех частиц с эффективными массами). Наконец очень интересна лазерная спектроскопия одиночной квантовой точки. На рисунке 2.10*e* представлен контур линии резонансной люминесценции, измеренной в условиях сканирования по частоте узкой линии возбуждающего перестраиваемого лазера. Ширина линии возбуждения спонтанной люминесценции составляет 1,6 мкэВ (400 Мгц, соответствующее радиационное время около 0,5 нс). С этими данными согласуются измерения коррелятора интенсивностей второго порядка, $g^{(2)}(t)$, выполненные для этой же квантовой точки с помощью двулучевого интерферометра интенсивностей Хэнбери Брауна — Твисса (рис. 2.10*f*). На рисунке отчетливо виден эффект разгруппирования фотонов (untibunching effect), характерный для двухатомных ангармонических атомных систем, к числу которых относится исследованная 2-х уровневая система квантовой точки. По ширине измеренного контура коррелятора $g^{(2)}(t)$ оценивается время когерентности 2-х уровневой системы, которое в рассматриваемом случае составляет около одной наносекунды (этому отвечает длина когерентности около 300 м). О таких измерениях речь пойдет также в конце настоящей главы.

2.3. ЗАРЯЖЕННЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Реальные атомы и молекулы в окружающей нас природе могут существовать в устойчивых заряженных состояниях, т. е. являться ионами. Знак и величина заряда атомных ионов отражают их «склонность» к последовательному заполнению электронных орбиталей (принцип Aufbau) [31] и к оптимизации устойчивых многоэлектронных конфигураций с максимальным результирующим спином (правило Хунда) [19]. По этой причине атомные (молекулярные) ионы, как правило, униполярны (заряжены положительно, либо отрицательно), а их дискретный заряд ограничен сверху, вне зависимости от химического окружения. Примерами могут служить заряженные ионы: атома водорода (H^{-1}), молекулы водорода (H_2^+), атомов кислорода (O^{-1}, O^{-2}), атомов железа (Fe^{+2}, Fe^{+3}) и многих других элементов периодической системы.

Проблемой стабильности атомных (молекулярных) ионов начали активно заниматься уже в 1920-х гг., фактически с момента рождения квантовой механики. Так, ион водорода, H^{-1}, впервые был рассмотрен Бете еще в 1929 г. [32]. В своих расчетах Бете использовал трехпараметрическую вариационную волновую функцию. Независимо и примерно в то же время Хиллераас предложил аналогичную вариационную волновую функцию для определения основного состояния атома He и других атомов с двумя электронами [33, 34]. Более точное вариационное решение для H^{-1} нашел Чандрасекар в 1944 г. [35]. В сороковые годы прошлого столетия свойства отрицательного иона водорода приобрели большую практическую ценность, в связи с проблемой прозрачности солнечной атмосферы и околозвездного пространства.

В физике элементарных частиц концепция заряженных «полиэлектронных» комплексов была введена Уиллером в 1946 г. [36]. Примерно тогда же стабильность молекул и ионов позитрония была проанализирована в работах Хиллерааса и Оре [37] в рамках вариационного подхода. Массы электрона и позитрона равны, и в этой сложной многочастичной задаче нет малого параметра, по которому можно было бы вести разложения. Несмотря на равенство масс, молекула и ионы позитрония, согласно вариационным вычислениям, оказываются стабильны, хотя их энергии связи очень малы (менее двух процентов, в сравнении с соответствующим Ридбергом). Именно поэтому, скорее всего, молекулы позитрония и позитрониевые ионы

до сих пор с достаточной степенью надежности экспериментально не обнаружены.

Проводя аналогию с «полиэлектронными» комплексами, Лампорт в 1958 г. ввел в физику полупроводников концепцию многочастичных электронно-дырочных комплексов [38]. Он предположил, что в неравновесном электронно-дырочном газе в полупроводнике могут существовать стабильные и более сложные, чем экситон, многочастичные электронно-дырочные структуры с эффективными массами: электрически нейтральные молекулы (связанные состояния двух экситонов, именуемые часто биэкситономи) и заряженные экситонные ионы, или трионы (связанные состояния экситона с электроном или дыркой). Обзор свойств таких свободных комплексов в объемных полупроводниках содержится, например, в [39]. Хотя из вариационных расчетов стабильность экситонных трионов следует при любых отношениях эффективных масс электронов и дырок, их энергии связи в объемных полупроводниках менее 0,1 экситонного Ридберга (так, в объемных полупроводниках Ge, GaAs эти энергии составляют всего лишь десятые мэв) [40, 41]. По этой причине, парциальная доля свободных трионов в неравновесном и достаточно разреженном электронно-дырочном газе ($na_B^3 \ll 1$), как правило, не велика, и такие заряженные комплексы в свободном состоянии до сих пор надежно не наблюдались в объемных полупроводниках.

Стабильность заряженных экситонных комплексов существенно возрастает в низкоразмерных полупроводниках (т. е. в условиях квантового конфайнмента). Это обусловлено, в частности, тем, что электроны и дырки имеют меньше степеней свободы при пространственных ограничениях, а это, в свою очередь, уменьшает вклад кинетической энергии в основное состояние многочастичной системы. При пространственных ограничениях возрастает роль связывающего частицы кулоновского потенциала, и, как следствие, взаимно притягивающиеся частицы «проводят» больше времени друг возле друга. Примером может служить двумерный экситон, у которого теоретическое значение энергия связи в 4 раза больше, чем у соответствующего ему трехмерного аналога. Самые большие изменения при уменьшении размерности претерпевают обменная и корреляционная энергии, и это обусловливает значительное увеличение энергии связи сложных многочастичных систем и, в частности, трионов. Выполненные расчеты [42–44] продемонстрировали, что энергия связи триона в квантовых ямах может возрастать почти на порядок, по сравнению с этой величиной в объемных полупроводниках. Заряженные экситонные комплексы, трионы, были впервые обнаружены в CdTe-квантовых ямах в работе [45], а в GaAs-квантовых ямах в работе [46]. Однако до сих пор нет прямых доказательств и поэтому окончательной уверенности, что наблюдаемые в квантовых ямах заряженные экситоны являются свободными. Скорее всего, в реальных полупроводниках с квантовыми ямами они локализованы благодаря латеральным флуктуациям случайного потенциала из-за неизбежного присутствия в структурах разнообразных дефектов [47].

2.3.1. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

В настоящее время исследуются различные полупроводниковые объекты с квантовыми точками, а также применяются разнообразные способы, позволяющие управлять величиной и знаком заряда в квантовой точке. Остановимся на некоторых из них. Один из распространенных способов формирования заряженных квантовых точек основывается на использовании электрических затворов. Формируемые в этом случае квантовые точки можно назвать электростатическими. Одна из схем создания такого «искусственного атома», или квантовой точки, показана на рисунке 2.10 [48]. В этой схеме электростатическое поле создает внутри полупроводниковой структуры, в частности в гетероструктуре, пространственные ограничения для свободного движения электронов. Отрицательные заряды можно управляемым образом накапливать в потенциальной яме с помощью напряжения на затворе, благодаря слабой туннельной связи с контактными областями

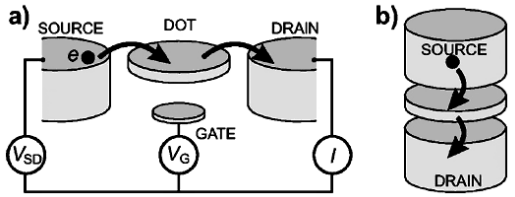

Рис. 2.11
Схематическое изображение заряженной «электростатической» квантовой точки:

a — в латеральной геометрии; *b* — вертикальной геометрии. Квантовая точка, изображенная в виде диска, связана с резервуарами (контактными областями) стока (справа) и истока (слева) туннельными барьерами. Ток через квантовую точку может быть измерен с использованием напряжения сток-исток V_{SD} при вариации напряжения на затворе V_G.

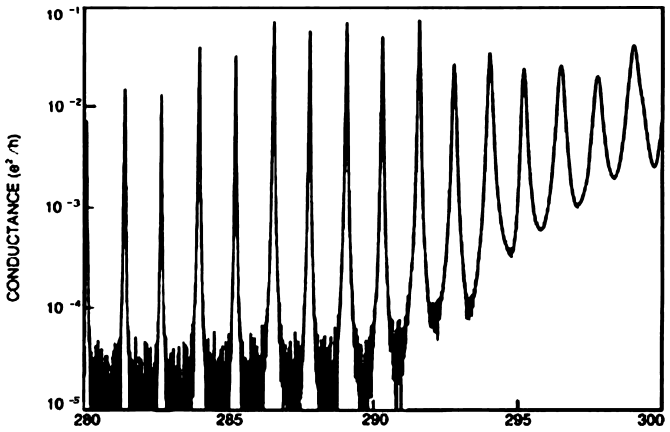

Рис. 2.12
Осцилляции кондактанса в единицах e^2/h (вертикальная ось) при протекании тока через квантовую точку в функции напряжения на затворе в мэВ (горизонтальная ось) [48]:

схема работает как одноэлектронный транзистор ($T = 60$ мК).

(стоком и истоком, рис. 2.11). Равным образом потенциальную яму можно и обеднять электронами.

Такого типа квантовые точки изучаются с помощью дальней ИК-спектроскопии, а также с помощью исследований электронного транспорта. Один из методов изучения внутренней структуры обычного атома состоит в измерениях энергии, которая необходима для того, чтобы

добавить (или удалить) электрон из атома. Для атомов это осуществляется с помощью фотоэлектронной спектроскопии (можно вспомнить классические эксперименты Джеймса Франка и Густава Герца из курса по атомной физике). В случае электростатических квантовых точек эта задача решается экспериментально с помощью исследования кондактанса. В качестве иллюстрации рисунке 2.12 демонстрирует зависимость тока через контролируемый барьер в функции напряжения между затвором и квантовой точкой.

Кондактанс демонстрирует поразительно красивую картину узких резонансных пиков, практически эквидистантно расположенных в шкале напряжений на затворе, V_G. Простые вычисления распределенной емкости между квантовой точкой и затвором показывают, что период расположения эквидистантных пиков кондактанса есть не что иное, как напряжение, необходимое для того, чтобы добавить один электрон в квантовую точку. Такие устройства — квантовая точка с контролируемым туннельным барьером — получили, в дальнейшем, название одноэлектронного транзистора (в том смысле, что такого рода транзистор включается только при попадании одного электрона в квантовую точку). Простая теория, основанная на модели кулоновской блокады, объясняет периодичность резонансных пиков кондактанса (см. например [49]). Смысл модели легко понять, если учесть, что нужно затратить энергию масштаба e^2/C, чтобы «перенести» один электрон из металлического контакта через туннельный барьер в квантовую точку. Здесь C — распределенная в системе емкость. Величина e^2/C есть не что иное, как кулоновская щель, которую преодолевает электрон при туннельном транспорте. Такой одноэлектронный транзистор работает, когда температура $k_Б T \ll e^2/2C$. Если проводить аналогию с обычными атомами, то щель в туннельном спектре определяется электрон-электронным взаимодействием и равна разности энергий ионизации и электронного сродства. В атоме водорода эта энергия очень велика — 12,85 эв. В рассматриваемом случае квантовой точки эта энергия на много порядков меньше, из-за ее

больших размеров объекта в сравнении с атомными размерами. Электростатические квантовые точки, вне сомнений, уникальны для приложений, основанных на одноэлектронном транспорте. Однако такого типа квантовые точки очень слабо взаимодействуют со светом, поскольку электростатические затворы сильно пространственно разделяют электроны и дырки и тем самым значительно редуцируют величину дипольного момента, ответственного за оптический переход.

Остановимся сейчас на другом типе квантовых точек, которые можно заряжать и которые достаточно сильно взаимодействуют со светом и поэтому перспективны для приложений в фотонике и оптоэлектронике. Эти объекты приготавливаются с помощью эпитакиального, самоорганизованного роста квантовых точек на гетерограницах. Поскольку с помощью света генерируются электрически

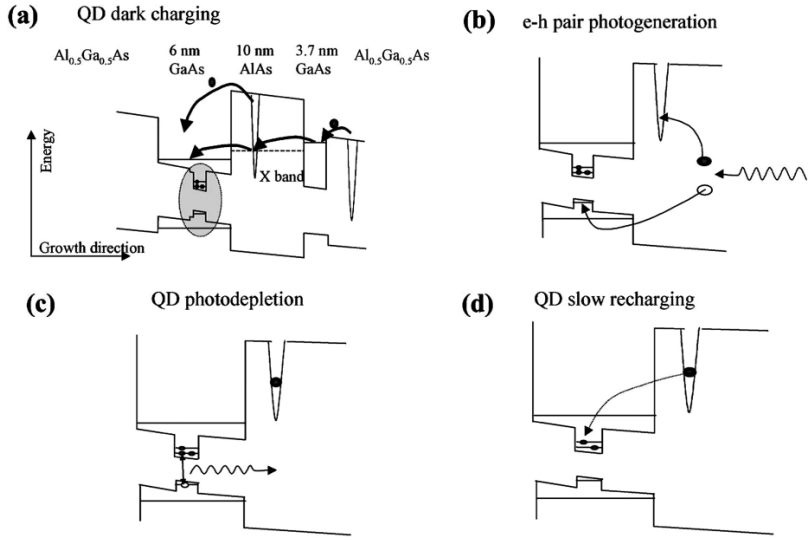

Рис. 2.13
Схематические изображения изменения результирующего заряда квантовой точки (КТ):

a — за счет изменения плотности легирующей примеси в отсутствии подсветки; *b* — за счет изменения мощности подсветки; *c* — с помощью увеличения области обеднения примесными центрами; *d* — управлением скоростью перезарядки.

нейтральные электрон-дырочные пары, для зарядки такого типа квантовых точек приходится использовать специальные приемы. Один из них состоит в следующем (рис. 2.13) [50]. Справа и слева от гетерограницы с самоорганизованными квантовыми точками выращиваются две квантовые ямы большей и меньшей ширины. С помощью δ — легирования мелкими донорами в более широкой квантовой яме можно даже без подсветки накопить электроны. Эти электроны, в силу близости, могут «перетекать» в квантовые точки и заряжать их отрицательным, дискретным зарядом. Однако при подсветке, генерирующей *e-h* пары в объемной части структуры, происходит обеднение электронами, и величину этого обеднения можно регулировать мощностью света. При обеднении гетерограница, а следовательно квантовые точки, заряжаются положительным дискретным зарядом.

Другой способ зарядки самоорганизованных квантовых точек реализуется при работе гетероструктуры в режиме диода. Квантовые точки легко заряжаются электронами при протекании тока через структуру (см. рис. 2.13). В отличие от атомных объектов, квантовые точки обладают очень большой электростатической емкостью, поэтому их электрический дискретный заряд можно менять в достаточно больших пределах управляемым образом. Это достигается в структурах с квантовыми точками при использовании электрических затворов (см. рис. 2.14).

В условиях зарядки самоорганизованных квантовых точек существенны следующие величины энергий. Во-первых, это энергия зарядки $\mu_N = E_N - E_{N-1}$, которую необходимо затратить, чтобы добавить носитель (электрон либо дырку) в квантовую точку к уже имеющимся $N-1$ зарядам. Тут могут быть заметные отступления от правил Офбау и Хунда, из-за удерживающего носители потенциала не кулоновского происхождения. Во-вторых, это энергия излучательной рекомбинации *e-h* пары $\Delta E_{eh}(N_e, N_h)$ в присутствии $(N_e - 1)$- и $(N_h - 1)$-электронов и дырок.

Теперь можно проанализировать, каким образом видоизменяются спектры излучения электрически заряженных квантовых точек в зависимости от знака и величины

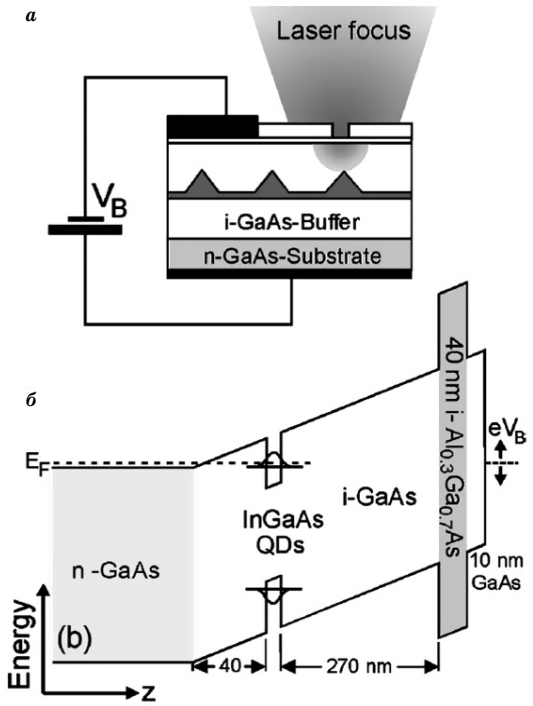

Рис. 2.14
Схематическое изображение зарядки квантовой точки электронами с помощью электрического затвора:

а — схема фотодиода в комбинации с ближнепольным микроскопом); *б* — энергетическая диаграмма гетероструктуры с квантовыми точками при нулевом приложенном напряжении. Ось энергий направлена вертикально, горизонтально расположена ось *z*, перпендикулярная гетеослоям.

заряда. Для энергии испущенного фотона, вследствие рекомбинации электронно-дырочной пары из основного состояния квантовой точки, содержащей в общем случае N_e-электронов и N_h-дырок, можно записать следующее выражение [50]:

$$\Delta E_{e_1,h_1}^{(N_eN_h)} = \left[E_{e_1} - E_{h_1} - J_{e_1,h_1}\right] - \left[\sum_{i=2}^{N_e}(J_{e_1,e_i} - J_{h_1,e_i}) + \sum_{j=2}^{N_h}(J_{h_1,h_j} - J_{e_1,h_j})\right] + \left[\Delta_{exch}^{(N_e)} + \Delta_{exch}^{(N_h)}\right] + \Delta_{corr}^{(N_eN_h)}. \quad (2.9)$$

Здесь первое слагаемое (в квадратных скобках) соответствует энергии излучения электронно-дырочной пары или экситона из основного состояния незаряженной квантовой точки, $E_{e_1}(E_{h_1})$ — энергии нижайшего одноэлектронного (дырочного) уровней, J_{e_1,h_1} — энергия связи *e-h* пары. Второе слагаемое в квадратных скобках представляет собой «кулоновский сдвиг», (δE_{coul}). Это слагаемое является разностью между энергиями кулоновского отталкивания и притяжения между рекобинирующим экситоном и остальными носителями заряда. В полностью симметричном случае, когда волновые функции электронов и дырок одинаковы, это слагаемое равно нулю. Однако, если дырки (электроны) сильнее локализованы, чем электроны (дырки), тогда это кулоновское слагаемое обеспечивает «красный» (либо «синий») спектральный сдвиг при зарядке квантовой точки электроном (либо дыркой). Третье слагаемое в квадратных скобках связано с обменным взаимодействием (так называемый обменный сдвиг). При зарядке квантовой точки это слагаемое изменяется, однако его знак всегда отрицательный, как при зарядке точки электронами, так и при зарядке дырками. Этот член ответственен также за мультиплетную структуру спектра излучения, поскольку в незаполненных открытых оболочках, в конечном состоянии, раскрывается сложная структура спиновых мультиплетов. Последнее слагаемое (корреляционный сдвиг, δE_{cor}) связан с разностью корреляций взаимодействующих носителей заряда в квантовой точке. Это слагаемое тоже дает всегда отрицательный вклад. В полупроводниковых структурах более высокой размерности, таких как квантовые нити, квантовые ямы, объемные полупроводники волновые функции носителей оказываются делокализованными, по меньшей мере, в одном направлении. По этой причине кулоновский сдвиг в формуле (2.9) гораздо меньше корреляционного сдвига. Как следствие, спектральные сдвиги в сторону меньшей энергии («красный» сдвиг) происходят при зарядке квантовой точки как электронами, так и дырками. В квантовых точках, чьи размеры сравнимы или меньше экситонного боровского радиуса, корреляционные слагаемые

меньше кулоновского и обменного слагаемых. Поэтому в определенных случаях положительное кулоновское слагаемое может превосходить обменные и корреляционные члены и тем самым обусловливать «синий» спектральный сдвиг фотолюминесценции при зарядке квантовой точки. Реальная картина поведения спектров излученя квантовых точек при зарядке электронами (дырками) может быть установлена только на основе микроскопических вычислений. Такие расчеты были выполнены в работе [50]. Для более надежных вычислений различных слагаемых в формуле (2.9) использовался метод псевдопотенциала, развитый в [51] (см. также [52, 53]). Метод псевдопотенциала учитывает автоматически свойства расплава, спин-орбитальное взаимодействие, а также напряжение на гетерограницах и в самой квантовой точке. Первые три слагаемых получены в первом порядке теории возмущений, тогда как последний (корреляционный) член получен вы-

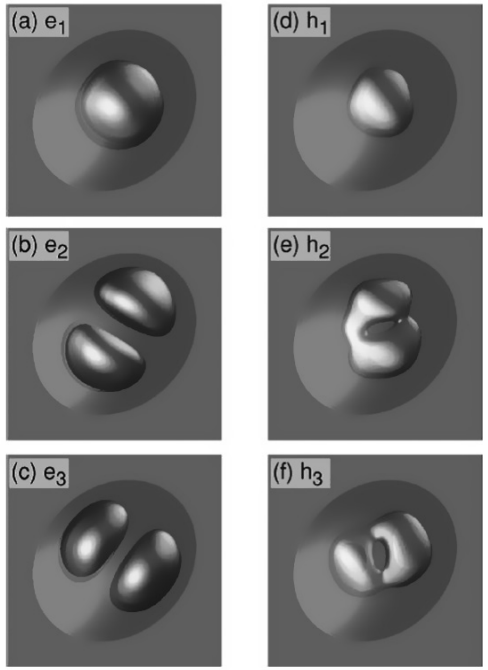

Рис. 2.15
Расчеты пространственного распределения зарядов электронов (слева) и дырок (справа) в различных состояниях [50]:

показанные изоповерхности охватывают 75% зарядовой плотности как электронов, так и дырок.

числением конфигурационных межчастичных взаимодействий. Расчеты выполнялись для квантовой точки, имеющей форму слегка деформированной линзы с длинами осей 45 и 38 нм (в направлениях [110] и $[\bar{1}10]$) и высотой 2,8 нм.

На рисунке 2.15 представлены рассчитанные плотности зарядов (изосферы) для электронов и дырок в квантовой точке для трех нижайших энергетических уровней размерного квантования. Изображенные изосферы охватывают примерно три четверти соответствующих зарядов. Рисунок отчетливо демонстрирует, что дырки в основном и возбужденных состояниях локализованы гораздо сильнее электронов.

Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными, полученными из анализа спектров люминесценции в условиях стационарного и импульсного возбуждения (рис. 2.16).

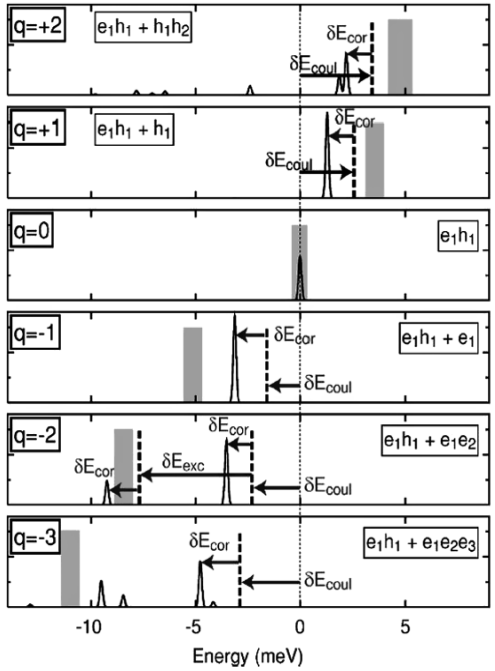

Рис. 2.16
Сравнение рассчитанных энергий переходов (сплошные линии) при рекомбинации *e-h* пар с теми же величинами, измеренными экспериментально (серый цвет) [50]:

горизонтальными стрелками указаны кулоновский (δE_{coul}), обменный (δE_{exc}) и корреляционный (δE_{cor}) энергетические сдвиги в спектрах излучения; q — числа отрицательных (положительных) зарядов.

Энергии измерены относительно спектральной позиции линии, соответствующей электронно-дырочной рекомбинации из основного состояния незаряженной квантовой точки, (e_1-h_1). Широкие теневые полосы суммируют результаты эксперимента. Видно, что расчеты согласуются с экспериментальными наблюдениями, а имеющие место рассогласования можно отнести к неточному знанию геометрических параметров квантовой точки. Основной результат состоит в том, что «синий» сдвиг линии излучения происходит при зарядке квантовой точки дырками, тогда как «красный» сдвиг — в условиях накопления в точке отрицательного заряда [50–53]. Таким образом, рисунки 2.15 и 2.16 демонстрирует фундаментальное различие между нейтральными экситонами и заряженными экситонами (трионами) в полупроводниковых системах низкой размерности. Отрицательно заряженные экситоны в квантовых точках по внутренней структуре близки к их атомным заряженным аналогам, их энергии излучательной рекомбинации сдвинуты в сторону меньших энергий, по сравнению с излучением нейтральных комплексов. Положительно заряженные экситоны в квантовых точках, в отличие от их аналогов — положительно заряженных молекул, имеют большие рекомбинационные энергии. Эти наблюдения весьма существенны для возможных приложений, поскольку энергии излучения квантовых точек могут изменяться контролируемым образом в условиях инжекции носителей заряда.

2.3.2. КУЛОНОВСКАЯ БЛОКАДА И КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ЗАРЯД INAS ОДИНОЧНОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ

С возможностями манипулирования электронным спином в одиночных и в объединенных в молекулы квантовых точках связывают большие надежды приложений в информационных технологиях, что уже привело к возникновению целого направления исследований, именуемого *спинтроникой*. Спин электрона (дырки) в квантовых точках самоорганизованных ансамблей в гетероструктурах рассматривается в качестве перспективного

инструмента в создании квантового бита (qudit) для квантовых вычислений. В этой проблеме становится чрезвычайно актуальным умение управляемым и надежно контролируемым образом заряжать квантовую точку одним или несколькими электронами (дырками), а также удерживать заряд и уметь считывать его спиновое состояние оптическими средствами. Ранее уже говорилось, что такую задачу удается решить, размещая гетеослой с квантовыми точками вблизи к сильно легированному электронному n^+-слою в структурах с Шоттки-затворами. Сейчас остановимся на более тонкой технике, позволяющей управлять зарядом квантовой точки и контролировать его in situ в устройствах с вертикальным туннелированием (vertical tunneling devices), (см. рис. 2.17). Квантовые точки находятся в туннельном контакте с встроенным n^+-легированным металлическим слоем. Блокирующий AlAs/GaAs барьер препятствует протеканию тока к поверхности структуры. Шоттки-затвор на поверхности гетеросруктуры позволяет регулировать электрическое поле внутри гетероструктуры. Типичные масштабы GaAs-туннельного барьера 12–40 нм; GaAs-слоя, накрывающего квантовые точки (capping layer), 10–150 нм; блокирующего AlAs/GaAs барьера около и более 100 нм; наконец, типичные толщины полупрозрачного Ti/Au Шоттки-затвора 5–10 нм. Напряжение на затворе, V_g, наклоняет зоны и сдвигает нижайший уровень электронного размерного квантования в КЯ относительно уровня Ферми во встроенном электроде так, как это показано на рисунке 2.17*б*. При низких температурах и больших отрицательных напряжениях нижайший электронный уровень размерного квантования лежит выше уровня Ферми, и поэтому этот уровень опустошен. Если при достаточно больших положительных напряжениях электронный уровень окажется ниже уровня Ферми, но достаточно близко к нему, то уровень размерного квантования заселяется одним электроном; при больших сдвигах уровень заселяется двумя и более электронами. Наблюдаемые ступени в зависимости энергии фотолюминесценции в функции напряжения на затворе соответствуют различным заряжен-

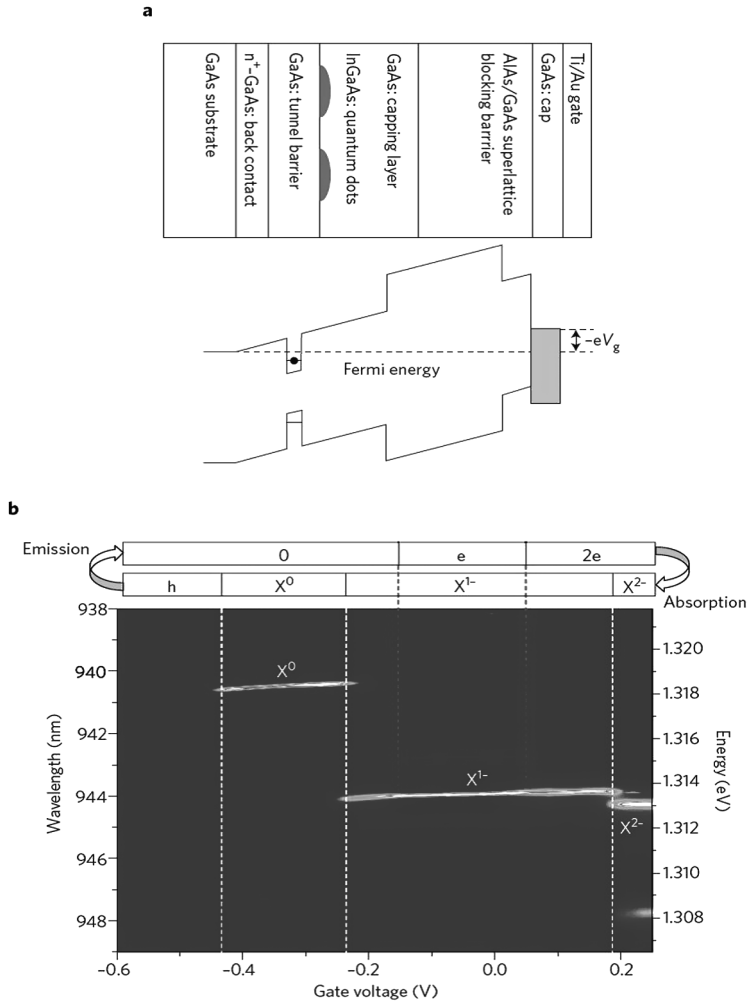

Рис. 2.17
Кулоновская блокада одиночной квантовой точки [28]:

а — типичная слоистая InGaAs/GaAs гетероструктура для экспериментов, позволяющих контролировать зарядовое состояние КТ; *b* — качественно изображенный наклон зон при приложенном напряжении на затворе, пунктирная линия отвечает положению уровня Ферми в структуре; *в* — фотолюминесценция (ФЛ) в представленной выше туннельной гетероструктуре в функции напряжения на затворе при $T = 4{,}2$ К; *1*, *2*, *5* — границы областей в шкале энергий, отличающихся зарядовым состоянием квантовой точки; *3*, *4* — линии, которые очерчивают область устойчивости зарядового состояния квантовой точки.

ным состояниям квантовой точки: X^0 — соответствует нейтральному экситону (связанной электрон-дырочной паре); X^{1-} — отрицательно заряженному триону (комплексу из двух электронов и одной дырки); X^{2-} — дважды отрицательно заряженному экситону (комплексу из трех электронов и одной дырки). Нужно заметить, что зарядка КТ в отсутствии дырки $|0\rangle \to |e\rangle$ происходит при несколько большем положительном напряжении затвора V_g, чем зарядка при наличии дырки $|X\rangle \to |X^{1-}\rangle$ из-за разницы кулоновских энергий: кулоновская энергия электрон-дырочного взаимодействия больше кулоновской энергии электрон-электронного взаимодействия в присутствии дырки. И наоборот, зарядка $|e\rangle \to |2e\rangle$ происходит при большем отрицательном значении V_g, поскольку состояние $|X^{2-}\rangle$ содержит три электрона и третий электрон, согласно принципу Паули, заполняет верхнюю оболочку с меньшими энергиями связи.

2.3.3. ФИЗИКА ОДИНОЧНЫХ СПИНОВ В ЗАРЯЖЕННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ И ДИАГРАММЫ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

В магнитном поле, ориентированном вдоль направления эпитаксиального роста гетероструктуры (направление z), электронные спиновые состояния $|\uparrow\rangle_z$ и $|\downarrow\rangle_z$ расщепляются и образуют спиновый зеемановский дублет (рис. 2.18*а*). Электронный g-фактор невелик ($g_e \cong -0{,}5$, величина расщепления — $30\mu eV/T$). Возбужденное состояние является трионом (X^{1-}-состояние), которое содержит два спаренных электрона и одиночную дырку. Спины дырки в трионе расщеплены из-за эффекта Зеемана (зеемановское расщепление тяжелой дырки составляет — $70\mu eV/T$). Для чистых состояний с тяжелой дыркой красные стрелки на рисунке указывают дипольно-разрешенные оптические переходы в соответствии с законом сохранения углового момента (правая циркулярная поляризация σ^+, спин $+1$; левая циркулярная поляризация σ^-, спин -1). В рамках приближения эффективной массы (или согласно $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-приближению) дырочное состояние конструируется из бло-

ховских состояний тяжелой дырки ($J, J_z = 3/2, \pm 3/2$), легкой дырки ($J,\ J_z = 1/2,\ \pm 1/2$), спин-орбитально отщепленной дырки ($J, J_z = 1/2, \pm 1/2$) и электрона ($S, S_z = 1/2, \pm 1/2$). Однако вклад тяжелой дырки является доминирующим благодаря сильному квантовому конфайнменту, большим напряжениям из-за рассогласования решеток эпитаксиальных слоев, большой ширине запрещенной

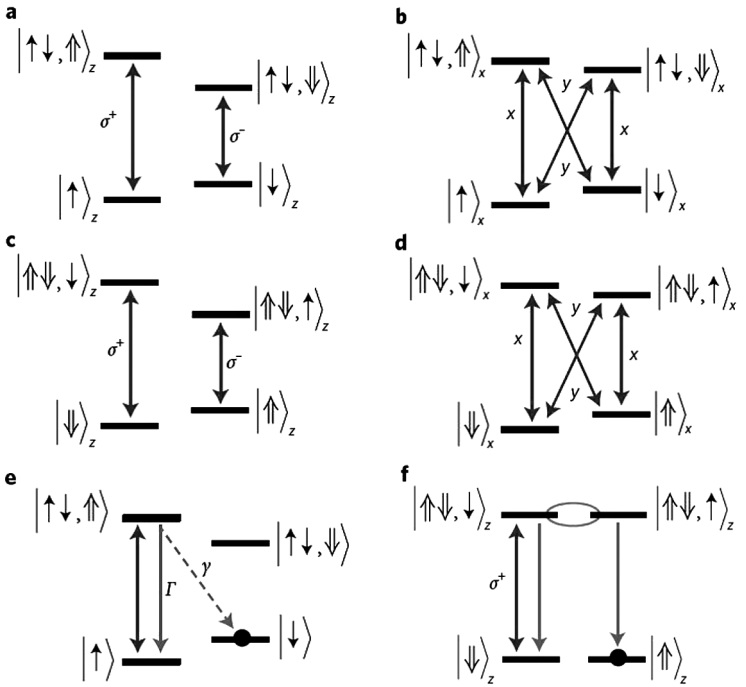

Рис. 2.18

a — оптическое возбуждение спиновых состояний одиночного электрона в квантовой точке $|\uparrow\rangle_z$ и $|\downarrow\rangle_z$ в магнитном поле H перпендикулярном гетеослоям (z-направление); *b* — магнитное поле параллельно плоскости гетеослоев (например, x-направление), электронное зеемановское расщепление остается таким же, как и в случае *a*, а зеемановское расщепление тяжелой дырки оказывается существенно меньшим; *c* — спиновые состояния одиночной дырки в квантовой точке $|\Uparrow\rangle_z$ и $|\Downarrow\rangle_z$ в магнитном поле, перпендикулярном гетеослоям (z-направление); *d* — диаграммы уровней и оптических переходов в квантовой точке, заряженной одиночной дыркой, в случае ориентации магнитного поля в плоскости гетеослоев (x-направление x); *e* — работа с электронным спином с помощью резонансной оптической накачки; *f* — оптическая накачка одиночного спинового состояния дырки в отсутствии магнитного поля ($H = 0$). Из обзора [28].

зоны и спин-орбитальному взаимодействию. В идеальном случае, когда дырочные состояния $|\Uparrow\rangle_z$ и $|\Downarrow\rangle_z$ имеют исключительно характер тяжелых дырок, правила отбора оптических переходов выглядят достаточно просто (показано на рис. 2.18*a*):

$$|\uparrow\rangle_z \leftarrow \sigma^+ \rightarrow |\uparrow\downarrow, \Uparrow\rangle_z;$$
$$|\downarrow\rangle_z \leftarrow \sigma^- \rightarrow |\uparrow\downarrow, \Downarrow\rangle_z.$$

Эксперимент показывает, что эти правила отбора достаточно «жесткие». Диагональные переходы $|\uparrow\rangle_z \leftrightarrow |\uparrow\downarrow, \Downarrow\rangle_z$ и $|\downarrow\rangle_z \leftrightarrow |\uparrow\downarrow, \Downarrow\rangle_z$ слабо разрешены из-за подмешивания легких дырок в спиновые состояния. Ситуация с дырочным спином в z-базисе показана на рисунке 2.18*c*. В этом случае возбужденные состояния содержат два спаренных по спину дырочных состояния и состояние одиночного электронного спина. В магнитном поле параллельном плоскости гетеослоев (например, x-направление) спиновые состояния в x-базисе испытывают подмешивание состояний в z-направлении. В этой геометрии «вертикальные» переходы происходят в x-линейной поляризации, а диагональные переходы — в y-линейной поляризации. Все эти четыре перехода имеют примерно одинаковую интенсивность. На рисунке 2.18*b* это продемонстрировано для электронного спина, а на рисунке 2.18*c* — для спина дырки.

Работа с электронным спином с помощью резонансной оптической накачки проиллюстрирована на рисунке 2.18*e*. Разрешенное оптическое возбуждение $|\uparrow\rangle_z \leftrightarrow |\uparrow\downarrow \Uparrow\rangle_z$ производится с помощью узкополосного лазера. Спонтанное излучение в случае вертикальных переходов $|\uparrow\downarrow \Uparrow\rangle_z \rightarrow |\uparrow\rangle_z$ происходит со скоростью Γ и в случае недиагональных (косых) переходов $|\uparrow\downarrow \Uparrow\rangle_z \rightarrow |\downarrow\rangle_z$ — со скоростью γ. Γ и γ превышают скорость спиновой релаксации, поэтому «косые» переходы переводят электроны в состояние $|\downarrow\rangle_z$. В случае ориентации магнитного поля параллельно гетеослоям $\Gamma \cong \gamma$, и такое инициирование спинового состояния составляет около наносек. Если магнитное поле перпендикулярно гетеослоям, то $\Gamma \gg \gamma$, поскольку диагональный переход запрещен. В этом случае инициирование спинового состояния может достигать микросек.

Наконец, оптическая накачка одиночного спинового состояния с тяжелой дыркой в отсутствии магнитного поля ($B = 0$) показана схематически на рисунке 2.18*f*. Разрешенный переход $|\Downarrow\rangle_z \leftrightarrow |\Uparrow \Downarrow \downarrow\rangle_z$ происходит в σ^+ поляризации. Спиновые состояния $|\Uparrow \Downarrow \downarrow\rangle_z$ и $|\Uparrow \Downarrow\rangle_z$ оказываются связанными (показано сплошной зеленой линией) благодаря слабому магнитному полю в плоскости гетеослоев, проистекающему от ядерных спинов. Спонтанное излучение из состояния $|\Uparrow \Downarrow \downarrow\rangle_z$ ведет к заполнению дырочного спинового состояния $|\Uparrow\rangle_z$, и этот процесс экранируется от лазера правилами отбора.

2.4. СИЛА ОСЦИЛЛЯТОРА И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ВРЕМЕНА ЭКСИТОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

Экситоны в квантовых точках, равно как и в других объектах пониженной размерности, демонстрируют свойства, которые разительно отличаются от поведения трехмерных водородоподобных экситонов в объемных полупроводниках. Эти особенности обусловлены в первую очередь сильным пространственным ограничением (конфайнментом) электронов и дырок в таких объектах. Наиболее очевидным эффектом является возрастание энергии связи экситонов. Так, в идеальной двумерной системе экситонный Ридберг в четыре раза превышает энергию связи трехмерного экситона при прочих равных параметрах. Поскольку электрон-фононное взаимодействие в основном не меняет рассеяние экситонов при понижении размерности электронной системы, становится понятным, почему экситоны продолжают определять линейные и нелинейные оптические свойства в полупроводниковых квантовых точках, проволоках и квантовых ямах даже при комнатной температуре. Нас здесь будут интересовать излучательные свойства экситонов в квантовых точках в экспериментальных условиях, когда поляритонными эффектами можно пренебречь. Для построения прозрачной физической картины удобно начать с определения силы осциллятора квазидвумерного экситона, так как эта

величина определяет излучательное время жизни и вероятность излучательного распада. Для двумерных экситонов, экспериментально и теоретически, установлена фундаментальная связь между излучательным временем жизни экситонов и шириной экситонной линии излучения, которая соответствует времени фазовой когерентности в случае однородного уширения [54, 55]. Поэтому зависимость радиационного времени жизни экситонов от однородной ширины экситонной линии излучения является отражением того факта, что когерентный объем экситонов определяется их рассеянием.

Сила осциллятора основного 1*s*-состояния 2D-свободного экситона в расчете на элементарную ячейку, вычисляемая в приближении эффективной массы для квантовой ямы с бесконечно высокими барьерами, дается выражением:

$$f_{ex}^{2D} = \Omega f_0 \left|\varphi_{1S}^{2D}(0)\right|^2 / L_Z, \qquad (2.10)$$

где Ω — объем элементарной ячейки; f_0 — квадрат дипольного матричного элемента на блоховских волновых функциях зоны проводимости (u_c) и валентной зоны (u_v), $f_0 = |\langle u_c|u_v\rangle|^2$; $\varphi_{1S}^{2D}(r_e - r_h)$ — 1*s* водородоподобная волновая функция, описывающая относительное электронно-дырочное движение в плоскости. Величина $\left|\varphi_{1S}^{2D}(0)\right|^2$ определяет вероятность нахождения электрона и дырки в одной и той же элементарной ячейке, а именно:

$$\left|\varphi_{1S}^{2D}(0)\right|^2 = 2/\pi a_{ex}^2(L_Z) = 2/A_{ex}, \qquad (2.11)$$

где A_{ex} — площадь сечения экситона с радиусом $a_{ex}(L_Z)$, который зависит от ширины квантовой ямы L_Z. В окрестности ($\mathbf{K} = 0$), в соответствии с законом сохранения импульса, все элементарные ячейки в квантовой яме дают вклад в оптический переход и результирующая сила осциллятора перехода F_{ex}^{2D} для 1*s*-состояния равна:

$$F_{ex}^{2D} = N f_{ex}^{2D} = f_0 \cdot 2A/A_{ex}, \qquad (2.12)$$

где N — число ячеек в объеме квантовой ямы, $N = AL_Z$, (A — площадь слоя квантовой ямы). Зависимость силы оптического перехода от толщины содержится неявно

в зависимости боровского радиуса экситона от толщины L_Z квантовой ямы, $a_{ex}(L_Z)$.

На самом деле не только экситоны вблизи $\mathbf{K} = 0$ дают вклад в оптический переход. При $T \neq 0$ даже однородная ширина экситонной линии не является δ-функцией и имеет определенную спектральную ширину $\Delta(T)$, которая определяется, например, взаимодействием экситонов с акустическими фононами (в реальных структурах вклад в ширину линии дает также рассеяние на разнообразных дефектах). В случае конечной ширины экситонной линии, сила экситонного перехода может быть определена, если силу осциллятора при $\mathbf{K} = 0$ равным образом разделить между состояниями в пределах спектрального интервала $\Delta(T)$. В двумерном случае число состояний в интервале $\Delta(T)$ дается выражением:

$$\mathrm{D}(E)\Delta(T) = A(M/2\pi\hbar^2)\Delta(T), \quad M = m_e + m_h, \qquad (2.13)$$

и тогда для силы осциллятора перехода получим:

$$F_{ex}^{2\mathrm{D}} = f_0 x 4\pi\hbar^2 / A_{ex}\Delta(T)M. \qquad (2.14)$$

Если ввести энергию связи квазидвумерного экситона

$$E_{ex}^{2\mathrm{D}} = \hbar^2 / 2\mu_{ex}(a_{ex}^{2\mathrm{D}})^2,$$

где μ_{ex} — приведенная масса, $\mu_{ex}^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, то уравнение (2.14) можно переписать в виде:

$$F_{ex}^{2\mathrm{D}} = 8f_0[E_{ex}^{2\mathrm{D}} / \Delta(T)]\mu_{ex} / M. \qquad (2.15)$$

В излучательную рекомбинацию будет давать вклад только парциальная часть, $r(T)$, из всей спектральной ширины. В случае Максвелловского распределения эту парциальную долю 2D экситонов можно определить следующим образом:

$$r(T) = 1 - \exp(-\Delta(T))/k_{\mathrm{Б}}T. \qquad (2.16)$$

С учетом этого фактора эффективная сила излучательной аннигиляции экситонов определяется следующим выражением:

$$F_{ex,eff}^{2\mathrm{D}} = 8f_0 E_{ex}^{2\mathrm{D}} \frac{\mu}{M}\frac{r(T)}{\Delta(T)}. \qquad (2.17)$$

Используя выражение (2.17) легко получить время излучательной аннигиляции экситонов [56]:

$$\tau_{ex}^{2\mathrm{D}} = \frac{2\pi\varepsilon_0 m_0 c^3}{ne^2\omega^2 F_{ex,eff}^{2\mathrm{D}}}, \qquad (2.18)$$

где n — показатель преломления; c — скорость света; m_0 — масса свободного электрона; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Подставляя (2.17) в (2.18) окончательно получаем:

$$\tau_{ex}^{2\mathrm{D}} \propto (E_{ex}^{2\mathrm{D}})^{-1}(M/\mu)\Delta(T)/r(T). \qquad (2.19)$$

Итак, из выражения (2.19) следует явная линейная зависимость излучательного времени от ширины экситонной линии излучения, помимо неявной зависимости от самой ширины квантовой ямы L_Z. Для более прозрачного физического понимания этой взаимосвязи полезно сравнить полученный результат для свободных экситонов в квантовой яме с рекомбинацией связанного экситона. Сила осциллятора связанного экситонного комплекса в объемном полупроводнике рассчитывалась в работе Рашба и Гургенишвили [57], а для двумерных связанных экситонных комплексов в работе [58]. Выражение для силы осциллятора связанного экситона можно получить, если в формуле (2.12) заменить число элементарных ячеек в расчете на единицу площади в квантовой яме на число элементарных ячеек, которое охватывает огибающая волновой функции экситона. После такой замены для силы осциллятора экситонного комплекса, в расчете на один примесный атом, получим:

$$F_{Bex}^{2\mathrm{D}} = 2f_0 A_{Bex} / A_{ex}. \qquad (2.20)$$

Таким образом, сила осциллятора, в расчете на примесный атом, на много превышает силу осциллятора оптического перехода свободного экситона, в расчете на элементарную ячейку, и фактор такого усиления определяется отношением «объема» связанного экситона к объему элементарной ячейки. В литературе этот эффект известен как «гигантские силы осциллятора» связанных экситонных комплексов в полупроводниках с прямой щелью [57].

Теперь перейдем непосредственно к экситону в квантовой точке, т. е. связанной кулоновским взаимодействием электрон-дырочной паре в условиях трехмерного конфайнмента. Такая ситуация возникнет, в частности, при локализации экситонов в латеральных ловушках (т. е. в плоскости квантовой ямы), обусловленных флуктуациями случайного потенциала того или иного происхождения (например, такие ловушки могут возникать вследствие флуктуаций ширины квантовой ямы). Такие локализованные экситоны могут рассматриваться в прямой аналогии с двумерными связанными экситонами. Для этого в формуле (2.20) вместо A_{Bex} следует подставить площадь домена-ловушки, A_D, в которой локализовался экситон. В результате получим для результирующей силы осциллятра перехода в квантовой точке, F^{QD}, выражение:

$$F^{QD} = 2f_0 A_D / A_{ex}. \qquad (2.21)$$

Подставляя (2.12) в (2.10) нетрудно получить выражение для излучательного времени жизни экситона в квантовой точке. Если в качестве примера принять масштабы конфайнмента в квантовой точке на основе гетероструктуры InGaAs/GaAs равным 15 нм, то для излучательного времени экситона получим $\tau_{ex}^{QD} \le 1$ нс, что хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями при гелиевых температурах.

Остановимся на вопросе температурной зависимости излучательного времени жизни экситонов. Такая зависимость предсказывается и экспериментально наблюдается только для свободных экситонов, и обусловлена зависимостью $\Delta(T)/r(T)$ в уравнении (2.19). Излучательное время жизни экситонов в квантовых точках считается независимым от температуры [59], а на интенсивность излучения экситонов могут повлиять только процессы их термоионизации. Однако недавно было показано, что однородная ширина экситона в квантовой точке зависит от температуры, в частности, из-за процессов рассеяния на акустических фононах:

$$\Delta^{QD} \approx \alpha + \beta T,$$

где $\beta \approx 10 \mu eV/K$.

Поэтому можно ожидать, что при увеличении температуры излучательное время жизни экситона в квантовой точке будет расти по закону, близкому к линейному.

Действительно, этот эффект позволяет обнаруживать оптические переходы связанных экситонных комплексов при ничтожно малых концентрациях мелких примесей, например 10^{10} см$^{-3}$ и менее в Ge и GaAs. Однако сила осциллятора таких связанных экситонов слабее силы осциллятора когерентных свободных экситонов в $K = 0$ в отношении A_{Bex}/A раз. Как уже было показано, рассеяние свободных экситонов уменьшает их эффективную силу перехода, поэтому уравнение (2.21) можно переписать в следующем виде:

$$F_{ex}^{2D} = 2f_0 A_C / A, \qquad (2.22)$$

где A_C — площадь, которую можно отождествить с площадью когерентности свободного экситона до рассеяния $A_C = 2\pi\hbar^2/\Delta(T)M$. В типичных полупроводниках величины A_{Bex} и A_C близки по величине, так что выражения (2.20) и (2.21) дают практически одинаковую силу перехода, что и было подтверждено экспериментально в работе [59]. Таким образом, зависимость излучательного времени жизни экситона от спектральной ширины, которая содержится в выражении (2.10), связана с площадью когерентности 2D-экситонов. Площадь когерентности, в свою очередь, обусловлена процессами рассеяния экситонов.

2.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Благодаря значительному прогрессу в области технологии контролируемого, самоорганизованного роста квантовых точек на границах полупроводниковых гетероструктур, возникла задача о приготовлении квантовых точек, связанных в молекулярные системы. Умение управляемым образом изготавливать и контролировать такие искусственные молекулярные объекты открывает принципиально новые функциональные возможности в полупроводниковой электронике и информатике. Про-

стейшим молекулярным устройством является две вертикально туннельно-связанные квантовые точки. Это устройство потенциально интересно не только (и не столько) для изучения процессов квантового туннелирования, но и в связи с открытием новых подходов в области квантового информационного процессинга. Реализация квантового бита на основе использования зарядовых или спиновых состояний в квантовой точке уже привлекло большой интерес [60, 61]. В случае молекул из квантовых точек, по сути, появляется квантовый затвор, и поэтому возникает принципиальная возможность контролировать взаимодействие между квантовыми битами и, тем самым, осуществлять основные логические операции.

Структуры со связанными квантовыми точками выращиваются различными способами. Наиболее совершенные молекулярные объекты создаются при использовании метода эпитаксиального роста Странского — Крастанова. С помощью этой техники удается получать пары вертикально связанных квантовых точек с очень близкой геометрической формой [62, 63, 64]. Техника эпитаксиального роста позволяет регулировать толщину барьера между квантовыми точками, а, следовательно, и саму величину туннельной связи между ними. Достаточно совер-

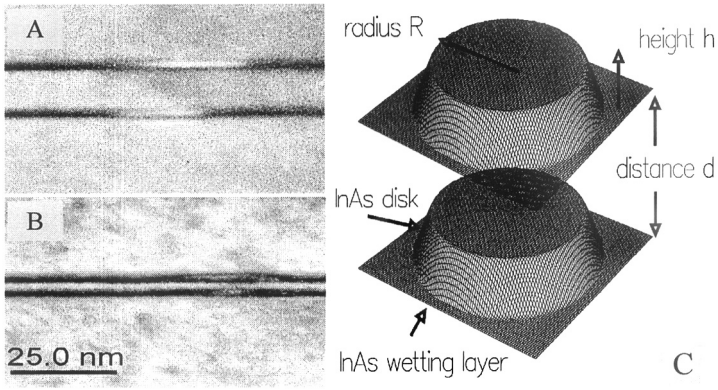

Рис. 2.19
Электронная микрофотография
двух вертикально связанных InGaAs квантовых точек (слева)
и геометрическая форма квантовых точек (справа) [64]

шенные молекулярные объекты, состоящие из двух близких по форме, туннельно связанных квантовых точек, получены недавно в гетероструктурах InAs/AlGaAs [64] (рис. 2.19).

Рассмотрим экситонные состояния такой, искусственно приготовленной, молекулы, состоящей из пары вертикально связанных и полностью идентичных по геометрическим параметрам квантовых точек. В самом простом приближении молекулярные состояния возникают из экситонных состояний одиночной квантовой точки, если учесть туннелирование между точками. Обозначим нижнюю и верхнюю квантовые точки в молекуле индексами 0 и 1, соответственно. Электрон и дырку можно разместить в паре связанных квантовых точек четырьмя различными способами, а именно: они могут быть размещены в одной точке (внутриточечное размещение) и иметь конфигурации $|0,\ 0\rangle$ или $|1,\ 1\rangle$, либо в двух разных точках (межточечное размещение) и иметь конфигурации $|0,\ 1\rangle$ или $|1,\ 0\rangle$ (здесь первый индекс отвечает электрону, а второй — дырке). Кулоновское взаимодействие смешивает эти состояния, так что наиболее общая форма четырех экситонных волновых функций имеет вид:

$$|S_i\rangle = c_{i,1}|0,\ 0\rangle + c_{i,2}|1,\ 1\rangle + c_{i,3}|0,\ 1\rangle + c_{i,4}|1,\ 0\rangle, \quad i = 1,\ \ldots,\ 4. \tag{2.23}$$

Наиболее общее представление экситонных состояний на базисных функциях (2.23) в условиях, обеспечивающих их перемешивание, дается суперпозицией:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^{4} c_{ij}\,|S_j\rangle, \tag{2.24}$$

где величина коэффициентов c_{ij} зависит от деталей геометрии молекулы и ее симметрии, $\sum |c_{ij}|^2 = 1$. Также и вес каждой одночастичной конфигурации, представленной в форме (2.23), определяется параметрами молекулы. Самый простой случай соответствует идеальной молекулярной структуре, когда идентичные квантовые точки строго выстроены по вертикали. Аксиально симметричная мо-

лекула в этом случае обладает центром инверсии. Такая симметрия сразу же отражается в конфигурации экситонных волновых функций. С точностью до фазовых множителей четыре экситонных состояния в порядке возрастания энергии можно записать в виде:

$$\begin{aligned} |S_1\rangle &\propto |0,0\rangle + |1,1\rangle + |0,1\rangle + |1,0\rangle; \\ |S_2\rangle &\propto |0,0\rangle - |1,1\rangle + |0,1\rangle - |1,0\rangle; \\ |S_3\rangle &\propto |0,0\rangle - |1,1\rangle - |0,1\rangle + |1,0\rangle; \\ |S_4\rangle &\propto |0,0\rangle + |1,1\rangle - |0,1\rangle - |1,0\rangle. \end{aligned} \qquad (2.25)$$

Если подставить равные координаты электрона и дырки, ($r_e = r_h$), то состояния можно охарактеризовать по симметрийным свойствам вдоль оси молекулы, а именно: состояния $|S_1\rangle$, $|S_4\rangle$ — четные, а состояния $|S_2\rangle$, $|S_3\rangle$ — нечетные. Состояния $|S_1\rangle$, $|S_2\rangle$ образуют связывающие («bonding») молекулярные орбитали, а $|S_3\rangle$, $|S_4\rangle$ образуют орбитали антисвязывающие («antibonding»).

Отмеченные выше симметрийные свойства не зависят от ширины барьера между квантовыми точками. Они являются ключевыми к пониманию силы перехода в соответствующие состояния, так как сила осциллятора перехода определяется вероятностью нахождения электрона и дырки в одной элементарной ячейке. Очевидно, что для внутри точечного экситона (электрон и дырка пребывают в одной и той же квантовой точке) сила осциллятора оптического перехода будет больше, чем для межточечного экситона (электрон и дырка находятся в разных квантовых точках). Для расчета сил осцилляторов переходов соответствующие экситонные амплитуды должны быть просуммированы: в каждом состоянии две внутриточечные конфигурации $|0, 0\rangle$ и $|1, 1\rangle$ имеют одинаковую амплитуду, как и ожидается в условиях симметрии инверсии. Для антисимметричных состояний $|S_2\rangle$ и $|S_3\rangle$ сумма амплитуд равна нулю. Поэтому состояния $|S_2\rangle$ и $|S_3\rangle$ оптически неактивны, тогда как состояния $|S_1\rangle$ и $|S_4\rangle$ оптически активны. Свойства симметрии и вытекающие из нее свойства классификации состояний практически совпадают с тем, что происходит в симметричных туннельно-связанных квантовых ямах (рис. 2.20).

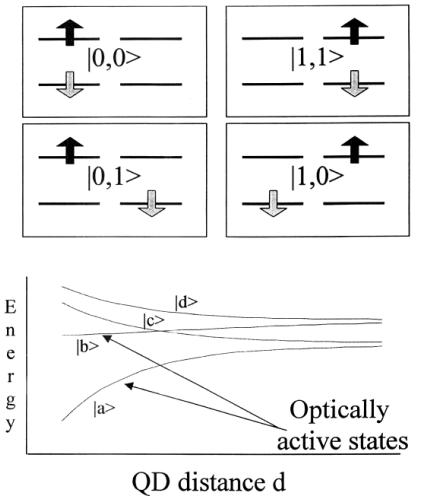

Рис. 2.20
Расщепление состояний в туннельно связанных квантовых точках в молекулу в функции ширины туннельного барьера d:

$|a\rangle$ и $|b\rangle$ — оптически активные состояния; $|c\rangle$ и $|d\rangle$ — оптически не активные состояния.

Вернемся к поведению сил осцилляторов оптических переходов при вариации ширины барьера между квантовыми точками в молекуле. В случае узкого барьера силы осцилляторов оптически активных переходов практически равны. Однако при увеличении ширины барьера сила осциллятора из $|S_4\rangle$ состояния «перекачивается» в $|S_1\rangle$ состояние и, в конечном итоге, это основное экситонное состояние становится доминирующим в структурах с широкими барьерами. Такое перераспределение сил осциллятора проистекает от соотношения между энергиями туннельного и кулоновского взаимодействия. В случае узких барьеров между квантовыми точками, туннельная энергия связи много больше энергии кулоновского взаимодействия, и, как следствие, вклады межточечных и внутриточечных экситонных переходов близки по величине. В молекулярных системах с широкими барьерами кулоновское взаимодействие, напротив, существенно преобладает над туннельным взаимодействием. В этом пределе сильно меняется смешивание одночастичных экситонных конфигураций. Два нижних состояния, $|S_1\rangle$ — оптически активное и $|S_2\rangle$ — оптически неактивное, в основном содержат внутриточечные экситоны. В то же время два верхних состояния, $|S_3\rangle$ и $|S_4\rangle$, содержат большую компо-

ненту межточечных экситонов. Оптически активные экситонные состояния $|S_1\rangle$ и $|S_4\rangle$, проистекающие из S-оболочек, были недавно обнаружены в молекулах из двух вертикально связанных квантовых точек и исследованы экспериментально при вариации величины туннельной связи в работах [64, 65].

Изложенные выше модельные соображения игнорируют возможные в реальных условиях нарушения симметрии молекулярной структуры. Благодаря таким нарушениям симметрии все четыре экситонных состояния $|S_i\rangle$ могут оказаться оптически активными. Асимметрия системы может стать в принципе причиной того, что экситонный угловой момент перестает быть хорошим квантовым числом. В результате, такая асимметрия может снять вырождение по спину, поскольку оптически активные и неактивные (по проекциям спина) экситонные состояния могут оказаться перемешанными. Причинами такой нарушенной симметрии могут быть внешние воздействия (например, электромагнитного происхождения) или (и) особенности внутренней структуры.

Каждое состояние $|S_i\rangle$ является мультиплетом, содержащим четыре уровня, которые соответствуют различным спиновым ориентационным конфигурациям электрона и дырки в экситоне. Обменное взаимодействие связывает эти спины, так что экситонные состояния можно характеризовать квантовыми числами полного углового момента при обязательном условии, что вращательная симметрия вокруг молекулярной оси не нарушается. Результирующие собственные значения, связанные со спиновыми степенями свободы, оказываются те же, что и в одиночных квантовых точках. Имеется два оптически активных экситонных состояния, соответствующих z-компоненте экситонного углового момента $M = \pm 1$, и два оптически неактивных состояния с $M = \pm 2$. Оптически неактивные («dark») экситоны смещены, как правило, в сторону меньших энергий относительно оптически активных («bright») экситонов, благодаря длинно-действующему обменному взаимодействию. Оптически активные и оптически неактивные экситоны образуют вырожденные

по спину дублеты (с точностью до чрезвычайно слабого расщепления $M = \pm 2$ состояний из-за короткодействующей части обменного взаимодействия) [65].

Сложная структура спиновых состояний в молекуле из квантовых точек может быть эффективно исследована в магнитном поле, когда включается зеемановское взаимодействие со спинами носителей. Такие эксперименты с молекулами из двух вертикально связанных квантовых точек в магнитном поле были выполнены недавно в работах [66, 67] вплоть до 25 Т в геометриях Фарадея и Фойгта. Эксперимент проводился с молекулами при различных величинах туннельных барьеров между квантовыми точками (рис. 2.21). В случае узких барьеров (4–6 нм) и симметричной молекулярной конфигурации обнаружено

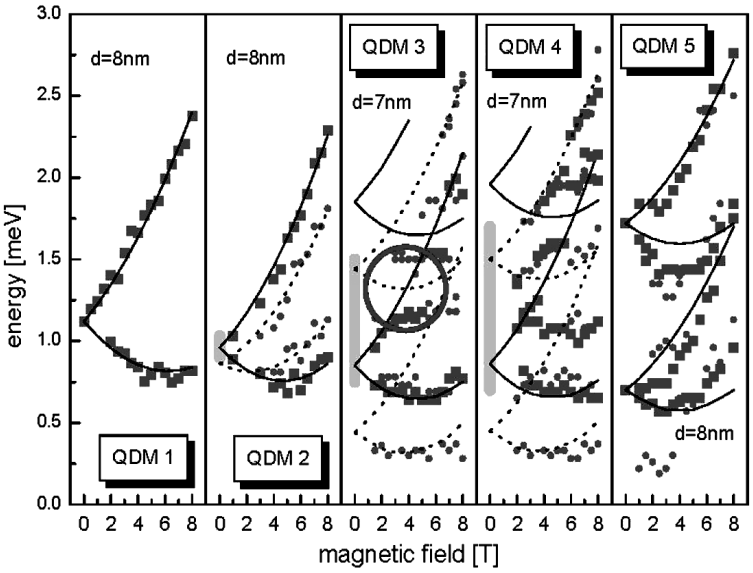

Рис. 2.21
Сложная картина зеемановского расщепления квантовых точек (QDM_3, QDM_4, QDM_5), вертикально связанных в молекулу, в условиях сильно нарушенной аксиальной симметрии молекулы [66]:

d — ширина барьера между квантовыми точками в нм; в симметричной ситуации, QDM_1, наблюдается обычное дублетное зеемановское расщепление; при слабом нарушении симметрии молекулы наблюдается квартетное расщепление (QDM_2).

дублетное зеемановское расщепление основного экситонного состояния в магнитном поле. В молекулах с широкими барьерами (7–8 нм) и нарушенной аксиальной симметрией картина мультиплетного расщепления основного экситонного состояния не имеет ничего общего с привычной картиной линейного зеемановского расщепления в магнитном поле. В случае молекул из двух квантовых точек, при вариации магнитного поля, наблюдается сложная картина антипересечений между расщепленными компонентами мультиплета. Обнаружено восемь зеемановских компонент в соответствии со спиновым вырождением основного молекулярного состояния, $|S_1\rangle - |S_2\rangle$). Наблюдаемые в эксперименте антипересечения могут возникать только при условии квантово-механической когерентной связи между квантовыми точками, когда спиновые компоненты мультиплета оказываются связанными (другими словами, спиновая прецессия без нарушения когерентности происходит таким образом, что различные спиновые компоненты становятся связанными).

С теоретической точки зрения эти экспериментальные наблюдения можно объяснить, предполагая нарушение аксиальной симметрии молекул, в частности, из-за латерального относительного смещения квантовых точек. Нарушенная симметрия является первопричиной смешивания различных спиновых состояний в магнитном поле. Теория позволяет проследить, какие механизмы взаимодействия ответственны за результирующую картину мультиплетного расщепления в магнитном поле. Для дырочных состояний в молекуле таким механизмом является анизотропное зеемановское взаимодействие, проистекающее из-за смешивания Γ_8 и Γ_7 валентных зон в гамильтониане Кейна. Такая анизотропия эквивалентна действию параллельного магнитного поля (поперек молекулярной оси). Для электронов таким механизмом является внутризонное спин-орбитальное взаимодействие. Перечисленные механизмы объясняют гибридизацию спиновых состояний и, в конечном итоге, тонкую структуру $|S_1\rangle - |S_2\rangle$ мультиплета. Таким же образом теория объясняет тонкую структуру мультиплета $|S_3\rangle - |S_4\rangle$ (рис. 2.22).

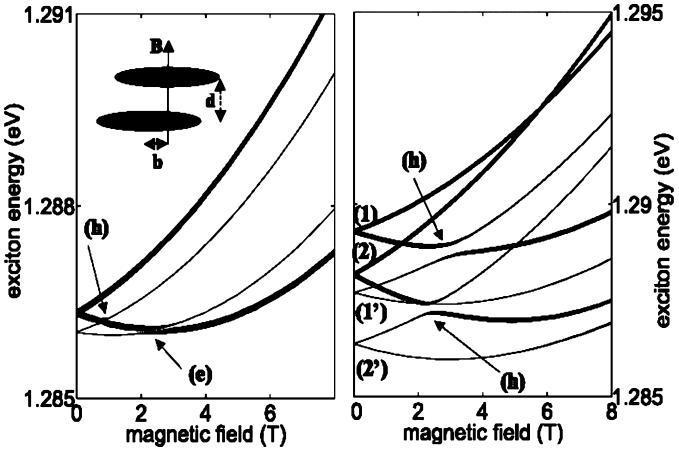

Рис. 2.22
Рассчитанная теоретически картина зеемановского расщепления двух квантовых точек, вертикально связанных в молекулу при ширине туннельного барьера между точками 8 нм [67]:

слева — близкая к симметричной ситуация; справа — сильно нарушенная аксиальная симметрия в молекуле.

Другим свидетельством молекулярной связи в исследованных структурах с вертикально связанными квантовыми точками является диамагнитное поведение основного экситонного состояния, измеренное в геометриях Фарадея и Фойгта. Так, в геометрии Фарадея ($\vec{B} = B\vec{e}_Z$) векторный потенциал можно выбрать равным $\vec{\mathbf{A}} = B \cdot x\vec{e}_Z$. В результате для диамагнитного сдвига получим:

$$\Delta E = \frac{e^2}{2}\left(\frac{\langle x_e^2\rangle}{m_e} + \frac{\langle x_h^2\rangle}{m_h}\right)B^2. \qquad (2.26)$$

Если предположить, что диамагнитный сдвиг определяется в значительной степени электроном с малой эффективной массой, то для отношения диамагнитных сдвигов в геометриях Фарадея и Фойгта получим:

$$\frac{\Delta E\left(\vec{B}\cdot\vec{e}_Z\right)}{\Delta E\left(\vec{B}\cdot\vec{e}_x\right)} \approx \frac{\langle x_e^2\rangle}{\langle z_e^2\rangle}. \qquad (2.27)$$

Эксперимент хорошо согласуется с этим теоретическим прогнозом (формула (2.27)).

Таким образом, складывается достаточно полная и самосогласованная картина, касающаяся тонкой экситонной структуры основного молекулярного состояния из двух туннельно-связанных квантовых точек. Обнаруженное в тонкой структуре спектров основного молекулярного состояния антипересечение зеемановских компонент самым непротиворечивым образом доказывает когерентную, квантово механическую связь между квантовыми точками, из которых сконструированы молекулы. Тонкая структура зеемановских спектров оказалась очень чувствительной к геометрическим деталям таких искусственных молекул. Эти заключения подтверждают исследования диамагнитных сдвигов в таких объектах.

Природу возникающих связей в искусственных молекулах можно понять на основе квантового туннелирования носителей заряда через молекулярный барьер. Однако пока остается не ясным, какое участие в формировании молекулярных связей могут играть и другие механизмы, например ферстеровский механизм молекулярной связи за счет резонансного переизлучения, или механизм диполь-дипольного взаимодействия.

Вместе с тем, антипересечения не наблюдаются в тонкой структуре зеемановских спектров в молекулах из двух квантовых точек, разделенных узкими туннельными барьерами, поскольку в таких структурах расщепления между экситонными состояниями слишком велики, чтобы обеспечить резонансы в магнитном поле. Молекулярная связь в таких структурах устанавливается с помощью других методов, в частности, с помощью нелинейно-оптических исследований экситонной дефазировки [68]. Было установлено [69] систематическое увеличение однородной ширины экситонной линии излучения из основного молекулярного состояния по мере уменьшения ширины туннельного барьера между квантовыми точками, связанными в молекулу. При увеличении туннельной связи излучательные времена становятся более короткими в меру возрастания когерентного объема излучающей системы.

2.6. СПИНОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР И ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

В этом разделе рассмотрим, как эффекты спиновой поляризации ядер проявляются в тонкой и сверхтонкой структуре спектра основного состояния экситона в квантовой точке в присутствии магнитного поля.

Известно, что спины ядер можно ориентировать с помощью циркулярно поляризованного света [70, 89]. Сам же процесс спиновой поляризации ядер происходит в два этапа. Сначала с помощью циркулярно поляризованного света в магнитном поле (импульс циркулярно поляризованного фотона паралелен магнитному полю) в результате поглощения фотонов возбуждаются спин-ориентированные электроны. На последующем этапе электронная спиновая поляризация переносится к ядерной системе, благодаря сверхтонкому контактному взаимодействию электронов с ядрами, в результате чего моменты ядер ориентируются. Это приводит к появлению эффективного статического магнитного поля, пропорционального степени ориентации ядер. Возникшее из-за ориентации ядер эффективное магнитное поле начинает действовать в свою очередь на электронную систему (на ее спиновые степени свободы), вызывая сдвиг энергетического спектра электронов (эффект Оверхаузера). При наблюдениях электронного спинового резонанаса сдвиг Оверхаузера наблюдался во многих полупроводниковых материалах [71–78], а в случае двумерного электронного газа в одиночном GaAS/AlGaAs гетеропереходе этот свиг соответствовал эффективному ядерному полю около 1 Т [77].

В работе [79] исследованы эффекты ядерной спиновой поляризации, проявляющиеся в спектрах экситонной люминесценции одиночных квантовых точек. С этой целью изучалась люминесценция AlGaAs/GaAs гетроструктур с квантовыми ямами различной ширины. Латеральный конфайнмент экситонов в квантовых ямах возникал из-за крупномасштабных флуктуаций случайного потенциала, которые появлялись в квантовых ямах благодаря использованию техники прерывания роста на гетеро-

границах. В этом случае на гетерограницах квантовых ям возникают одиночные ямки (домены) с характерными линейными размерами менее 1 мкм, которые обеспечивают трехмерный конфайнмент и являются квантовыми точками. Латеральные размеры квантовых точек можно оценить, зная энергию возбужденных экситонных состояний, которая, в частности, определяется по спектрам возбуждения экситонной люминесценции. Спектры люминесценции экситонов в одиночной квантовой точке (латеральном домене) регистрировались с использованием техники оптической микроскопии ближнего поля, либо с помощью литографически приготовленных металлических

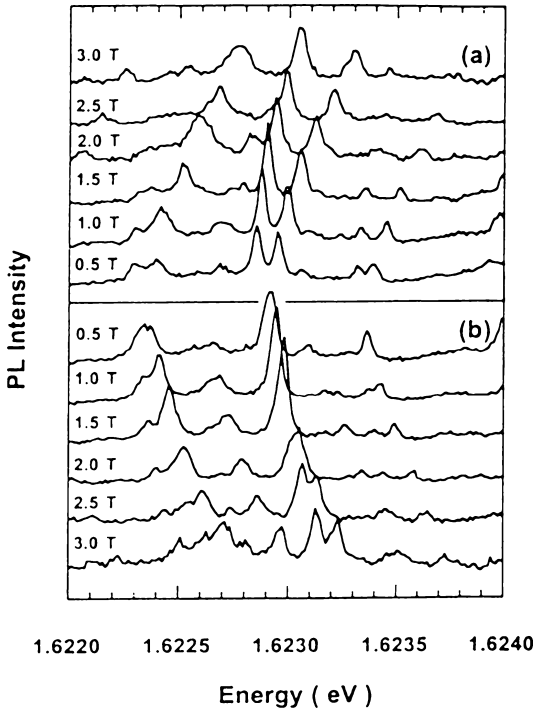

Рис. 2.23
Поляризационные зависимости экситонных расщеплений одиночной квантовой точки во внешнем магнитном поле [79]:

a — σ^+ — циркулярная поляризация, $B_{\text{total}} = B_0 + B_N$; *b* — σ^- — поляризация, $B_{\text{total}} = B_0 - B_N$.

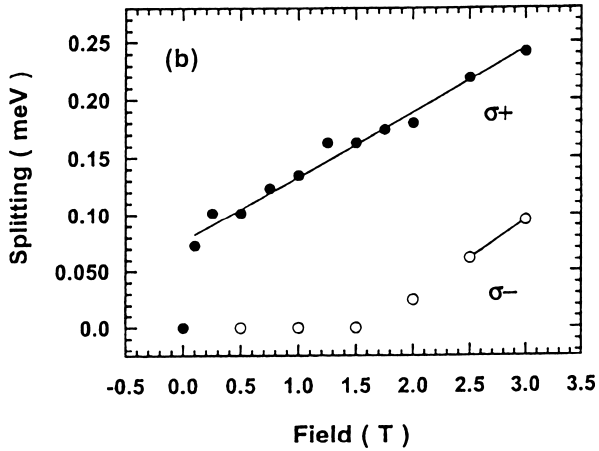

Рис. 2.24
Зависимость расщеплений зеемановских компонент в функции магнитного поля [79]:

сплошной линией показана аппроксимация для σ^+ — компоненты с величиной расщепления $64 \pm 5\mu eV/T$.

масок, которые наносятся на поверхность структуры, с микронными отверстиями.

Поведение спектров люминесценции одиночной квантовой точки при возбуждении циркулярно поляризованным светом σ^+ и σ^- и вариации магнитного поля представлено на рисунках 2.23 и 2.24. При возбуждении σ^+ поляризованным светом (импульс фотона вдоль направления магнитного поля) линия экситона расщепляется на зеемановский дублет. Величина расщепления между компонентами дублета, отчетливо наблюдаемая уже в поле 0,5 Т, растет линейно при увеличении магнитного поля, а центр тяжести между компонентами дублета сдвигается в сторону больших энергий. Отличное поведение демонстрируют спектры при возбуждении σ^- поляризованным светом (импульс фотона направлен против направления магнитного поля). В этом случае разрешаемое зеемановское расщепление обнаруживается лишь в магнитном поле более 2 Т, тогда как энергетический сдвиг центра тяжести дублета с ростом поля аналогичен возбуждению σ^+ поляризованным светом. Эти экспериментальные наблюдения

можно объяснить в первом приближении, используя следующий упрощенный Гамильтониан, в котором проигнорированы эффекты обменного электрон-дырочного взаимодействия, однако присутствует слагаемое сверхтонкого взаимодействия:

$$\hat{\mathcal{H}} = g^* \mu_B B_0 S_Z + \alpha B_0^2 + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{I})_Z S_Z. \qquad (2.28)$$

где g^* — экситонный g-фактор в z-направлении; S_Z — проекция экситонного спина на ось размерного квантования Z; μ_B — магнетон Бора; α — константа, связанная с поперечными размерами экситона в плоскости квантовой ямы; B_0 — внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси Z; слагаемое $\langle \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \rangle_Z$ — усредненная по ансамблю z-компонента сверхтонкого взаимодействия, отражающая степень ориентации ядерных магнитных моментов.

Роль обменного взаимодействия и связанные с ним эффекты, которые оказываются особенно существенными в области малых магнитных полей, будут рассмотрены далее.

Первое слагаемое в Гамильтониане (2.28), линейное по полю, связано с зеемановским расщеплением; второе слагаемое описывает квадратичный по полю диамагнитный сдвиг и не зависит от спиновых переменных. Третье слагаемое, соответствующее сверхтонкому взаимодействию, удобно переписать в следующей форме:

$$\mathcal{H} = g^* \mu_B (B_0 + B_N) S_Z + \alpha B_0^2. \qquad (2.29)$$

Теперь сверхтонкое взаимодействие представляется как эффективное магнитное поле ориентированных ядер B_N, действующее на электроны:

$$B_N \equiv \langle \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \rangle_Z / g^* \mu_B. \qquad (2.30)$$

Ориентация ядерных моментов определяется спиновой поляризацией электронов, которая в условиях фотовозбуждения зависит от оптических правил отбора. В случае GaAs-квантовых точек при изменении направления циркуляции поляризованного света σ^+ на σ^- изменяется ориентация электронной спиновой поляризации. Поэтому ядерные моменты могут быть сориентированы параллельно либо антипараллельно направлению внешнего магнитного поля в зависимости от направления вращения циркулярно поляризованного света, распространяющегося вдоль магнитного поля. Заметим, что направление поляризации ядер можно изменить, меняя направление внешнего магнитного поля при фиксированной циркулярной поляризации света. Эффективное магнитное поле B_N, обусловленное сверхтонким взаимодействием, при изменении знака поляризации будет добавляться или вычитаться из величины приложенного внешнего поля, соответственно, изменяя в конечном итоге величину результирующего спин-зависимого слагаемого в Гамильтониане (2.29). Сравнивая экспериментальные результаты на рисунке 2.24 с выражением (2.29) нетрудно идентифицировать: диамагнитный сдвиг экситонных уровней, спиновое расщепление и связанный с ним g-фактор экситона, а также сдвиг Оверхаузера, зависящий от величины и направления поляризации ядер. Действительно, сильное отличие в величинах спиновых расщеплений на рисунке 2.23 обусловлено различием ориентаций эффективного поля ядер относительно внешнего магнитного поля. В случае, который иллюстрирует рисунок 2.23*а*, эффективное поле ядер параллельно внешнему магнитному полю. Поэтому спиновое расщепление экситона определяется результирующим полем $B_0 + B_N$. В случае, который иллюстрирует рисунок 2.23*б*, поле ядер направлено противоположно направлению внешнего магнитного поля, поэтому действующее эффективное магнитное поле равно $B_T = B_0 - B_N$. Из сравнения спиновых расщеплений рисунка 2.23*а*, *б* легко находится эффективное поле ядер $B_N = 1{,}3$ Т.

Одно из сильных доказательств того, что зависящее от поляризации света экситонное расщепление имеет происхождение, обусловленное сверхтонким взаимодействием, является экспериментально установленная зависимость этого эффекта от интенсивности циркулярно поляризованного света. При увеличении интенсивности света степень ядерной поляризации растет и, в конечном итоге, насыщается при больших интенсивностях ($\approx 10 W/cm^2$). Меняя интенсивность света почти на порядок, авторам

удавалось изменять величину спинового расщепления в несколько раз [79].

Изложенная выше картина тонкого расщепления экситонного спектра квантовой точки, в которой проигнорированы эффекты обменного электронно-дырочного взаимодействия, на самом деле является далеко не полной и отражает лишь те события, которые происходят в достаточно сильном магнитном поле. Вблизи $B \approx 0$ эта картина приобретает принципиально иной характер, а именно: в этой области обнаруживается сильный провал в спектре зеемановского дублетного расщепления [79, 80], а само спиновое расщепление ведет себя сильно нелинейно при вариации магнитного поля. Этот провал достаточно хорошо описывается в функции от магнитного поля лоренцевским контуром и имеет полуширину около 80 мТ. Феноменологически возникновение провала в картине зеемановского расщепления означает эффект деполяризации ядерных спинов в окрестности магнитных полей, близких к нулю. Поэтому здесь уместно вспомнить известный эффект деполяризации в случае объемных полупроводников: диполь-дипольное взаимодействие препятствует спиновой поляризации ядер, если внешнее магнитное поле меньше поля окружающих магнитных диполей, которое «чувствует» ядерный спин. В объемных полупроводниках поле ядерных магнитных диполей оценивается как $B_L \approx 0{,}15mT$ [81, 82]. Главная интрига обсуждаемого экспериментального наблюдения в работе [79] состоит в том, что в случае квантовой точки ширина провала в картине зеемановского расщепления более чем на два порядка превосходит аналогичную ширину в объемном полупроводнике.

Для объяснения этих интересных наблюдений в работе [80] последовательно рассмотрены электронные и ядерные спиновые взаимодействия. Напомним, что в GaAs квантовой точке, связанной с флуктуациями ширины квантовой ямы, экситон образуют электрон с проекцией спина ($S_Z = \pm 1/2$) и тяжелая дырка с проекцией момента ($J_Z = \pm 3/2$). Если пренебречь электрон-дырочным обменным взаимодействием, экситон является четырехкратно

вырожденным и содержит два состояния оптически разрешенных («ярких») с угловым моментом $|\pm 1\rangle$ и два состояния оптически запрещенных («темных») с моментом $|\pm 2\rangle$. Это вырождение снимается в отсутствии магнитного поля обменным взаимодействием, и основное экситонное состояние расщепляется на два близко расположенных экситонных дублета: «яркий» и «темный». Гамильтониан, учитывающий эффект обменного взаимодействия в анизотропной квантовой точке, дается выражением [83]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{exc} = \delta_0 / 2 \cdot \hat{\sigma}_z^e \hat{\sigma}_z^h + \delta_b / 4 \cdot \left(\hat{\sigma}_x^e \hat{\sigma}_x^h - \hat{\sigma}_y^e \hat{\sigma}_y^h \right) + \\ + \delta_d / 4 \cdot \left(\hat{\sigma}_x^e \hat{\sigma}_x^h + \hat{\sigma}_y^e \hat{\sigma}_y^h \right), \tag{2.31}$$

где $\sigma_\alpha^{h,e}$ — матрицы Паули, действующие на спиновые переменные электронов и дырок, соответственно; $\delta_{0,b,d}$ — константы обменного взаимодействия в анизотропной квантовой точке: величина расщепления между «яркими» и «темными» экситонными состояниями; $\delta_0 \approx 100 \mu eV$ [78–81], анизотропный обменный член, $\delta_b \approx 24 \mu eV$, определяется по дублетному расщеплению линейно поляризованных компонент яркого экситона в геометрии Фойгта, а обменное расщепление «темного» экситона оценивается равным $\delta_d \approx 1 \mu eV$ [82]. Итак, даже в отсутствии магнитного поля анизотропное электрон-дырочное обменное взаимодействие расщепляет основное экситонное состояние на два дублета — «яркий» и «темный». В оптическом спектре разрешен только «яркий» дублет, компоненты которого линейно поляризованы в плоскости квантовой ямы вдоль кристаллографических осей [110] и $[\bar{1}10]$ [80].

Сложная картина расщеплений в магнитном поле является следствием вкладов обменного, зеемановского и сверхтонкого взаимодействий:

$$\hat{\mathcal{H}}_{spin}^{exciton} = \hat{\mathcal{H}}_{exc} + \hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Z}} + \hat{\mathcal{H}}_{HF}.$$

Зеемановское слагаемое в случае внешнего магнитного поля H_0, направленного вдоль оси Z, записывается следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}}_z = \mu_B / 2 \cdot (-g_h \hat{\sigma}_z^h \hat{\mathbf{I}}^{\mathbf{e}} + g_e \hat{\sigma}_z^h \hat{\mathbf{I}}^{\mathbf{h}}) \cdot B_0, \tag{2.32}$$

где $\hat{\mathbf{I}}^{\mathbf{e,h}}$ — унитарные матрицы; $g_{e,h}$ — электронный и дырочный g-факторы; μ_B — магнетон Бора. Согласно [83], сверхтонкое взаимодействие можно записать в виде:

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF} = \nu_0/2 \cdot \sum_j A^j |\Psi(R_j)|^2 \left(\hat{I}_z^j \hat{\sigma}_z^e + \frac{\hat{I}_+^j \hat{\sigma}_-^e + \hat{I}_-^j \hat{\sigma}_+^e}{2} \right), \quad (2.33)$$

где $\nu_0 = a_0^3$ — объем элементарной ячейки; A^j — константа сверхтонкого взаимодействия; I^j и R_j — спиновые и пространственные координаты j-го ядра ($I = 3/2$); $|\Psi(R_j)|^2$ — электронная плотность на j-ом ядре, а суммирование ведется по всем ядрам.

В приближении среднего поля гамильтониан (2.33) описывает взаимодействие электрона с эффективным магнитным полем B_N, сориентированных ядерных спинов:

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{HF} \rangle = 1/2 A \langle I_z \rangle \hat{\sigma}_z^e = (\mu_{B/2}) g_e \hat{\sigma}_z^e B_N,$$

где $\langle I \rangle_z$ — средний спин поляризованных ядер; $A = \sum_j A^j$, где суммирование ведется по всем ядрам (в GaAs $A = 90 \mu eV$ [81]).

Если ядерные спины разупорядочены, то $B_N = 0$. В условиях же индуцированной светом поляризации ядер, эффективное магнитное поле ядер приводит к дополнительному расщеплению спиновых экситонных уровней (эффект Оверхаузера).

Если диагонализировать экситонный спиновый Гамильтониан $\left\langle \mathcal{H}_{spin}^{exciton} \right\rangle_N$, то возникает следующая тонкая структура экситонного спектра:

$$E_{\pm}^1 = 1/2 \left(\delta_0 \pm \sqrt{h_1^2 + \delta_b^2} \right); \quad (2.34а)$$

$$E_{\pm}^2 = 1/2 \left(-\delta_0 \pm \sqrt{h_2^2 \pm \delta_d^2} \right), \quad (2.35б)$$

где $h_n = \mu_B g_n B_0 + (-1)^n A \langle I_z \rangle$; $g_n = g_h + (-1)^n g_e$; $n = 1$ или 2. Расщепление яркого и «темного» дублетных экситонных состояний; $\Delta E^{(1,2)} = E_+^{(1,2)} - E_-^{(1,2)}$ определяется суммой, ($h_{1,2}$), внешнего магнитного поля и эффективного магнитного поля ядер, а также анизотропным обменным электрон-дырочным взаимодействием $\delta_{b,d}$.

Для полного описания тонкой структуры экситонного спектра в функции магнитного поля нужно определить среднюю поляризацию ядер, $\langle I_z \rangle$, которая определяется балансом между процессами динамической поляризации и деполяризации ядер. В работе [80] продемонстрировано, как эти процессы регулируются флуктуациями электронной и ядерной поляризации относительно своих средних значений. Поляризация ядерных спинов посредством оптически ориентированных экситонов описывается вторым слагаемым выражения (2.33), пропорциональным:

$$\approx \sum_j A^j |\psi(R_j)|^2 \left(\hat{I}_Z^j \hat{\sigma}_Z^e + \frac{\hat{I}_+^j \hat{\sigma}_-^e + \hat{I}_-^j \hat{\sigma}_+^e}{2} \right).$$

Эти процессы опрокидывания спина при контактном взаимодействии электрона с ядром («flip-flop» процессы), которые исчезают в приближении среднего поля, соответствуют одновременному переворотуспина электрона и ядра. Процесс опрокидывания электронного спина превращает «яркий» экситон в «темный» и наоборот, и требует, согласно законам сохранения, участия фонона (или фотона) с энергией величиной δ_0, ибо масштабы зеемановской энергии электронов и ядер сильно различаются. Поскольку время жизни «темных» экситонов намного больше времени жизни «ярких», ($\tau_d \gg \tau_b$) и $\tau_b \approx 0{,}1$ нс [84–91], поэтому именно «темные» экситоны служат главным резервуаром в процессах ядерной поляризации с опрокидыванием спина. Рассчитанная в [80] скорость спиновой поляризации ядер оказалась равной $T_e^{-1} \approx (2{,}5\,\text{с})^{-1}$, т. е. она находится в согласии с экспериментально измеренной. В эксперименте скорость спиновой поляризации ядер определялась по скорости развертки высокочастотного магнитного поля (0,3 мТ), разогревающего спины ядер, в условиях ядерного спинового резонанса. Величина спинового расщепления существенно уменьшалась, когда скорость развертки начинала превышать скорость оптической поляризации.

Деполяризация ядерных спинов обусловлена их диполь-дипольным взаимодействием. Однако в магнитном поле B_0, большем дипольного поля $B_L \approx 0{,}15$ мТ, энергии

диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов недостаточно для перехода между ядерными спиновыми (зеемановскими) подуровнями. В то же время флуктуации z-компоненты электронной поляризации имеют существенно большую энергию, и поэтому могут деполяризовать средний ядерный спин в существенно больших магнитных полях. Авторы [80] показали, что процесс деполяризации ядерных спинов определяется диполь-дипольным взаимодействием во флуктуирующем сверхтонком поле электрона. Причем «темные» экситоны в этом процессе играют центральную роль, поскольку обладают большим временем жизни $\tau_d \gg \tau_b$. Скорость деполяризации ядерных спинов, рассчитанная во втором порядке теории возмущений [80], дается следующим выражением:

$$T_{e\text{-}dep}^{-1} \approx 0{,}06\tau_d(\delta_s/\hbar)^2(B_L/B_0)^2 N^{-1}, \qquad (2.36)$$

где

$$\tau_s^2 = \upsilon_0 \int |\varphi(r)|^4 \, d^3r \sum_j (A^j)^2 I^j(I^j+1).$$

Решая соответствующее кинетическое уравнение для скоростей поляризации и деполяризации ядерных спинов, авторы [80] получили следующее аналитическое выражение для среднего спина ядер в стационарном состоянии:

$$\langle I_Z \rangle = Q\langle S_z^{(d)} \rangle \frac{B_0^2}{B_0^2 + \ddot{\xi} B_L^2}, \qquad (2.37)$$

где $Q = I(I+1)/S(S+S) = 5$; $\ddot{\xi} \approx \left(\delta_0 \sqrt{\tau_d \tau_b}/\hbar\right)^2$.

Используя полученное выражение для ядерной поляризации, затем рассчитывались энергии экситонных зеемановских уровней по формулам (2.34а, б) с подгоночными параметрами $\langle S_z^{(d)} \rangle = 0{,}2$ и $\sqrt{\tau_d \tau_b} = 3{,}5$ нс. Рассчитанные таким образом кривые экситонных расщеплений достаточно хорошо описывают эксперимент. Итак, спиновая поляризация ядер отслеживает электронную поляризацию спинов «темных» экситонов за исключением области сильной деполяризации вблизи почти нулевого магнитного поля.

Таким образом, прямые измерения тонкой и сверхтонкой структуры, проявляющейся в спектрах люминесценции одиночной GaAs квантовой точки, хорошо описываются в приближении, учитывающем процессы поляризации и деполяризации ядер. Несмотря на то, что в рассматриваемом случае степень поляризации ядер высока (около 65%), тем не менее электрон-дырочное обменное взаимодействие очень сильно ограничивает скорость ядерной поляризации. Деполяризация ядер является следствием их разогрева из-за флуктуаций во времени сверхтонкого поля, создаваемого спин-ориентированными фотовозбужденными электронами. Только в достаточно сильном магнитном поле, много большем, чем это наблюдается в объемных GaAs кристаллах, рассмотренные процессы деполяризации становятся мало существенными. Совершенно очевидно, что величина этого поля будет возрастать по мере усиления трехмерного конфайнмента и связанного с ним увеличения электрон-дырочного обменного взаимодействия.

В заключение заметим, что сверхтонкое взаимодействие, хотя и является относительно слабым, тем не менее, оно принципиально ограничивает спиновую когерентность локализованных электронов в квантовой точке. Это обстоятельство является весьма существенным, особенно в связи с развитием информационных технологий, использующих в своей основе спин-зависимые явления (спинтронику) в полупроводниковых системах с пространственным ограничением (конфайнментом) (см.например [92]).

2.7. МЕРЦАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ И ТЕЛЕГРАФНЫЕ ШУМЫ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Спектроскопия одиночных квантовых точек (КТ) преподносит много другой новой информации, которая оказывается скрытой в условиях интегрирования спектров по ансамблю, поскольку квантовые точки даже в самоорганизованных системах несколько отличаются своими размерами и формой. Поэтому спектры фотолюминесценции, усредненные по ансамблю, являются, как правило, неоднородно уширенными. Одними из очень

интересных экспериментальных наблюдений в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) одиночных квантовых точек являются флуктуации спектральных позиций линий ФЛ, а также самой интенсивности линий ФЛ во времени. Первое явление, названное спектральной диффузией, наблюдалось в микрокристаллах CdSe [93–97] и квантовых точках на основе InGaAs [98], в которых спектральные позиции линий бесфононной ФЛ, соответствующие экситонам в условиях 3-х мерного конфайнмента, а также их LO-фононные сателлиты изменялись во времени. Спектральная диффузия, обнаруженная в квантовых точках на основе CdSe, оказалась ключом к пониманию большой спектральной ширины ФЛ в коллективах таких точек. Второе явление связано с обнаружением мерцания интенсивности линий ФЛ одиночных квантовых точек во времени [99–102]. Было установлено, что при стационарном лазерном возбуждении последовательность режимов, когда квантовая точка люминесцирует (режим «on») и когда люминесценция отсутствует или очень слаба (режим «off») ведет себя во времени стохастически в прямой аналогии со случайным телеграфным сигналом.

Аналогичный эффект мерцания интенсивности люминесценции был уже известен в спектроскопии одиночных молекул и ионов [103]. Так, флуктуационный характер поведения интенсивности люминесценции (случайный телеграфный сигнал) впервые обнаружен в случае одиночных ионов Ba^+, локализованных в радиочастотных ловушках [104]. Оказалось, что ионы люминесцируют стационарно (режим «on») до тех пор, пока не оказываются возбужденными в долго живущее «оболочечное» состояние. В этом состоянии ионы оказываются вне резонанса по отношению к частоте возбуждающего света (режим «off»). Поэтому в таком режиме ионы не могут поглощать и испускать фотоны, пока релаксационные процессы не возвратят систему в основное состояние, т. е. в режим «on». Переключения между режимами «on» и «off» происходят во времени случайно.

Остановимся более детально на результатах экспериментальных исследований случайного мерцания интен-

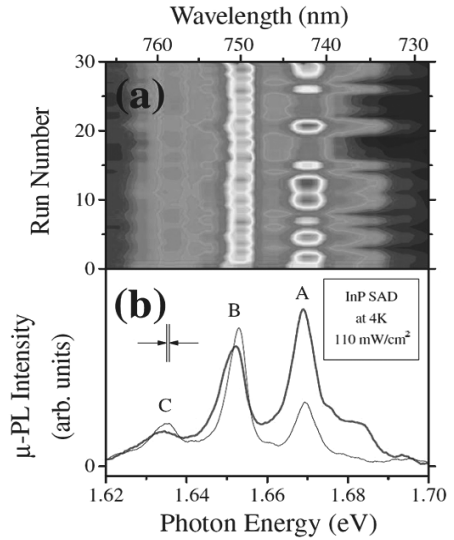

Рис. 2.25

a — контурная карта мерцаний интенсивности в спектрах люминесценции самоорганизованного ансамбля InP квантовых точек (InP SAD) при $T = 4$ К и оптической накачке 110 мВт/см^2; *b* — пик *A* имеет самую большую интенсивность и претерпевает наибольшие изменения в режимах «on» и «off», пики *C* и *B* испытывают сдвиги в сторону больших энергий при переключении в режим «off», из работы [105].

сивности фотолюминесценции одиночных InP квантовых точек в матрице $Ga_{0,5}In_{0,5}P$, где это явление изучено наиболее всесторонне [105]. Эти спектроскопические исследования осуществлялись с использованием метода конфокальной микрофотолюминесценции (μ-ФЛметод). На рисунке 2.25*a* представлены μ–спектры мерцающей квантовой точки, записанные несколько десятков раз со временем интегрирования каждого спектра 200 мс. Было установлено, что не только интенсивность, но и сам спектр изменяются с течением времени при переключениях из одного режима в другой (на рисунке 2.25*b* спектры, отвечающие режимам «on» и «off» показаны жирной и тонкой линиями соответственно). Пик *A* в спектре люминесценции 2 демонстрирует наибольшие изменения интенсивности при переключении. В то же время пики *B* и *C*, хотя практически и сохраняют свою интенсивность, тем не менее, смещаются в сторону больших энергий на несколько мэВ при переключениях из состояния «on» в состояние «off». Здесь же видно, что даже в режиме «off» наиболее сильный пик ФЛ (пик *A*) сохраняет слабое свечение.

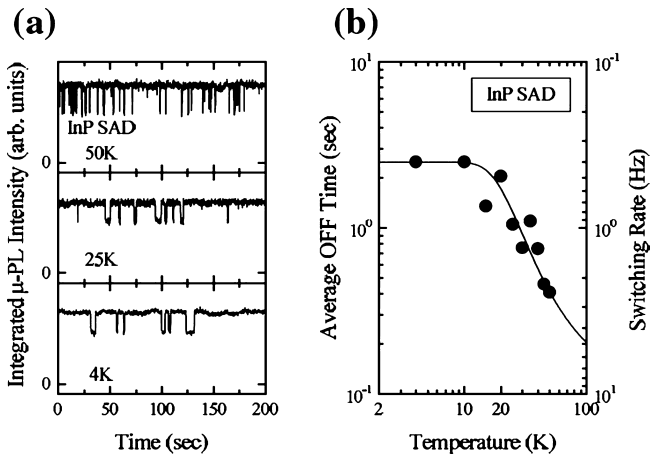

Рис. 2.26

a — температурная зависимость временных интервалов «on» и «off»; *b* — логарифмическая зависимость временного интервала «off» в функции температуры (из работы [105]).

Очень интересной оказывается температурная зависимость скорости переключения мерцающей фотолюминесценции (рис. 2.26). Видно, что при увеличении температуры скорость переключения возрастает, а средний период в режиме «off», $t_{off}(T)$, демонстрирует явно активационное поведение:

$$t_{off}(T) = \frac{t_{off}(0)}{1 + a\exp(-E/k_{\mathrm{B}}T)}, \qquad (2.38)$$

где E — энергия активации (аппроксимация зависимости (2.38) показана сплошной линией на рисунке 2.26*b*. Скорость переключений можно увеличить также с помощью ИК-подсветки.

Все эти наблюдения обосновывают следующие модельные представления о механизме случайного мерцания квантовой точки. Авторы [105] предположили, что в окрестности некоторых КТ исследуемого ансамбля существуют достаточно глубокие центры захвата носителей (электронов либо дырок). Захваченный центром носитель создает локальное электрическое поле, поляризующее квантовую точку. В условиях такой поляризации электрон-дырочное перекрытие волновых функций в КТ заметно умень-

шается, а интенсивность ФЛ существенно падает. При достаточно сильных локальных электрических полях носители в КТ могут туннельным образом «просачиваться» через барьер в окружающую матрицу и захватываться в ловушках. В этом случае интенсивность фотолюминесценции становится чрезвычайно слабой или равной нулю (режим «off»). Захваченный центром носитель может релаксировать термоактивационно, либо покинуть ловушку прорекомбинировав с другим носителем противоположного знака. В результате локальное электрическое исчезает, а система возвращается в состояние «on». Сами же переключения между режимами «on» и «off» должны иметь флуктуирующий характер.

Роль локального электрического поля при переключении в режим «off» подтверждают специально поставленные в работе [105] эксперименты. Оказалось, что с помощью внешнего электрического поля, которое прикладывалось к специально изготовленному затвору на поверхности структуры, можно произвести качественно те же изменения в спектрах фотолюминесценции, которые наблюдаются при переключении между режимами «on» и «off» мерцающей квантовой точки. Даже небольшие изменения в величине внешнего электрического поля приводят к драматическим изменениям μ-спектров. Более существенно, что изменения интенсивности и спектральной позиции пиков ФЛ качественно полностью соответствуют переключениям между состояниями «on» и «off». По величине спектрального сдвига пиков ФЛ в условиях приложенного внешнего электрического поля оценено расстояние глубокого центра от КТ, и это расстояние составило 20 нм. Ионизовать заряженный центр удается также с помощью ИК-подсветки, а по спектральному порогу ионизации можно определить глубину его залегания. Таким образом, эти эксперименты достаточно убедительно демонстрируют, что природа случайного мерцания фотолюминесценции КТ тесно связана с локальными электрическими полями глубоких центров, близко расположенных к квантовым точкам, и которые могут заряжаться при подсветке и термически ионизоваться.

Последовательный и тщательный анализ механизма мерцания интенсивности люминесценции квантовых точек выполнен в работе Эфроса и Розена [106]. Хотя эта работа была нацелена на объяснение эффекта флуктуаций люминесценции в микрокристаллах CdSe нанометрового масштаба, проведенный в ней анализ и следующие из него заключения имеют существенное значение для понимания этого явления, наблюдающегося в квантовых точках в III–V гетероструктурах. Рассмотренная в [106] последовательность событий, которая приводит к телеграфному шуму сигнала люминесценции, выглядит следующим образом. Непрерывный свет небольшой мощности возбуждает в квантовой точке электрон-дырочную пару, которая рекомбинирует излучательно и испускает фотоны (режим «on»). Этот режим непрерывной люминесценции сохраняется до тех пор, пока квантовая точка не ионизуется либо термическим образом, либо вследствие Оже-ионизации. Для Оже-ионизации нужно, чтобы в квантовой точке оказалось две электронно-дырочные пары. В результате процессов ионизации носитель заряда, электрон (либо дырка), покидают квантовую точку и оказываются локализованными на глубоком центре (ловушке) вблизи квантовой точки в окружающем ее барьере (или матрице). После ионизации КТ наступает режим «off», так как в заряженной квантовой точке безызлучательная Оже-рекомбинация тушит канал люминесценции. С течением времени электрон (дырка) возвращаются в квантовую точку из ловушки вследствие процессов термической деионизации, после чего КТ начинает снова люминесцировать (режим «on»). Переключение между режимами «on» и «off» имеют стохастический характер и полностью аналогичны телеграфному шуму.

Сначала авторы [106] проанализировали условия, при которых Оже-процессы становятся ответственными за ионизацию квантовой точки при фотовозбуждении. Оже-автоионизация становится эффективной, когда в квантовой точке оказываются две e-h пары. Для согласия с экспериментом авторы рассчитали усредненное во времени поведение интенсивности фотолюминесценции. С этой

целью решалась связанная система кинетических уравнений для вероятностей $P_{0,1,2}$ найти в квантовой точке 0, 1, 2 e-h пары, соответственно, и вероятности P_+ — квантовую точку ионизовать ($P_0 + P_1 + P_2 + P_+ = 1$). Для симулирования стохастического характера переходов «on» и «off» авторы применили метод Монте-Карло: в кинетические уравнения была введена специально сконструированная матрица случайных переходов. Чтобы определить, какой переход происходит в промежутке времени Δt, выбирались случайные числа, однородно распределенные в интервале [0, 1].

Модельный расчет случайного телеграфного сигнала люминесценции выполнялся для квантовой точки на примере нанокристалла CdSe. Интенсивность возбуждения выбиралась такой, что средний интервал между последовательными поглощениями фотонов составлял 0,5 мс, поэтому все рассматриваемые релаксационные процессы проходят за более короткие времена. В этих условиях вероятность возбудить в квантовой точке две электрон-дырочные пары очень мала, но когда это происходит, то КТ либо ионизована, либо в ней отсутствуют e-h пары. Из расчетов следует, что люминесценция ведет себя аналогично случайному телеграфному сигналу (случайные импульсы люминесценции имеют одинаковую амплитуду) только в узком динамическом интервале накачек. Уменьшая накачку втрое, число периодов в состоянии «off» существенно уменьшается. Также было установлено, что увеличение скорости Оже-ионизации ведет к существенному возрастанию частоты периодов «off».

Для описания случайного телеграфного сигнала авторы определили плотности периодов «on» и «off» измеренной люминесценции КТ. Вероятности найти КТ в состоянии «off» $P_{off} = \bar{P}_+$, , а в состоянии «onn» — $P_{on} = \bar{P}_0 + \bar{P}_1 + \bar{P}_2 \approx \bar{P}_0 + \bar{P}_1$ (так как $\bar{P}_1 \gg \bar{P}_2$). Для отношения протяженности средних периодов «off» и «on» было получено выражение:

$$P_{off}/P_{on} = \tau/\tau_i, \qquad (2.39)$$

где τ — время, за которое захваченный ловушкой электрон (дырка) снова попадает в квантовую точку; τ_i —

время ионизации квантовой точки. Отношение (2.39) должно быть порядка единицы, чтобы наблюдать ступенчатый случайный телеграфный сигнал.

В стационарном режиме, после усреднений по интервалу времени Δt_m, для скоростей вероятности получены следующие простые соотношения:

$$\dot{P}_{on} = -\frac{P_{on}}{\tau_i} + \frac{P_{off}}{\tau}, \quad \dot{P}_{off} = -\frac{P_{off}}{\tau} + \frac{P_{on}}{\tau_i}. \qquad (2.40)$$

Эти уравнения полностью аналогичны тем, что уже использовались ранее при описании случайного телеграфного сигнала люминесценции одиночных атомов в экспериментах с двойным резонансом [107]. Поэтому для распределений периодов «on» и «off» в люминесценции КТ использованы результаты анализа [107]. Плотности вероятности длительности периодов «on» и «off» ведут себя экспоненциально:

$$W_{off} = \frac{1}{\tau}\exp\left(-\frac{T}{\tau}\right), \quad W_{on} = \frac{1}{\tau_i}\exp\left(-\frac{T}{\tau}\right). \qquad (2.41)$$

Длительность режима «on» сильно зависит от интенсивности возбуждения, размера КТ, возбуждающей частоты, а в условиях термической автоионизации — от температуры. В то же время в рамках данной феноменологической модели длительность периодов «off» зависит только от температуры. Данная теория предсказывает экспоненциальное распределение по длительности временны́х интервалов со свечением (режим «on») и без свечения (режим «off»). Именно такое распределение «on»- и «off»-интервалов обычно и наблюдается в свечении одиночных молекул [108–110]. Отклонения от экспоненциальных зависимостей (2.41) возникнут, если в процессах мерцания КТ участвуют различные по природе ловушки.

Использование метода Монте-Карло позволяет хорошо описать случайную последовательность режимов «on» и «off» мерцающей люминесценции квантовых точек. Оже-процессы тушат в ионизованной квантовой точке фотолюминесценцию в течение периода «off». Длительность периодов «on» определяются скоростью возбуждения двух e-h-пар после Оже-автоионизации, или термической автоионизации квантовой точки с одной e-h парой. Согласно выполненному в [106] анализу, случайный телеграфный сигнал люминесценции КТ можно наблюдать только в узком динамическом диапазоне накачек.

Однако уже в первых экспериментах по исследованию мерцающей люминесценции квантовых точек и нанокристаллов [111] отмечалось, что распределение «on»- и «off»-интервалов носит явно неэкспоненциальный характер. Так, в работе [112] измерено распределение «off»-интервалов в люминесценции нанокристаллов CdSe при изменении времени в пределах пяти порядков и установлено, что распределение подчиняется степенному закону следующего вида:

$$1/t^{1+m}, \quad m = 0{,}5–0{,}6.$$

В дальнейшем было установлено, что степенной характер распределения «off»-интервалов реализуется не только в нанокристаллах CdSe, но и в нанокристаллах CdTe [113] и CdS [114]. Самым поразительным оказалось то, что таким же степенным законом, близким к $t^{-1,5}$, описывается распределение и «on»-интервалов. Это означает, что существует внутренняя причина столь универсального поведения распределений «on»- и «off»-интервалов.

В работе [115] предложена физическая модель, которая объяснила и аналитически описала степенную статистику интервалов переключения мерцающей люминесценции полупроводниковых нанокристаллов в условиях фотовозбуждения. Эта модель основывается на единственном предположении, что в нанокристаллах образуются локализованные электронно-дырочные пары (экситоны). Наилучшее согласие с экспериментом получено в рамках предположения, что рожденные светом электрон-дырочные пары концентрируются преимущественно на периферии нанокристалла (квантовой точки), а ловушки расположены в оболочечном материале (материале, «смачивающем» поверхность нанокристалла) и большинство ловушек расположено вблизи поверхности нанокристалла.

2.8. КВАНТОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ОДИНОЧНОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ И ОДНОФОТОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Распространенные источники света, в частности, лампы накаливания, световые диоды или лазеры, испускают излучение, которое описывается классическими уравнениями Максвелла. Вместе с тем в сравнительно недавно появившейся и интенсивно развивающейся области, получившей название квантовой информатики, имеется острая потребность в слабых по интенсивности источниках излучения, но с сильными квантовыми корреляциями между одиночными фотонами [116]. В частности, такие свойства необходимы для квантовой криптографии, которая ставит целью обеспечение абсолютной защищенности передачи информации, основываясь на фундаментальных принципах квантовой механики. Ключевым элементом обеспечения безопасности в квантовой криптографии является использование источников, излучающих эквидистантные последовательности импульсов (light pulse train) одиночных (!) фотонов [117]. Сравнительно недавно было продемонстрировано экспериментально, что роль такого однофотонного источника может выполнять одиночная квантовая точка в полупроводниковых гетероструктурах [118].

Квантовая точка может рассматриваться как двухуровневый квантовый излучатель с ангармоническим энергетическим спектром в близкой аналогии с такими одиночными квантовыми излучателями как атом, ион, одиночная молекула или одиночный примесный центр в твердом теле [119]. Известно, что излучение одноатомных квантовых источников света имеет неклассическую природу. Это проявляется в неклассическом поведении пространственно-временных корреляциях интенсивности света, или чисел испускаемых фотонов. Один из наиболее ярких корреляционных эффектов известен как «разгруппировка фотонов» (photon antibunching). Физику разгруппировки фотонов одиночного квантового излучателя нетрудно понять на простом качественном уровне. Если 2-х

уровневый ангармонический квантовый излучатель испускает фотон в момент времени $\tau = 0$, то следующий фотон может быть испущен этим же источником света спустя некоторое время ожидания, или «мертвое» время (dead time), которое, в условиях достаточно слабого возбуждения, вдали от области насыщения, определяется процессом спонтанного перехода квантовой системы из возбужденного в основное состояние, т. е. временем спонтанного излучения (это время определяет когерентность излучателя). Эффект фотонной разгруппировки размывается и перестает быть наблюдаемым при увеличении числа квантовых излучателей. Поэтому с уверенностью можно утверждать, что это явление может наблюдаться только при условии, что источником поля излучения является одиночная ангармоническая квантовая система (например, двух уровневая). Если же спектр одиночного излучателя гармонический, или, если число ангармонических излучателей более одного, тогда детектирование первого фотона при $\tau = 0$ отнюдь не гарантирует того, что излучающая система в целом находится в основном, излучательно неактивном, состоянии после $\tau = 0$.

Измерения корреляции фотонов, испускаемых одиночной квантовой точкой, осуществляются с помощью интерферометра интенсивностей Брауна — Твисса [120], работающего в сочетании с конфокальным, высокоапертурным сканирующим микроскопом, отбирающим одиночные квантовые точки. Схема такого интерферометра показана на рисунке 2.27. Подчеркнем, в отличие от двулучевого интерферометра типа Майкельсона, с помощью которого измеряются корреляции амплитуд интерферирующих световых волн, в двулучевом интерферометре Брауна — Твисса измеряются корреляции интенсивносей волн (точнее корреляции испускаемых источником фотонов). Итак, говоря иначе, известно, что интерферометр Брауна — Твисса позволяет измерять парные корреляции регистрируемых фотонов, т. е. нормированную корреляционную функцию второго порядка:

$$g^{(2)}(\tau) = \langle :I(t)I(t+\tau): \rangle / \langle I(t) \rangle^2,$$

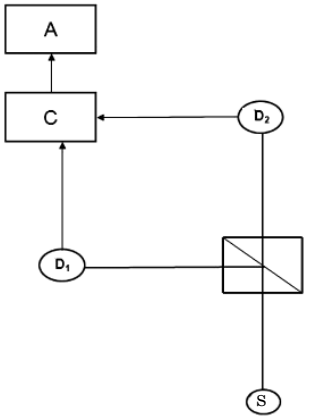

Рис. 2.27
Схема интерферометра Брауна — Твисса для измерения корреляции фотонов (интенсивности света) [120]:

S — источник света; *1* и *2* — скоростные детекторы; свет от источника падает на призму, которая делит на выходе свет поровну; *C* — конвертор; *A* — усилитель и система счета фотонов.

где символ «:» означает нормальный порядок; $I(t)$ — измеряемая интенсивность света (число фотонов) в соответствующем плече интерферометра интенсивностей; τ — время задержки между «старт»- и «стоп»-сигналами при регистрации одиночных фотонов высокоскоростными фотодетекторами, расположенными симметрично в плечах интерферометра (см. рис. 2.27).

Парные корреляции фотонов должны измеряться с достаточно высоким временны́м разрешением. Временно́е разрешение должно быть заведомо короче времени спонтанного излучения, или времени когерентности. Если речь идет о корреляционных измерениях излучения квантовой точки, помещенной в микрорезонатор, то временно́е разрешение регистрационной системы должно быть заведомо короче времени жизни фотона в микрорезонаторе. При использовании лавинных скоростных фотодиодов времена разрешения парных фотонных совпадений может составлять около десятка пикосекунд.

Для проведения экспериментов по изучению корреляции фотонов, испускаемых одиночной квантовой точкой, необходимо тщательным образом отобрать сам объект исследования. Одиночные КТ идентифицируются с помощью высокоразрешающего оптического сканирования образца с одновременным детектированием спектра излучения, который в случае одиночной квантовой точки характеризуется очень узкими линиями (естественные ширины линий квантовых точек составляют единицы μeV).

Измеренные распределения фотонных корреляций $n(\tau)$ нормируются на величину соответствующего пуассоновского распределения, у которого регистрируемые фотоны нескоррелированы и соответствуют классическому излучателю. Измеренные и нормированные распределения $\bar{n}(\tau)$ эквивалентны корреляционной функции второго порядка $g^{(2)}(\tau)$ при условии, что измеряемый временно́й интервал τ между парами фотонов много меньше среднего времени ΔT_D между детектируемыми событиями.

Приведем здесь в качестве примера измерения корреляторa интенсивностей второго порядка, $g^{(2)}(\tau)$, выполненные для InAs одиночной квантовой точки. Спектр люминесценции InAs одиночной квантовой точки, помещенной в микрорезонатор на основе GaAs/AlGaAs гетероструктуры и измеренный при температуре 4 К в работе [116], показан на рисунке 2.28. Линии люминесценции *1X* и *2X* отвечают излучению экситона и биэкситона (двум электрон-дырочным парам в квантовой точке в основном состояний), соответственно. На вставке к рисунке 2.28 по-

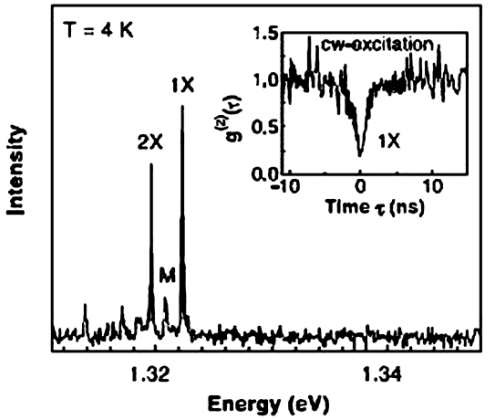

Рис. 2.28
Спектр люминесценции InAs одиночной квантовой точки, измеренный при температуре 4 К и помещенной в микрорезонатор с интерференционными зеркалами на основе чередующихся слоев GaAs/AlGaAs [116]

казана нормированная корреляционная функция $g^{(2)}(\tau)$, измеренная при постоянной накачке, в зависимости от времени задержки τ между парой регистрируемых фотонов. Время разрешения составляло $\cong 0{,}4$ нс, мощность накачки 160 Вт/см^2. Область насыщения устанавливалась по зависимости интенсивности линии люминесценции одноэкситонного перехода в квантовой точке, когда измеряемая интенсивность перестает зависеть от накачки. В измеренной корреляционной функции в области задержек τ между парами регистрируемых фотонов отчетливо зарегистрирован провал, $g^{(2)}(0) < 0{,}5$, что указывает на сильную фотонную разгруппировку (antibunching). Экспериментально наблюдаемая фотонная разгруппировка определенно соответствует одиночному (!) ангармоническому квантовому излучателю.

На рисунке 2.29 представлены измеренные ненормированные корреляционные функции: *а* — непосредственно от импульсного Ti-Sp лазера, работающего в режиме синхронизованных мод (длительность одиночных импульсов 250 фс и частотой следования импульсов 82 Мгц); *б* — излучение экситонной линии *1X* одиночной квантовой точки в условиях импульсного возбуждения с помощью того же лазера. Экситонная линия находилась вне резонанса с модами микрорезонатора. Накачка импульсного лазера подбиралась таким образом, чтобы излучение экситона в квантовой точке (линия *1X*) находилось в режиме насыщения. Как и ожидалось измеренный коррелятор $g^{(2)}(\tau)$ непосредственно от импульсного Ti-Sp лазера представляет собой эквидистантно расположенные пики с интервалом $T_{\text{rep}} = 12{,}27$ нс и исчезающе малой интенсивностью фона между пиками (рис. 2.29*а*). Измеренный коррелятор $g^{(2)}(\tau)$ интенсивности экситонной люминесценции в квантовой точке также демонстрирует эквидистантно расположенные пики с тем же интервалом $T_{\text{rep}} = 12{,}27$ нс, что указывает на полную синхронизацию люминесценции с накачивающими импульсами лазера (рис. 2.29*б*). Однако, в отличие от непосредственно синхронизованного импульсного лазера, в данном случае на задержках $\tau = 0$ пик в корреляторе полностью отсутствует (!). Это означает, что вероятность обнаружения второго фотона в момент детектирования первого исчезающее мала (или равна нулю). Этот результат является основным в данной работе. Отсутствие пика в корреляторе, $g^{(2)}(0) \cong 0$, является безупречным доказательством экспериментальной реализации однофотонного источника света с использованием квантовой точки.

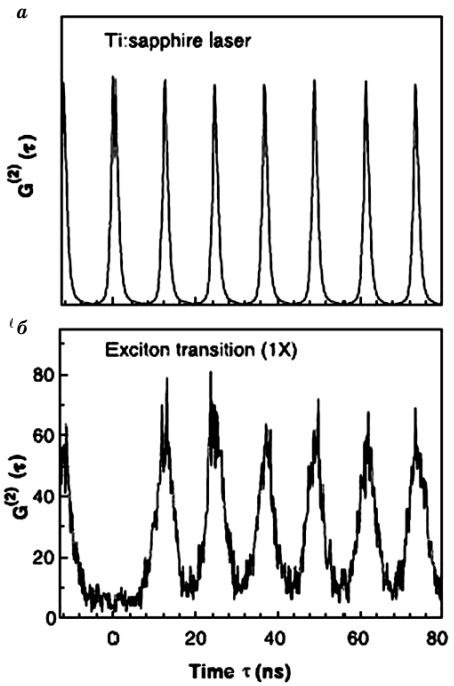

Рис. 2.29
Измеренная ненормированная корреляционная функция $g^{(2)}(\tau)$ [116]:
а — от импульсного Ti-сапфирового лазера, работающего в режиме синхронизованных мод (длительность одиночных импульсов 250 фс); *б* — излучение экситонной линии (*1X*) одиночной квантовой точки в условиях импульсного лазерного возбуждения с частотой следования импульсов 82 мГц. Экситонная линия находится вне резонанса с собственными модами микрорезонатора.

Для читателей, которых заинтересует данная проблема, можно порекомендовать для более детального ознакомления монографию под редакцией Питера Михлера [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Molecular Beam Epitaxy / edited by A. Cho. — Berlin : Springer, 1997. — 1st edn.
2. *Stringfellow, G. B.* Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice. — London : Academic, 19990 — 2nd edn.

3. *Bauer*, *E*. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen / E. Bauer // Z. Kristallogr. — 1958. — Vol. 110. — P. 372.
4. *Eaglesham*, *D. J*. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100) / D. J. Eaglesham, M. Carullo // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 64. — P. 1943.
5. *Mo*, *Y. W*. Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) / Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, M. G. Lagally // Phys. Rev. Lett. — Vol. 65. — P. 1020.
6. *Leonard*, *D*. Direct formation of quantum sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces / D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. V. Reaves, S. P. Denbaars, P. M. Petroff // Appl. Phys. Lett. — 1993. — Vol. 63. — P. 3203.
7. Single Semiconductor Quantum Dots / edited by Peter Michler. — Berlin ; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
8. *Каминский*, *А. С*. Поляризация рекомбинационного излучения многочастичных экситонно-примесных комплексов в кремнии при одноосной деформации / А. С. Каминский, Я. Е. Покровский // ЖЭТФ. — 1979. — Т. 76. — С. 1727–1739.
9. *Thewalt*, *M. L. W*. Biexcitons in Si / M. L. W. Thewalt, R. Rostworowski // Sol. State Commun. — 1978. — Vol. 25. — P. 991.
10. *Кулаковский*, *В. Д*. Многоэкситонные комплексы в полупроводниках / В. Д. Кулаковский, Г. Е. Пикус, В. Б. Тимофеев // УШ. — 1981. — Т. 135. — С. 237–284.
11. *Barenco*, *A*. Quantum many-body states of excitons in a small quantum dot / A. Barenco, M. A. Dupertuis // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — P. 2766.
12. *Wojs*, *A*. Exciton-exciton interactions in highly excited quantum dots in a magnetic field / A. Wojs, P. Hawrylak // Solid State Commun. — 1996. — Vol. 100. — P. 487–491.
13. *Wojs*, *A*. Exiton-exciton interaction in highly excited self- assembled quantum dots / A. Wojs, P. Hawrylak // Solid State Commun. — 1996. — Vol. 100. — P. 487.
14. *Wojs*, *A*. Theory of photoluminescence from modulation-doped self-assembled quantum dots in a magnetic field / A. Wojs, P. Hawrylak // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 55 — P. 13066.
15. *Dekel*, *E*. Multiexciton Spectroscopy of a Single Self-Assembled Quantum Dot / E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J. M. Garcia, P. M. Retroff // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 80. — P. 4991.
16. *Bayer*, *M*. Exciton complexes in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum dots / M. Bayer, T. Gutbrod, A. Forchel, V. D. Kilakovskii, A. Gorbunov, M. Michel, R. Steffen, K. H. Wang // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58. — P. 4740.
17. *Hawrylak*, *P*. Excitonic artificial atoms: Engineering optical properties of quantum dots // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. 5597.
18. *Banin*, *U*. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots / U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Mills // Nature. — 1999. — Vol. 400. — P. 542.

19. *Hund*, *F*. Linienspektrum und Periodisches System der Elemente // Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. — Berlin : J. Springer, 1927. — Bd. 4.
20. *Bayer*, *M*. Hidden symmetries in the energy levels of excitonic artificial atoms / M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel // Nature. — 2000. — Vol. 405. — P. 923.
21. *Bayer*, *M*. Enhancement of spin splitting due to spatial confinement in $In_xGa_{1-x}As$ quantum dots / M. Bayer, V. B. Timofeev, T. Gubrod, A. Forchel, R. Steffen, J. Oshinowo // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — P. R11623(R).
22. *Besombes*, *L*. Exciton and Biexciton Fine Structure in Single Elongated Islands Grown on a Vicinal Surface // L. Besombes, K. Kheng, D. Martrou // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85 (2). — P. 425.
23. *Bacher*, *C*. Biexciton versus Exciton Lifetime in a Single Semiconductor Quantum Dot / C. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. Kulakovskii, N. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 4417.
24. *Hogele*, *A*. Voltage-Controlled Optics of a Quantum Dot / A. Högele et al. // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 217401.
25. *Kroner*, *M*. Resonant saturation laser spectroscopy of a single self-assembled quantum dot / M. Kroner et al. // Physica E. — 2008. — Vol. 40. — P. 1994–1996.
26. *Muller*, *A*. Resonance Fluorescence from a Coherently Driven Semiconductor Quantum Dot in a Cavity / A. Muller et al. // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 187402.
27. *Kroner*, *M*. Rabi splitting and ac-Stark shift of a charged exciton / M. Kroner et al. // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92. — P. 031108.
28. *Warburton*, *R. J*. Single spins in self-assembled quantum dots // Nature Materials. — 2013. — Vol. 12. — P. 483.
29. *Besombes*, *L*. Few-particle effects in single CdTe quantum dots / L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, H. Mariette // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 121314R.
30. *Puls*, *J*. Magneto-optical study of the exciton fine structure in self-assembled CdSe quantum dots / J. Puls, M. Rabe, H. Wünsche, F. Henneberger // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. R16303.
31. *Verkade*, *J. G*. A Pictorial Approach in Molecular Bonding. — New-York : Springer-Verlag, 1986.
32. *Bethe*, *H. A*. Berechnung der Elektronenaffinitдt des Wasserstoffs (Calculation of Electronic Affinity of Hydrogen // Z. Phys. — 1929. — Vol. 57. — P. 815.
33. *Hylleraas*, *E. A*. A new calculation of the energy of helium in the ground state as well as the lowest term of ortho-helium // Z. Phys. — 1929. — Vol. 54. — P. 347.
34. *Hylleraas*, *E. A*. Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^-, He, Li^+, Be^{++} // Z. Phys. — 1930. — Vol. 63. — P. 209–225.
35. *Chandrasehkar*, *S*. On the Radiative Equilibrium of a Stellar Atmosphere // Astrophys. J. — 1944. — Vol. 100. — P. 176.

36. *Wheeler*, *J. A.* Polyelectron complexes // Ann. N. Y. Acad. Sci. — 1946. — Vol. 48. — P. 457.
37. *Hylleraas*, *E. A.* Binding Energy of the Positronium Molecule / E. A. Hylleraas, A. Ore // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — P. 493.
38. *Lampert*, *M. A.* Mobile and Immobile Effective-Mass-Particle Complexes in Nonmetallic Solids // Phys. Rev. Lett. — 1958. — Vol. 1. — P. 450.
39. *Тимофеев*, *В. Б.* Свободные многочастичные электрон-дырочные комплексы в непрямозонных полупроводниках // Экситоны. — М. : Наука, 1985. — С. 254–284.
40. *Munschy*, *G.* Existence and Binding Energy of the Excitonic Ion / G. Munschy, B. Stebe // Phys. Stat. Solidi (b). — 1974. — Vol. 64. — P. 213–222.
41. *Инсепов*, *Э. А.* Трехчастичные заряженные электрон-дырочные комплексы в полупроводниках / Э. А. Инсепов, Г. Е. Норман / / ЖЭТФ. — 1975. — Т. 69. — 1321–1324.
42. *Stebe*, *B.* Charged excitons in direct-gap semiconductors / B. Stebe, C. Comte // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 15. — P. 3967.
43. *Shilling*, *R.* Bound Exciton and Hole: An Exactly Solvable Three-Body Model in Any Number of Dimensions / R. Shilling, D. C. Mattis // Phys. Rev. Lett. — 1982. — Vol. 49. — P. 808.
44. *Stebe*, *B.* Ground state energy and optical absorption of excitonic trions in two dimensional semiconductors / B/ Stebe, A. Ainane / / Superlatt.Microstruct. — 1989. — Vol. 5. — P. 545.
45. *Kheng*, *K.* Observation of negatively charged excitons X^- in semiconductor quantum wells / K. Kheng, R. T. Cox, Y. M. d'Aubigne, F. Bassani, K. Saminadayar, S. Tatarenko // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 71. — P. 1752.
46. *Finkelstein*, *G.* Optical Spectroscopy of a Two-Dimensional Electron Gas near the Metal-Insulator Transition / G. Finkelstein, H. Strikman, I. Bar-Joseph // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Vol. 74. — P. 976.
47. *Волков*, *О. В.* Экситоны и экситонные комплексы в GaAs/AlGaAs Квантовых ямах с квазидвумерным электронным и дырочным каналом малой плотности / О. В. Волков, В. Е. Житомирский, И. В. Кукушкин, К. фон Клитцинг, К. Эберл // Письма в ЖЭТФ. — 1998. — Т. 67. — С. 707–713.
48. *Kastner*, *M. A.* Artificial atoms // Physics Today. — 1993. — Vol. 1. — P. 24.
49. *Averin*, *D. V.* Possible Applications of the Single Charge Tunneling / D. V. Averin, K. K. Likharev // Mesoscopic Phenomens in Solids. — Amsterdam : Elsevier, 1991. — P. 173.
50. *Regelman*, *D. V.* Optical spectroscopy of single quantum dots at tunable positive, neutral, and negative charge states / D. V. Regelman, E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, A. J. Williamson, J. Shumway, A. Zunger, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 64. — P. 165301.

51. *Lelong*, *Ph.* Binding energies of excitons and charged excitons in GaAs/Ga(In)As quantum dots / Ph. Lelong, G. Bastard // Solid State Commun. — 1996. — Vol. 98. — P. 819–823.
52. *Hartmann*, *A.* Few-Particle Effects in Semiconductor Quantum Dots: Observation of Multicharged Excitons / A. Hartmann, Y. Docommun, E. Kapon, U. Hohenester, E. Molinari // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 84. — P. 5648.
53. *Findeis*, *F.* Optical excitations of a self-assembled artificial ion / F. Findeis, M. Baier, A. Zrenner, M. Bichler, G. Abstreiter, U. Hohenester, E. Molinari // Phys. Rev B. — 2001. — Vol. 63. — P. 121309.
54. *Feldman*, *J.* Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells / J. Feldman, G. Peter, E. O. Goebel, P. Dowson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — 2337.
55. *Akagahara*, *T.* Giant-Oscillator-Strength Effect on Excitonic Optical Nonlinearities Due to Localization / T. Akagahara, E. Hanamura // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 2533.
56. *Dexter*, *D. L.* Theory of the optical properties of imperfections in Nonmetals // Solid State Physics. — New York : Academic Press, 1958. Vol. 6.
57. *Rashba*, *E. I.* Edge absorption theory in semiconductors . E. I. Rashba, G. E. Gurgenishvili // Fiz. Tverd. Tela. — 1962. — Vol. 4. — P. 1029.
58. *Rorison*, *J. M.* Oscillator strengths for excitons in quantum wells: free or bound to impurities / J. M. Rorison, D. C. Herbert // Superlattice and Microstrct. — 1985. — Vol. 1. — P. 423.
59. *Hooft*, *G. W.* Giant oscillator strength of free excitons in GaAs / G. W. Hooft, W. A. J. A. van der Poel, L. W. Molenkampf, C. T. Foxon // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 35. — P. 8281.
60. *Barenco*, *A.* Conditional Quantum Dynamics and Logic Gates / A. Barenco, A. Ekert, D. Deutch, R. Jossa // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Vol. 74. — P. 4083.
61. *Imamoglu*, *A.* Quantum Information Processing Using Quantum Dot Spins and Cavity QED / A. Imamoglu, D. D. Awschalom, G. Burkart, D. P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin, A. Small // Phys. Rev. Lett. —1999. — Vol. 83. — P. 4204.
62. *Goldstein*, *L.* Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained layer superlattices / L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin et al. // Appl. Phys. Lett. — 1985. — Vol. 47. — P. 1099.
63. *Fafard*, *S.* Coupled InAs/GaAs quantum dots with well-defined electronic shells / S. Fafard, M. Spanner, J. P. McGaffry, Z. R. Wasilevski // Appl. Phys. Lett. — 2000. — Vol. 76. — P. 2268.
64. *Bayer*, *M.* Coupling and Entangling of Quantum States in Quantum Dot Molecules / M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z. R. Wasilewski, O. Stern, A. Forchel // Science. — 2001. —Vol. 291. — P. 451.

65. *Lyanda-Geller, Y. B.* Exciton fine structure in coupled quantum dots / Y. B. Lyanda-Geller, T. L. Reinecke, M. Bayer // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69 — P. 161308(R).
66. *Ortner, G.* Fine Structure of Excitons in InAs/GaAs Coupled Quantum Dots: A Sensitive Test of Electronic Coupling / G. Ortner, M. Bayer, A. Larionov, V. B. Timofeev, A. Forchel, Y. B. Lyanda-Geller, T. L. Reinecke, P. Hwrilak, S. Fafard, Z. Wasilewski // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90. — P. 086404.
67. *Ortner, G.* Fine structure in the excitonic emission of InAs/GaAs quantum dot molecules / G. Ortner, I. Yugova, G. Baldassari, Hoger von Hogersthal et al. // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 125335.
68. *Borri, P.* Exciton dephasing in quantum dot molecules / P. Borri, W. Langbein, U. Woggon, M. Schwab, M. Bayer, S. Fafard, Z. Wasilewski, P. Hawrilak // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 91. — P. 267401.
69. *Bayer, M.* Coupling and Entangling of Quantum States in Quantum Dot Molecules / M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer et al. // Science. — 2001. — Vol. 291. — P. 451.
70. *Paget, D.* Optical investigation of hyperfine coupling between electronic and nuclear spins / D. Paget, V. L. Berkovits // Optical Orientation. — N. Y. : North-Holland, 1984.
71. *Herman, C.* Photoelectronic processes in activated semiconductors / C. Herman, G. Lampel, V. I. Safarov // Ann. Phys. — Paris, 1977. — Vol. 10. — P. 1117.
72. *Parsons, R.* Band-To-Band Optical Pumping in Solids and Polarized Photoluminescence // Phys. Rea. Lett. — 1969. — Vol. 23. — P. 1152.
73. *Denninger, G.* Bulk and edge plasmons in multiple-striped superlattices / G. Denninger, H. Pasher // Solid State Commun. — 1989. — Vol. 70. — P. 399.
74. *Gotschy, B.* Overhauser shift and dynamic nuclear polarization in InP / B. Gotschy, G. Denninger, H. Obloh, W. Wilkening, J. Schneider // Solid State Commun. — 1989. — Vol. 71. — P. 629.
75. *Carlos, W. E.* Electron spin-resonance studies of donors in wurtzite GaN / W. E. Carlos, J. A. Freitas, Jr. M. Asi Khan, D. T. Olson, J. Kuznia // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — P. 878.
76. *Diakonov, V.* Overhauser-shift measurements on Si:P near the metal-insulator transition / V. Diakonov, G. Denninger // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 46. — P. 5008.
77. *Dobers, M.* Electrical Detection of Nuclear Magnetic Resonance in GaAs"$Al_xGa_{1-x}As$ Heterostructures / M. Dobers, K. V. Klitzing, J. Schneider, G. Weimann, K. Ploog // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — P. 1650.
78. *Kamp, G.* Optically detected conduction electron spin resonance and overhauser shift in p-GaAlAs/GaAs-heterostructures / G. Kamp, H. Obloch, J. Schneider, G. Weimann, W. Schlapp // Solid State Commun. — 1990. — Vol. 74. — P. 1141.

79. *Brown, S. W.* Spectrally resolved Overhauser shifts in single GaAs/AlGaAs quantum dots / S. W. Brown, T. A. Kennedy, D. Gammon, E. S. Snow // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54. — P. R17339.
80. *Gammon, D.* Electron and Nuclear Spin Interactions in the Optical Spectra of Single GaAs Quantum Dots / D. Gammon, Al. L. Efros, T. A. Kennedy, M.Rosen et al. // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 86. — P. 5176.
81. *Paget, D.* Nuclear magnetization in gallium arsenide quantum dots at zero magnetic field / D. Paget et al. // Phys. Rev. B.— 1977. — Vol. 15. — P. 5780.
82. *Berkovits, V. L.* Giant Overhauser shift of conduction-electron spin resonance due to optical polarization of nuclei in semiconductors / V. L. Berkovits et al. // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 18. — P. 1767.
83. *Ivchenko, E. I.* Superlattices and Other Heterostructures, Symmetry and Optical Phenomena / E. I. Ivchenko, G. E. Pikus. — Berlin : Springer-Verlag, 1995.
84. *Blackwood, E.* Structural determination of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi surface by x-ray standing waves and scanning tunneling microscopy / E. Blackwood et al. // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — 12246.
85. *Puls, J.* Magneto-optical study of the exciton fine structure in self-assembled CdSe quantum dots / J. Puls et al. // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. R16303.
86. *Bayer, M.* Spectroscopic study of dark excitons in InxGa1-xAs self-assembled quantum dots by a magnetic-field-induced symmetry breaking / M. Bayer et al. // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61. — P. 7273.
87. *Glasberg, S.* Exciton exchange splitting in wide GaAs quantum wells / S. Glasberg et al. // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. R16295.
88. *Джиоев, Р. И.* Взаимодействие экситонной и ядерной спиновых систем в самоорганизованном ансамбле квантово-размерных островов InP/InGaP // Р. И. Джиоев, Б. П. Захарченя, В. Л. Коренев, М. В. Лазарев // ФТТ. — 1999. — № 41. — С. 2193.
89. *Perel, V. I.* Major physical phenomena in the optical orientation and alignment in semiconductors / V. I. Perel, B. P. Zakharchenya // Optical Orientation. — New York : North-Holland, 1984. — P. 1–10.
90. *Gammon, D.* Homogeneous Linewidths in the Optical Spectrum of a Single Gallium Arsenide Quantum Dot / D. Gammon et al. // Science. — 1996. — Vol. 273. — P. 87.
91. *Abragam, A.* The principles of Nuclear Magnetism. — Oxford : Clarendon, 1961.
92. *Burkard, G.* Coupled quantum dots as quantum gates / G. Burkard, D. Loss, D. P. DiVincenco // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 2070.

93. *Nirmal, M.* Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals / M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin et al. // Nature (London). — 1996. — Vol. 383. — P. 802.
94. *Empedocles, S. A.* Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots / S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — P. 3873.
95. *Empedocles, S. A.* Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots / S. A. Empedocles, M. G. Bawendi // Science. — 1997. — Vol. 273. — P. 2114.
96. *Turk, V.* Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots / V. Turk, S. Rodt, O. Steir, R. Heitz et al. // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61. — P. 9944.
97. *Seufert, J.* Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot / J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. Kummel et al. // Appl. Phys. Lett. — 2000. — Vol. 76. — P. 1872.
98. *Robinson, H. D.* Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots / H. D. Robinson, B. B. Goldberg // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61. — P. R5086.
99. *Pistol, M.-E.* Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots / M.-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto, L. Samuelson // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 10725.
100. *Bertam, D.* Two color blinking of single strain-induced GaAs quantum dots / D. Bertam, M. C. Hanna, A. J. Nozik // Appl. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 74. — P. 2666.
101. *Sugisaki, M.* Imaging and single dot spectroscopy of InP self-assembled quantum dots / M. Sugisaki, H.-W. Ren, S. V. Nair, J.-S. Lee, S. Sugou, T. Okuno, Y. Masumoto // J. Lumin. — 2000. — Vol. 40. — P. 87–89.
102. *Kobeling, F.* Single-dot spectroscopy of CdS nanocrystals and CdS/HgS heterostructures / F. Kobeling, A. Mews, T.Basche // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. 1921.
103. *Moerner, W. E.* Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity molecule // Science. — 1994. — Vol. 265. — Vol. 46.
104. *Nagourney, W.* Shelved optical electron amplifier: Observation of quantum jumps / W. Nagourney, J. Sandberg, H. Demelt // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 2797.
105. *Susigaki, M.* Fluorescence Intermittency in Self-Assembled InP Quantum Dots / M. Susigaki, H.-W. Ren, K. Nishi, Y. Masumoto // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 86. — P. 4883.
106. *Efros, Al. L.* Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot / Al. L. Efros, M. Rosen // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Vol. 78. — P. 1110.
107. *Cook, R. J.* Possibility of Direct Observation of Quantum Jumps / R. J. Cook, H. J. Kimble // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 54. — P. 1023.

108. *van der Bout, D.* Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules / D. van der Bout, W.-T. Yip, D. Hu et al. // Science. — 1997. — Vol. 277. — P. 1074.
109. *Ha, T.* Quantum jumps of single molecules at room temperature / T. Ha, Th. Enderle, D. S. Chemla et al. // Chem. Phys. Lett. — 1997. — Vol. 271. — P. 1.
110. *Lu, H.* Single-Molecule Enzymatic Dynamics / H. Lu, L. Xun, X. Xie // Science. — 1998. — Vol. 282. — P. 1877.
111. *Banin, U.* Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals / U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos et.al. // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 110. — P. 1195.
112. *Kuno, M.* Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior / M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamman et al. // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 112. — P. 3117.
113. *Shimizu, K. S.* Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots / K. S. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale et al. // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 63. — P. 205316.
114. *Verbek, R.* Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals / R. Verbek, A. M. van Oijen, M. Orrit // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66. — P. 233202.
115. *Осадько, И. С.* Степенная статистика мерцающей фотолюминесценции одиночных полупроводниковых нанокристаллов / Письма в ЖЭТФ. — 2004. — Т. 79. — С. 522.
116. *Bouwmeester, D.* The Physics of Quantum Information / D. Bouwmeester, A. Ekert, A. Zeilinger. — Berlin : Springer, 2000.
117. *Bennett, C. H.* Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing / C. H. Bennett, G. Brassard // Proc. IEEE Int. Conf. Comput. Syst. Signal Process. — New York : IEEE, 1984. — P. 175.
118. *Michler, P.* A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device / P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamoglu // Science. — 2000. — Vol. 290. — P. 2282.
119. *Walls, D. F.* Quantum Optics / D. F. Walls, G. J. Milburn. — Berlin : Springer, 1994.
120. *Brown, R. H.* The Question of Correlation between Photons in Coherent Light Rays / R. H. Brown, R. Q. Twiss // Nature. — 1956. — Vol. 178. — P. 1447.

Глава 3. КВАНТОВЫЕ ЯМЫ

3.1. СПЕКТР РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В КВАНТОВЫХ ЯМАХ

Теперь рассмотрим более реалистичный случай полупроводниковой квантовой ямы с конечными величинами барьеров в валентной зоне и в зоне проводимости, $\Delta E_{c,v}$. При конечной величине барьеров волновые функции электронов (дырок) уже могут проникать в барьеры, а число состояний в квантовой яме становится конечным. Число состояний размерного квантования в прямоугольной квантовой яме с конечной величиной барьера V_0 равно:

$$1+\mathrm{Int}\left[\left(\frac{2m^*V_0L^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right],$$

где $\mathrm{Int}[x]$ — указывает целое число.

Отсюда следует, что даже в самой «мелкой» квантовой яме для носителей имеется, как минимум, одно связанное состояние. Волновые функции состояний размерного квантования в ямах с конечной величиной барьеров остаются синусоидальными внутри квантовой ямы, а в барьерах они экспоненциально спадают. Состояния размерного квантования продолжают характеризоваться квантовыми числами $n_z^{e,h}=1,2,\ldots$, однако имеются также состояния с энергиями, превышающими величины энергетических барьеров. Эти состояния образуют протяженный 3D континуум состояний, в котором в плотности состояний присутствуют резонансы при характерных значениях энергий, аналогичные продольным модам в оптических резонаторах [1] (см. рис. 3.1).

Волновые функции в z-направлении $\Psi_{n_z}^{e,h}$ удовлетворяют одномерному уравнению Шредингера:

$$\frac{\delta}{\delta z_{e,h}}\frac{1}{2m_{e,h}}\frac{\delta\psi_{n_z}^{e,h}}{\delta z_{e,h}}+V_{e,h}(z_{e,h})\Psi_{n_z}^{e,h}=E_{n_z}^{e,h}\Psi_{n_z}^{e,h}, \qquad (3.1)$$

где $V_{e,h}(z_{e,h})$ — структурный потенциал, характеризующий высоту барьера квантовой ямы. Существенно, что в уравнении (3.1) эффективные массы носителей $m_{e,h}$ зависят от z, так как в барьере и в квантовой яме эти массы различны. Граничные условия используют законы сохранения для вероятностей плотности числа частиц и тока. Квантовое число n_z интерпретируется достаточно просто, это целое число определяет количество нулей волновой функции $\Psi_{n_z}^{e,h}$ внутри квантовой ямы: число нулей равно (n_z-1). На рисунках 3.1 и 3.2 показаны поведение потенциальной энергии барьеров в z-направлении, а также вид волновых функций.

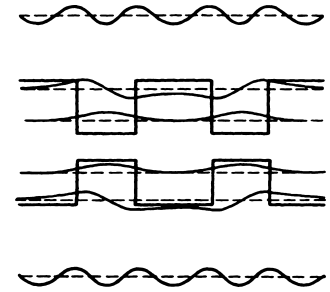

Рис. 3.1
Вариации потенциала и одночастичные волновые функции в направлении размерного квантования в квантовых ямах и выше барьеров квантовых ям

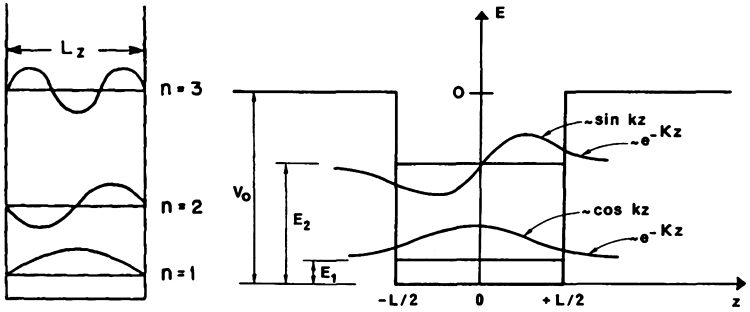

Рис. 3.2
слева — квантовая яма с бесконечно высокими барьерами; справа — квантовая яма с барьерами конечной высоты.

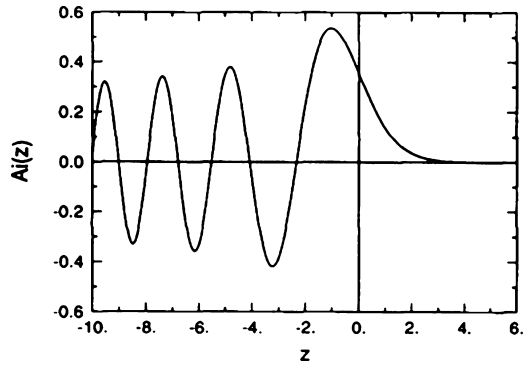

Рис. 3.3
Поведение функции Эйри на границе раздела:
$z < 0$ — квантовая яма; $z > 0$ — барьер.

Рассмотрим еще пример треугольной квантовой ямы, достаточно широко используемой на практике. Достаточно сказать, что разнообразные свойства двумерного электронного газа, включая квантовый эффект Холла, исследовались в условиях квантового конфайнмента электронов в таких треугольных квантовых ямах. Итак, в треугольной яме структурный потенциал $V(z)$, обеспечивающий пространственный конфайнмент носителей, линейный для $z > 0$ и имеет бесконечно высокий барьер при $z = 0$. Уравнение Шредингера для огибающей волновой функции в направлении размерного квантования имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi_n(z)}{dz^2} + eFz\phi_n(z) = E_n\phi_n(z), \qquad (3.2)$$

где F — электрическое поле при $z > 0$, а граничное условие $\phi_n(0) = 0$. Дифференциальное уравнение (3.2) имеет два независимых решения и одно из них для $z \to \infty$ есть функция Эйри (Ai). На рисунке 3.3 продемонстрировано, что функция Эйри осциллирует при $z < 0$ и экспоненциально стремится к 0 при $z \to \infty$. Прямая подстановка $\mathrm{Ai}(\alpha + \beta z)$ в уравнение (3.2) показывает, что решение есть:

$$\mathrm{Ai}\left(\left(\frac{2m}{\hbar^2 e^2 F^2}\right)^{\frac{1}{3}}(eFz - E_n)\right), \qquad (3.3)$$

и это решение демонстрирует верное поведение при $z \to \infty$. С граничным условием $z = 0$ собственные значения энергии равны

$$E_n = -\left(\frac{\hbar^2 e^2 F^2}{2m}\right)^{\frac{1}{3}} a_n,$$

где a_n — нули функции Эйри Ai.

С достаточной точностью

$$a_n \cong -\left[\frac{3\pi}{2}\left(n + \frac{3}{4}\right)\right]^{2/3}, \qquad (3.4)$$

а собственные значения энергии равны

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{3\pi eF}{2}(n + 3/4)\right)^{2/3}. \qquad (3.5)$$

На рисунке 3.4 показаны волновые функции и энергии размерного квантования в трехугольной квантовой яме (КЯ).

В плоскости квантовой ямы движение электронов проводимости достаточно простое, поскольку их природа проистекает из невырожденного Г-минимума зоны проводимости объемного полупроводника (на другом языке: блоховские функции зоны проводимости s-типа). Поведение дырок во многих случаях оказывается существенно сложнее. В соединениях III–V потолок валентной зоны содер-

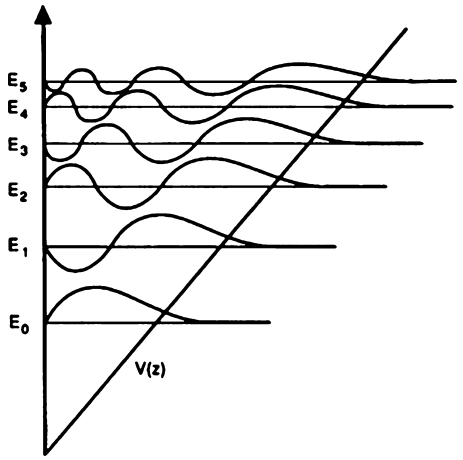

Рис. 3.4
Волновые функции и энергии размерного квантования в треугольной КЯ

жит мультиплет, соответствующий моменту $J = 3/2$, и нижнюю валентную зону с моментом $J = 1/2$, отщепленную вследствие спин-орбитального взаимодействия [2], [3]. В точке экстремума зоны, соответствующие моменту $J = 3/2$ вырождены, однако вырождение снимается при $\mathbf{K} > 0$ из-за различной кривизны зон тяжелых дырок (hh, $J_z = \pm 3/2$) и легких дырок (lh, $J_z = \pm 1/2$). Корректное описание спектра дырок можно осуществить, производя вычисления на единой основе в рамках $(\mathbf{k}\cdot p)$-приближения с учетом конфайнмента. Это удается выполнить только посредством численных рассчетов.

Остановимся сначала на физической сути самого подхода к рассматриваемой задаче. Вблизи центра зоны дисперсия мультиплета $J = 3/2$ описывается гамильтонианом Латтинджера [4]:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_0}\left[\begin{array}{l}\left(\gamma_1 + \dfrac{5\gamma_2}{2}\right)k^2 - 2\gamma_2\left(k_x^2 J_x^2 + k_y^2 J_y^2 + k_z^2 J_z^2\right) - \\ -4\gamma_3\left((k_x k_y + k_y k_x)(J_x J_y + J_y J_x) + \ldots\right)\end{array}\right], \qquad (3.6)$$

где коэффициенты $\gamma_{1,2,3}$ — параметры Латтинджера; m_0 — масса свободного электрона. Для большинства III–V гетероструктур нормаль к эпитаксиальному слою совпадает с кристаллографическим направлением $z \parallel [001]$. В этом направлении, пользуясь гамильтонианом (3.6), нетрудно установить, что эффективные массы, соответствующие проекциям углового момента $J_z = \pm 1/2$ и $J_z = \pm 3/2$ равны $m_z = m_0/(\gamma_1 \pm 2\gamma_2)$, соответственно. Если воспользоваться этими значениями эффективных масс в уравнении Шредингера (3.6) для расчета энергий дырок в направлении $z \parallel [001]$, то несложно найти, что размерное квантование в этом направлении снимает вырождение дырочного мультиплета и обеспечивает появление двух расщепленных подзон: подзону тяжелых дырок , hh, с проекциями момента $J_z = \pm 3/2$ и массой $m_{z,hh} = m_0/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$ и подзону легких дырок, lh, с проекциями момента $J_z = \pm 1/2$ и массой $m_{z,lh} = m_0/(\gamma_1 + 2\gamma_2)$. Если барьеры квантовых ям бесконечно высоки, то энергии размерного квантования основных состояний ($n = 1$) подзоны тяжелой и легкой дырок в $\mathbf{k}_{x,y} = 0$ соответственно равны

$$E_1^{hh} = \frac{\left(\dfrac{\pi\hbar}{Lz}\right)^2}{2m_{z,hh}} \quad \text{и} \quad E_1^{lh} = \frac{\left(\dfrac{\pi\hbar}{Lz}\right)^2}{2m_{z,lh}}.$$

На рисунках 3.5*a* и *b* на качественном уровне иллюстрируется расщепление в $\mathbf{k} = 0$ исходно вырожденного p-состояния, $J = 3/2$, в валентной зоне на подзоны легких и тяжелых дырок. А на рисунках 3.5*c* и *d* показан учет высоких порядков $(\mathbf{k}\cdot p)$-возмущения, который приводит к антикроссингу зон легких и тяжелых дырок.

Теперь давайте посмотрим, каковы эффективные массы расщепленных зон размерного квантования с $J_z = \pm 3/2$ и $J_z = \pm 1/2$ в плоскости квантовой ямы (x, y). Положив в уравнении (3.6) $\mathbf{k}_z = \mathbf{k}_y = 0$ и $\mathbf{k}_x \neq 0$ нетрудно установить из гамильтониана Латтинджера, что легкие, lh, и тяжелые, hh, дырки имеют параболическую дисперсию, но с противоположной кривизной, а именно:

$$m_{xy,lh,hh} = m_0/(\gamma_1 \pm \gamma_2).$$

Таким образом, в плоскости (x, y) легкая дырка ($J_z = \pm 1/2$) оказывается тяжелее, чем тяжелая дырка. В рамках такого упрощенного приближения эти дырочные зоны должны пересекаться при некоторых значениях $\mathbf{k}_{x,y} > 0$. Для бесконечно высоких барьеров подзоны легких и тяжелых дырок пересекаются в точке $\mathbf{k} = \pi\sqrt{2/L_Z}$. Такая

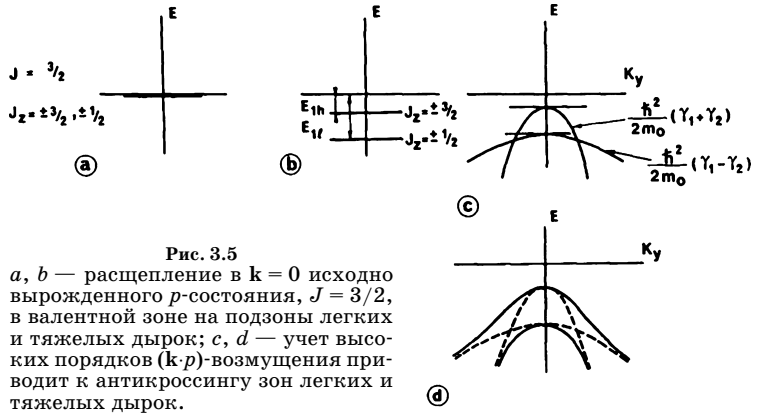

Рис. 3.5
a, *b* — расщепление в $\mathbf{k} = 0$ исходно вырожденного p-состояния, $J = 3/2$, в валентной зоне на подзоны легких и тяжелых дырок; *c*, *d* — учет высоких порядков $(\mathbf{k}\cdot p)$-возмущения приводит к антикроссингу зон легких и тяжелых дырок.

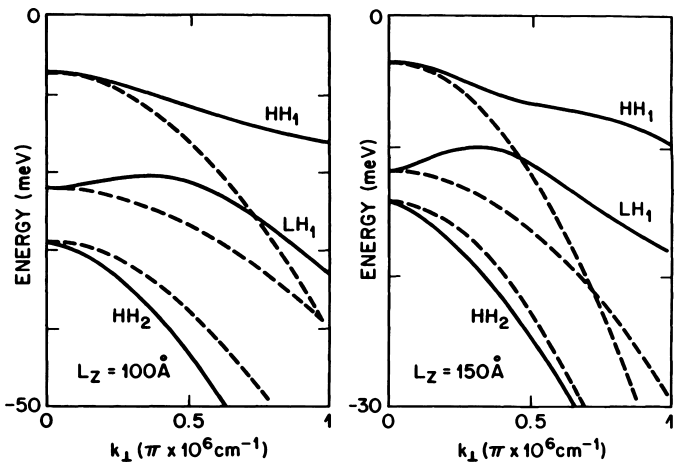

Рис. 3.6
Дисперсия валентной зоны в плоскости GaAs/AlGaAs квантовых ям шириной 100 и 150 Å:

пунктиром показана дисперсия в отсутствии смешивания зон легких и тяжелых дырок.

ситуация явно не физическая. На самом деле, при учете $(\mathbf{k}\cdot p)$-возмущения, в области пересечения подзон легких и тяжелых дырок возникает их антикроссинг (эти зоны «расталкиваются»). Вследствие антикроссинга появляется сильная непараболичность в дисперсии подзон, в частности, подзона тяжелых дырок становится еще более плоской (соответствующая масса становится «тяжелее»). Помимо этого также происходит смешивание состояний легких и тяжелых дырок: в каждой из подзон при $\mathbf{k} \gg \pi\sqrt{2/L_Z}$ характер дырки меняется на противоположный [5]. Полная диагонализация дырочного гамильтониана представляет собой сложную задачу, которая была выполнена численно в ряде работ (см. например работы [6 ,7]). Результаты расчетов подтверждают изложенную выше картину поведения дырочного спектра в квантовых ямах. Эти результаты показаны на рисунке 3.6 (из работы [8]) и иллюстрируют рассчитанные спектры дырок в GaAs квантовых ямах шириной 100 Å и 150 Å.

Интенсивность оптических переходов определяется произведением: квадрата межзонного матричного элемента на блоховских функциях электронов и дырок, $|er_{cv}|^2$, электронно-дырочным интегралом перекрытия в направлении размерного квантования и комбинированной плотностью состояний. Таким образом, спектр поглощения в одночастичном представлении состоит из набора континуумов, соответствующих переходам между различными валентными зонами и зонами проводимости ($hh \to e$ и $lh \to e$, каждая ступень поглощения имеет вес $\mu/(\pi\hbar^2)$, где μ — приведенная масса). Вблизи $\mathbf{k} = 0$, когда характер hh и lh хорошо определен, квадраты дипольных моментов переходов из подзон hh и lh пропорциональны отношению $3/4{:}1/4$, когда электрический вектор световой волны параллелен плоскости квантовой ямы. Если электрический вектор поля волны перпендикулярен плоскости квантовой ямы, то это соотношение для тяжелых и легких дырок равно 0 и 1. В реальных ситуациях эти соотношения по различным причинам нарушаются.

В силу различия масс, электронные и дырочные волновые функции не одинаково проникают в структурные потенциальные барьеры. По этой причине правило отбора оптических переходов $\Delta n_z = 0$ нарушается. Тем не менее, переходы $n_{ze} \neq n_{zh}$ остаются достаточно слабыми. Их часто называют «запрещенными» переходами.

3.2. КУЛОНОВСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ И ЭКСИТОННЫЙ ЭФФЕКТ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ

Спектры поглощения в условиях размерного квантования существенно изменяются при учете кулоновского взаимодействия. Ранее уже рассматривалось, как в объемных, 3D, полупроводниках вследствие кулоновского взаимодействия возникают водородоподобные экситонные состояния в щели запрещенных значений энергии, ниже E_g, и как экситонный эффект модифицирует континуум поглощения выше щели. Точное описание экситонов в реальных полупроводниковых структурах низкой

размерности, $D < 3$, сталкивается с большими трудностями, поэтому приходится ограничиваться определенными приближениями. В дальнейшем мы будем использовать масштабы энергий и длины объемного водородоподобного экситона: Ридберг

$$R_{ex} = \frac{e^4 \mu}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

и боровский радиус

$$a_{ex} = \varepsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2,$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость.

Сначала рассмотрим, каким образом квантовый конфайнмент может повлиять на электростатическое взаимодействие. Прежде всего, заметим, что сама форма кулоновского потенциала может заметно модифицироваться в микроструктурах, окруженных средой с отличными диэлектрическими свойствами. Л. В. Келдышем было получено выражение общего вида для кулоновского взаимодействия двух зарядов в слое толщиной, меньшей боровского радиуса [9]. Согласно проведенному анализу было показано, что функциональная форма взаимодействия изменяется, если диэлектрические постоянные слоя и окружающей среды существенно отличаются. Однако, если диэлектрические постоянные мало отличаются, то кулоновское взаимодействие ведет себя по закону $(1/r)$ вплоть до небольших расстояний. В подавляющем большинстве известных микроструктур диэлектрические постоянные чередующихся слоев (гетерослоев) очень близки. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся случаем идеального кулоновского взаимодействия, а именно $V(r) = e^2/\varepsilon r$.

В кубическом образце с размером L кулоновская энергия изменяется по закону L^{-1}, тогда как энергия размерного квантования варьируется по закону L^{-2}. Таким образом, когда уменьшаются размеры куба кулоновская энергия становится ничтожно малой в сравнении с энергией размерного квантования. При размерах, соответствующих квантовой точке кулоновское взаимодействие слишком слабо, чтобы повлиять на волновые функции, которые определяются в основном пространственными ограничениями (конфайнментом). Если же рассмотреть ситуации 1D, 2D структур, в которых частицы могут свободно перемещаться в определенных направлениях, то в таких структурах кулоновский эффект остается полностью эффективным в направлениях свободного движения даже тогда, когда в других направлениях имеет место режим «сильного конфайнмента». Именно такая ситуация и реализуется в случае квантовых ям.

Ранее в разделе анизотропные экситоны было показано, что в предельном случае полной анизотропии, $\gamma = 0$, мы приходим к двумерной задаче, для которой известно точное решение для водородоподобного двумерного экситона, полученное Синада и Сугано [10]. Для энергий связанных водородоподобных 2D-состояний получена следующая сериальная закономерность:

$$E_n^{2D} = \frac{E_g - R_{ex}}{(n - 1/2)^2}. \tag{3.7}$$

Волновая функция $1s$-состояния двумерного экситона в $\mathbf{r}$-пространстве равна:

$$\varphi_{1s}^{2D}(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{a_{ex}} \exp\left(-\frac{2r}{a_{ex}}\right), \tag{3.8}$$

а в $\mathbf{k}$-пространстве

$$\varphi_{1s}^{2D}(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}} (a_{ex}/2)}{[1 + (a_{ex}k/2)^2]^{3/2}}. \tag{3.9}$$

Заметим, что безразмерная величина $(a_{ex}\mathbf{k}) = [(\hbar\omega - E_g)/R_{ex}]^{1/2}$ характеризует отстройку от щели в область больших энергий (или импульсов). Эффекты кулоновских корреляций, или экситонные эффекты, увеличивающие силу оптических переходов, существенны и выше щели. В 2D-системах в области энергий $\hbar\omega = E_g$ (область порога поглощения в зонном одночастичном представлении) квадрат модуля огибающей волновой функции $|\varphi_{\mathbf{k}}^{2D}(r=0)|^2 = 2$, т. е. в этой области происходит двукратное усиление поглощения благодаря экситонному эффекту (усиливающий фактор Зоммерфельда). Даже в области экситонного континуума на $10R_{ex}$ выше щели величина $|\varphi_{\mathbf{k}}^{2D}(r=0)|^2$ почти

на 30% возвышается над одночастичным пределом, игнорирующим экситонный эффект.

Возбужденные состояния двумерных экситонов размываются в континуум (при $n \gg 1$) и непрерывным образом сливаются с истинным континуумом ионизованных состояний. Волновые функции ионизованных (несвязанных) электрон-дырочных состояний определяются точно. Они описывают остаточные электрон-дырочные корреляции в рассеянных состояниях выше ионизационного предела ($n = \infty$).

Полезно провести сравнение между энергетическими и структурными свойствами двумерных и трехмерных экситонов:

1. Идеальный двумерный экситон сильнее связан ($E_{1s}^{2D} = E_g - E_0 = E_g - 4R_{ex}$) по сравнению с трехмерным экситоном ($E_{1s}^{3D} = E_g - R_{ex}$), и по этой причине экситонный эффект $1s$-двумерных экситонов в спектрах поглощения, при прочих равных условиях, существенно усилен по сравнению с трехмерными экситонами.

2. С другой стороны, электрон-дырочное перекрытие при $r = 0$ у возбужденных состояний ($n \geq 2$) двумерных экситонов спадает с ростом n гораздо быстрее, чем у трехмерных. Это связано с тем, что у двумерных экситонов $|\varphi(0)|^2 = (2n-1)^{-3}|\varphi_{1s}(0)|^2$, тогда как в случае трехмерных экситонов $|\varphi(0)|^2 = (n)^{-3}|\varphi_{1s}(0)|^2$.

3. Боровский радиус двумерного экситона определяется волновой функцией (3.8) и равен $a_{2D} = a_{ex}/2$, так что $(E_0)\times(a_{2D}^2) = R_{ex}a_{ex}^2$, как и в случае 3D-экситонов.

4. В 2D-системах максимум зарядовой плотности оказывается на линейном масштабе $a^{2D} = a_{ex}/4$, тогда как в 3D случае он возникает на масштабе $a^{3D} = a_{ex}$. Таким образом, в обоих случаях произведение $2E_0 \cdot a^{2D} = 2R \cdot a^{3D} = e^2/\varepsilon_0$. Это означает, что в обоих размерностях расположение максимума зарядовой плотности определяется из равенства электростатической (потенциальной) и кинетической энергий, в прямом соответствии с теоремой вириала.

Экситонные спектры поглощения для случаев 3D (объемные полупроводники) и 2D (квантовые ямы) чисто качественно сравниваются на рисунке 3.7. На рисунке выдержан масштаб в шкале энергий и видно, что в 2D-случае экситонный Ридберг вчетверо превосходит Ридберг объемного полупроводника при прочих одинаковых параметрах (одинаковые эффективные массы и диэлектрическая проницаемость).

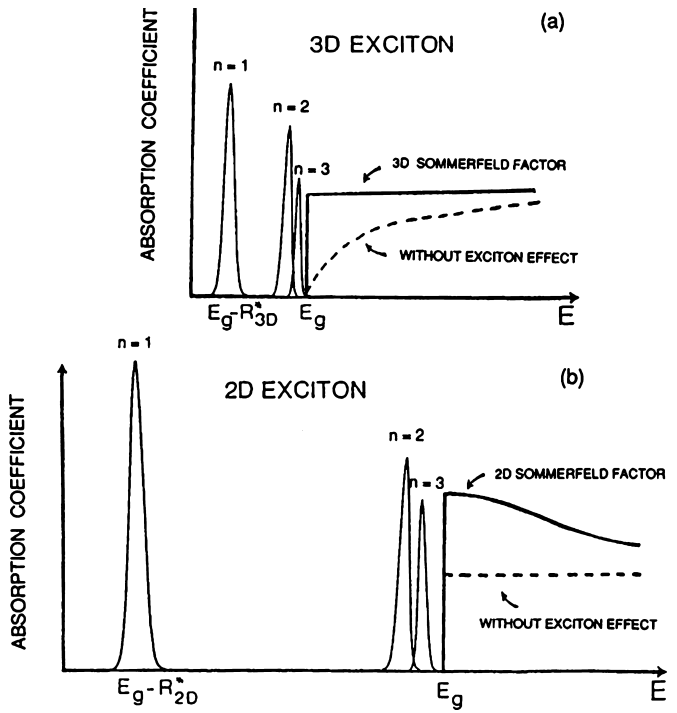

Рис. 3.7
Качественное сравнение дискретных водородоподобных экситонных спектров поглощения в случаях 3D (*a*) и 2D (*b*) экситонов, включая область континуума, где экситонные состояния ионизованы:
пунктиром показано поглощение при игнорировании экситонного эффекта.

Теперь на основании изложенного выше попытаемся представить себе, как может выглядеть спектр поглощения квантовой ямы. Спектр должен представлять собой две серии ступеней поглощения (каждая ступень с постоянным поглощением, согласно постоянной плотности состояний), соответствующие переходам $hh \to e$ и $hl \to e$ из

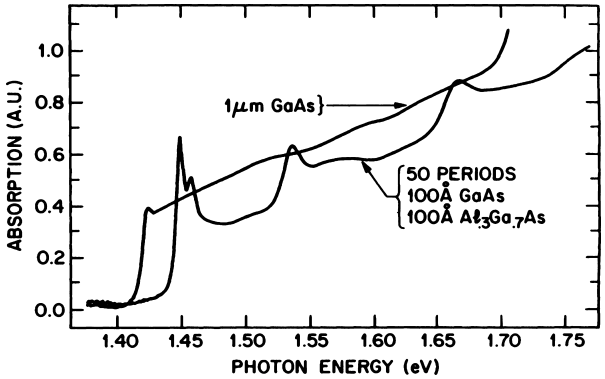

Рис. 3.8
Сравнение спектров поглощения объемного GaAs (толщина слоя 1 мкм) и GaAs квантовой ямы шириной 100 Å, измеренных при комнатной температуре [13]

валентных подзон размерного квантования тяжелых и легких дырок в подзоны проводимости. В области порога поглощения каждой ступени должна наблюдаться экситонная структура (две линии поглощения), отвечающая возбуждению экситонов с тяжелой и легкой дыркой. Экспериментально измеренный спектр поглощения 50-ти идентичных и независимых GaAs-квантовых ям представлен на рисунке 3.8 и сравнивается со спектром поглощения объемного GaAs (образец толщиной 1 мкм). На приведенном рисунке отчетливо видны три ступени поглощения, отвечающие переходам между состояниями размерного квантования с квантовыми числами $n_z = 1$, 2 и 3. Вблизи порогов каждой ступени наблюдаются экситонные пики поглощения, у первого порога ($n_z = 1$) хорошо разрешен экситонный дублет, соответствующий тяжелой и легкой дырке в экситоне. Вследствие размерного квантования спектр поглощения квантовой ямы сдвинут в сторону больших энергий относительно порога поглощения объемного GaAs. Примечательно, что дискретная экситонная структура в квантовых ямах, в отличие от объемного полупроводника, отчетливо разрешается даже при комнатной температуре.

Однако при попытке описать количественно спектр собственного межзонного поглощения квантовой ямы приходится сталкивается с большими трудностями. Одна из трудностей связана с тем, что в квантовых ямах конечной ширины потенциальная энергия кулоновского взаимодействия имеет следующий вид:

$$V(r) = -e^2/\varepsilon_0[r^2 + (z_e - z_h)^2]^{1/2}.$$

Это означает, что кулоновское взаимодействие связывает между собой движение по нормали к гетерослоям с движением в плоскости квантовой ямы, в результате оказываются связанными различные подзоны размерного квантования. Обычно пытаются проигнорировать такое межзонное перепутывание квантовых состояний. В какой-то мере это обосновано в условиях очень сильного конфайнмента, когда расстояния между уровнями размерного квантования сильно превосходят энергию связи экситона. Однако эта проблема сохраняется для экситонной структуры на тяжелых и легких дырках из-за недостаточно большого энергетического интервала между этими состояниями.

Другая сложность связана с недостаточно точным знанием эффективных масс тяжелых и легких дырок в реальных квантовых ямах. Как правило, ограничиваются расчетами дисперсии дырочных подзон и последующим усреднением значений эффективных масс дырок. В целом этот вопрос остается далеко не решенным.

Теперь остановимся вкратце на теоретических расчетах энергии связи экситонов в квантовых ямах. Как правило, для определения энергии связи используют вариационные вычисления и работают с удачно подобранными пробными волновыми функциями. Следует иметь в виду, что в реальных квантовых ямах с конечной высотой барьеров проникновение волновых функций электронов и дырок в барьеры возрастает по мере того как $L_z/a_{ex} \to 0$. По этой причине в очень тонких квантовых ямах энергия связи экситона стремится к энергии связи 3D-экситона материала барьера (!). Тем не менее, теория предсказывает значительное увеличение энергии связи экситонов в

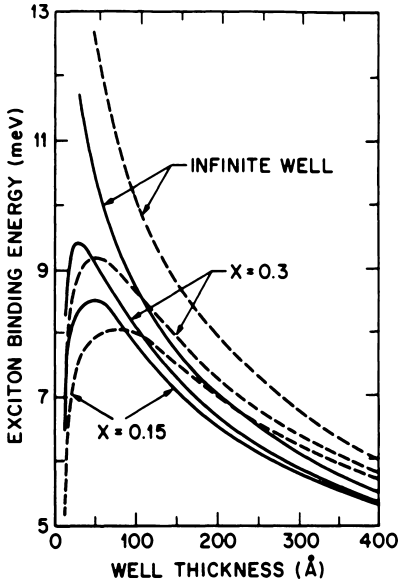

Рис. 3.9
Вариация энергии связи двумерного экситона в $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ квантовых ямах (в мэВ) в зависимости от ширины квантовых ям (в ангстремах, Å) [12]:

сплошные линии — экситоны с тяжелыми дырками; пунктир — экситоны с легкими дырками. Кривые рассчитаны для трех квантовых ям различной глубины: с бесконечно высоким барьером, $\Delta E_g = 190$ мэВ и $\Delta E_g = 300$ мэВ.

квантовых ямах с максимумом в интервале $3R > E_0 > 2R$ при условии, что ширины квантовых ям находятся в следующих пределах $1/4 < L_Z/a_{ex} < 1$. На рисунке 3.9 приведен пример зависимостей энергий связи экситонов на тяжелых и легких дырках в функции ширины GaAs/AlGaAs квантовой ямы. Кривые в случае квантовых ям с бесконечно высокими барьерами демонстрируют монотонное возрастание экситонной энергии связи по мере $L_z \to 0$. В квантовых ямах с конечными размерами барьеров эти же кривые демонстрируют максимум при $E_0 \cong 2R_{ex}$.

3.3. ПРАВИЛА ОТБОРА МЕЖЗОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ

Рассмотрим теперь правила отбора для межзонных оптических переходов, которые возникают в условиях размерного квантования в квантовых ямах на основе GaAs/AlGaAs гетероструктур. Расщепленные состояния, соответствующие потолку валентной зоны, сохраняют

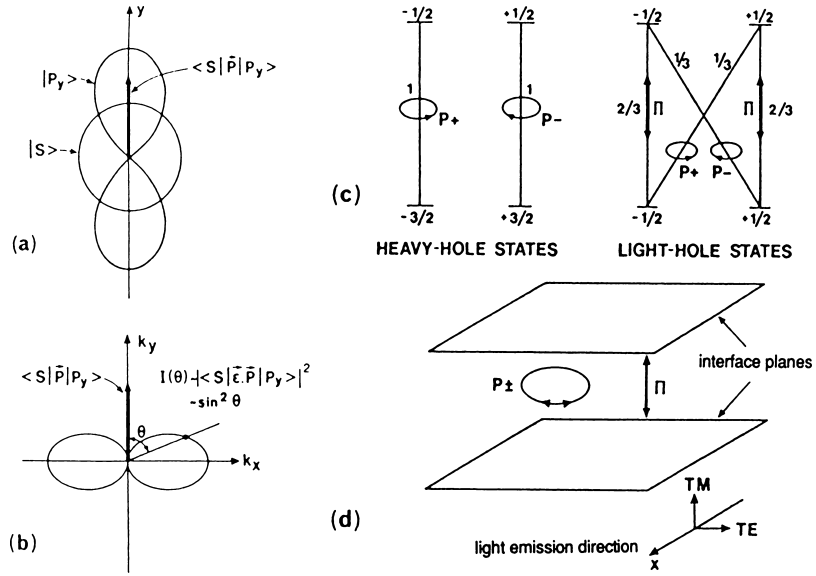

Рис. 3.10
Правила отбора для оптических переходов между блоховскими (атомоподобными) состояниями валентой зоны и зоны проводимости:

a — дипольный матричный элемент перехода между *s*- и *p*-состояниями; *b* — индикатриса излучения диполя, согласно принципу соответствия; *c* — возможные дипольные моменты оптических переходов между состояниями валентной зоны и зоны проводимости: $p^{+(-)}$ обозначают дипольные моменты циркулярного вращения, которые излучают циркулярно поляризованный свет; π означает линейно поляризованный диполь, цифры указывают относительные силы диполей; *d* — геометрическая ориентация диполей для случая квантовых ям. Видно, что с тяжелыми дырками связан TE-поляризаованный свет в *x*-направлении.

свою симметрию, которая описывается угловым моментом блоховских волновых функций. В результате размерного квантования в $\mathbf{k} = 0$ возникают: уровень тяжелых дырок, $J_z = \pm 3/2$ и легких дырок $J_z = \pm 1/2$ (z — ось проекций углового момента). Разрешенные оптические переходы рассчитываются так же, как и в атомной спектроскопии: между основными уровнями с $J = 3/2$, $J_z = \pm 3/2$ или $J_z = \pm 1/2$ и возбужденными уровнями $J = 1/2$, $J_z = \pm 1/2$. На рисунке 3.10 показаны оптические переходы с поглощением фотонов различной поляризации. Согласно принципу соответствия, вектор поляризации описывает электронный дипольный момент. Классические представле-

ния гласят, что электрический диполь излучает только в направлении, перпендикулярном своему собственному осциллирующему движению.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА
ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО ГЕТЕРОСЛОЯМ

В этом случае поглощение или излучение света происходит только в условиях, когда дипольный момент параллелен плоскости (см. рис. 3.10). Электронно-дырочное поглощение с участием тяжелых дырок (hh) и в пренебрежении экситонным эффектом должно быть втрое больше аналогичного поглощения с участием легких дырок (lh). При резонансном возбуждении циркулярно поляризованным светом возникает 100% -ная спиновая поляризация

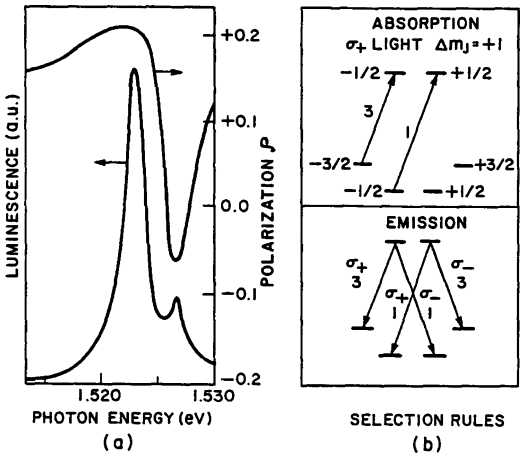

Рис. 3.11
Фотолюминесценция циркулярно поляризованных спектров GaAs/AlGaAs квантовых ям в условиях циркулярно поляризованного фотовозбуждения [14]:

a — при σ^+ возбуждении высоко в зону, когда экситонными эффектами можно пренебречь, электронов со спином $-1/2$ рождается в 3 раза больше чем со спином $+1/2$. Если предположить, что спиновая память электронов в момент рекомбинации сохраняется, то это означает, что такие электроны при рекомбинации с тяжелыми дырками будут излучать σ^+ свет и σ^- свет при рекомбинации с легкими дырками; *b* — в спектрах люминесценции (*a*) наблюдаются две противоположно поляризованные линии: наиболее интенсивный пик люминесценции 1,522 эВ соответствует рекомбинации с тяжелыми дырками, а пик 1,527 эВ рекомбинации с легкими дырками. Эксперименты в условиях резонансного фотовозбуждения подтверждают эту классификацию.

возбужденного носителя, если электроны возбуждаются из hh или lh подзон. В объемных кристаллах GaAs в аналогичных условиях возбуждения поляризованным светом достигается только 50% спиновая поляризация. Возможность реализации 100% спиновой поляризации при резонансном возбуждении в квантовых ямах имеет большое значение для практических приложений, в частности, для оптической спинтроники.

Использование оптических правил отбора, представленных на рисунке 3.10*c*, помогает выполнять правильное отнесение квантовых состояний, участвующих в переходах, по спектрам люминесценции (поглощения) в квантовых ямах (см. также рис. 3.11).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА
ПАРАЛЛЕЛЬНО ГЕТЕРОСЛОЯМ

Оптические переходы с участием тяжелых дырок происходят, если свет поляризован параллельно гетеослоям (TE-мода, см. рис. 3.10*г*). Переходы с участием легких дырок наблюдаются только для TE- и TM-поляризованных мод. Примечательно, что отношение интенсивностей для TE- и TM-мод должно составлять 1:2/3. Экспериментально наблюдаемое отношение оказывается существенно большим. Возможно это связано с кулоновскими электронно-дырочными корреляциями.

В модулировано-допированных квантовых ямах наблюдается сильное нарушение сформулированных выше правил отбора [15].

3.4. ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ

Эффекты электрического поля в квантовых ямах интересны, прежде всего, в том отношении, что они существенно зависят от направления электрического поля — параллельного или перпендикулярного плоскости квантовой ямы. В случае электрического поля параллельного слоям задача об электропоголощении в двумерной системе решалась численно в предельном случае сильного кон-

файнмента Ледерманом и Доу [16]. Напомним, что в пределе сильного конфайнмента задача водородоподобного экситона является точно решаемой в отсутствии электрического поля. Оказалось.что при включении статического электрического поля параллельно слоям квантовой ямы свойства экситонного поглощения аналогичны ситуации объемного, 3D-экситона, поскольку в обоих случаях работают одни и те же физические процессы. А именно: возникают франц-келдышевские осцилляции поглощения выше щели запрещенных значений энергий и наблюдается экспоненциально затухающий хвост поглощения ниже щели полупроводника (явления, связанные с туннелированием возбуждаемых светом носителей — «photon assisted tunneling»), а также происходит уширение экситонной линии при увеличении электрического поля вследствие ионизационного разрушения экситона. Экспериментальные наблюдения Миллера и соавт. [17], а также Нокса и соавт. [18] качественно подтверждают прогноз численных вычислений в работе [14]. Найденные критические значения электрического поля, при котором происходит полная ионизация двумерного экситона, качественно согласуется со значениями, соответствующими падению напряжения на масштабах экситона, равными его энергии связи.

Однако, в электрическом поле перпендикулярном гетерослоям квантовой ямы поведение электропоглощения качественно иное. Из чисто педагогических соображений целесообразно начать рассмотрение действия электрического поля в отсутствии экситонного эффекта. Даже при игнорировании экситонного эффекта возникает новое по качеству явление, которое получило название эффекта Франца — Келдыша в условиях размерного квантования (Quantum Confined Franz — Keldysh Effect). В условиях сильного конфайнмента и при отсутствии электрического поля волновые функции в плоскости квантовой ямы остаются плоскими волнами, поэтому можно выполнять суммирование по этим плоским волнам и получить для мнимой части диэлектрической проницаемости (или восприимчивости) следующее выражение:

$$\varepsilon_2(\omega) \propto \sum_{p_z q_z} \left| \left\langle \psi^e_{p_z} \mid \psi^h_{q_z} \right\rangle \right|^2 \Theta\left(\hbar\omega - E^e_{p_z} - E^h_{q_z} - E_g\right), \quad (3.10)$$

где $\Theta(\omega)$ — функция Хевисайда. В отсутствии электрического поля выражение (3.10) означает, что мы получаем серию широких полос ступеньчатого поглощения (по одной ступеньке на каждый разрешенный оптичесикий переход). Если включить электрическое поле перпендикулярно плоскости квантовой ямы, то нам придется решать следующее уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}} \frac{\partial^2}{\partial z^2_{e,h}} \pm eFz_{e,h} + V_{e,h}(z_{e,h}) \right] \psi^{e,h}(z_{e,h}) = \\ = E^{e,h} \psi^{e,h} \psi^{e,h}(z_{e,h}), \quad (3.11)$$

где «e» и «+» относятся к электронам в зоне проводимости, а «h» и «−» к дыркам в валентной зоне. Когда структурный потенциал барьеров прямоугольный, то электрическое поле наклоняет зоны в соответствии со слагаемым ($\pm eFz_{e,h}$) в гамильтониане (3.11), а его собственными ре-

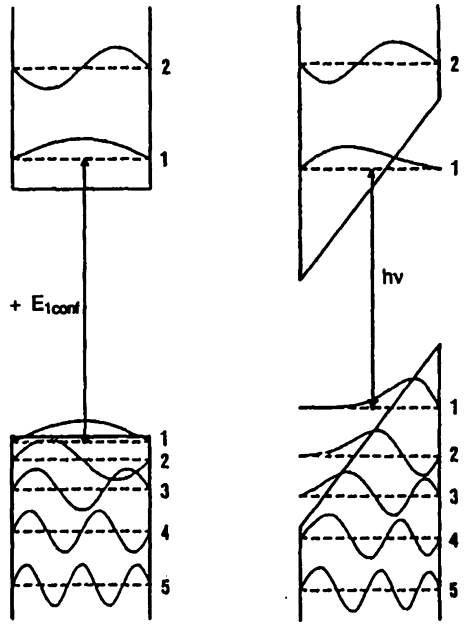

Рис. 3.12 Качественное изображение оптических межзонных оптических переходов между уровнями размерного квантования в валентной зоне и зоне проводимости в квантовой яме с бесконечно высокими барьерами:

слева — в отсутствии электрического поля; справа — при включенном статическом электрическом поле. Стрелкой вверх показан поглощательный переход ($E_G + E_{1\text{conf}}$) между первыми уровнями размерного квантования, стрелкой вниз ($h\nu$) показан соответствующий излучательный переход между теми же уровниями.

шениями являются функции Эйри. Наиболее простой случай соответствует бесконечно высоким барьерам. Результаты расчетов иллюстрирует рисунок 3.12 для случая сильного электрического поля (из работы [17]).

Рисунки 3.12 и 3.13 иллюстрируют ряд особенностей в поведении спектров поглощения квантовой ямы при включении электрического поля, но без учета экситонного эффекта. Видно, что энергия перехода между нижайшими состояниями размерного квантования ($p_z = 1$ и $q_z = 1$) сильно изменяется. Электрическое поле принуждает фотовозбужденные электрон и дырку в этих состояниях сильно сдвинуться в противоположные стороны вдоль оси z к стенкам квантовой ямы. В небольших электрических полях энергетический сдвиг квадратичен по

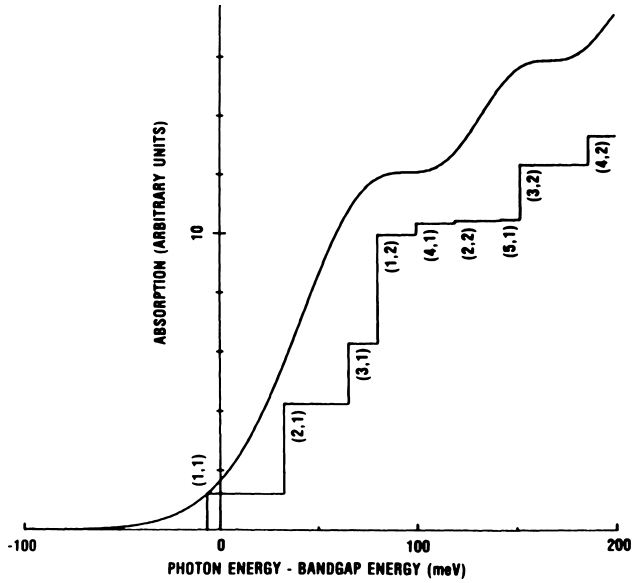

Рис. 3.13
Рассчитанное электропоглощение в поле 10^5 В/см для GaAs квантовой ямы шириной 150 Å без учета экситонного эффекта (эффект Франца — Келдыша в условиях квантового конфайнмента):

показан ступенчатый спектр поглощения в отсутствии электрического поля. Указаны оптические переходы между уровнями размерного квантования в валентной зоне (n_v) и зоне проводимости (n_c). Видно, что электрическое поле размывает ступенчатые пороги поглощения [19].

полю. С ростом поля кинетическая энергия электронов и дырок возрастает, так как поле все сильней «прижимает» их к стенкам ямы. Поскольку поле «раздвигает» электроны и дырки, интеграл электрон-дырочного перекрытия вдоль оси z уменьшается, и в соответствии с этим уменьшается поглощение, отвечающее этому переходу, а сам спектр размывается (рис. 3.13). Эффект электрического поля проявляется также в усилении относительной интенсивности запрещенных оптических переходов ($p_z \neq q_z$). Аналитически также было продемонстрировано, что при увеличении ширины квантовой ямы ($L_z \geq 300$ Е) эффект электрического поля для квантовых ям становится идентичен поведению в объемном полупроводнике. Отсюда и возникло название: эффект Франца — Келдыша в условиях квантового конфайнмента.

Теперь рассмотрим поведение экситонов в условиях действия статического электрического поля перпендикулярно слоям квантовой ямы. Эта задача решается с помощью уравнения Шредингера, в которое включено кулоновское электрон-дырочное взаимодействие:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{xy}}\nabla_{xy}^2 - \frac{1}{2m_e}\frac{\partial^2}{\partial z_e^2} - \frac{1}{2m_h}\frac{\partial^2}{\partial z_h^2} - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \pm eFz_{e,h} + V_{e,h}(z_{e,h})\right]\phi(r) = E\phi(r), \tag{3.12}$$

где ∇_{xy} относится только к плоскости квантовой ямы; μ_{xy} — приведенная масса электронов и дырок в плоскости (xy). Точное решение этого уравнения отсутствует, тем не менее оно решено численно вариационным способом и проанализировано для нижайшего экситонного состояния в приближении сильного конфайнмента. Экспериментальные результаты приведены на рисунке 3.14. Видно, что при включении электрического поля перпендикулярно слоям квантовой ямы экситон сдвигается в сторону меньших энергий и этот сдвиг увеличивается с ростом поля. Величина сдвига значительна и составляет несколько экситонных Ридбергов, при этом экситон ионизационно не разрушается. Причиной, препятствующей ионизационному разрушению экситона, являются достаточно высокие

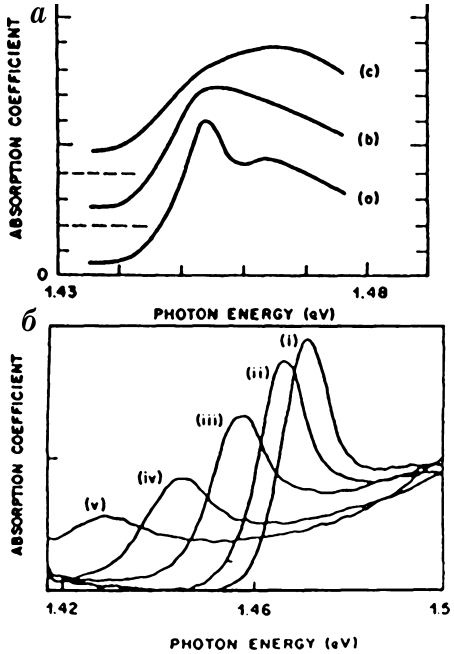

Рис. 3.14
Действие электрического поля на экситонный спектр поглощения GaAs/AlGaS квантовой ямы шириной 95 Å:

a — электрическое поле параллельно слоям: *a*, *b*, *c* — 0; $1{,}6 \cdot 10^4$ В/см; $4{,}8 \cdot 10^4$ В/см соответственно; *б* — электрическое поле перпендикулярно слоям: I–V — 0; $6 \cdot 10^4$ В/см; $1{,}1 \cdot 10^5$ В/см; $1{,}5 \cdot 10^5$ В/см; $2 \cdot 10^5$ В/см соответственно. Экситонная линия поглощения сдвигается в сторону меньших энергий с ростом электрического поля на несколько экситонных Ридбергов [20].

стенки барьеров, которые удерживают пространственно разнесенные электроны и дырки в экситоне вдоль направления z и препятствуют их «просачиванию» в барьеры [7, 20]. В этих условиях экситон сильно поляризуется и приобретает гигантский дипольный момент, который может достигать сотни дебай (!). В очень сильных электрических полях, $\geq 10^5$ В/см, из-за сильного наклона зон электроны начинают туннельно «просачиваться» в барьеры, в результате чего экситонный резонанс начинает существенно уширяться, а его интенсивность в спектрах заметно падает.

Приведем еще одну иллюстрацию на рисунке 3.15, где представлено поведение спектров экситонной люминесценции (экситоны с тяжелыми дырками) в двойных квантовых ямах при вариации статического электрического поля перпендикулярного гетеослоям. Наблюдаемые две серии экситонных спектров, отличающиеся наклоном и знаком наклона, получены при вариации электрического

напряжения между квантовыми ямами. Величина и знак приложенного напряжения указаны для чередующихся спектров. На вставке продемонстрирован спектральный сдвиг максимума линии люминесценции пространственно-непрямых экситонов (I) в функции приложенного поперек квантовых ям электрического напряжения U, измеряемого в вольтах (В).

При приложенном электрическом смещении фотовозбужденные носители пространственно разделяются между квантовыми ямами из-за наклона зон, так что в одной

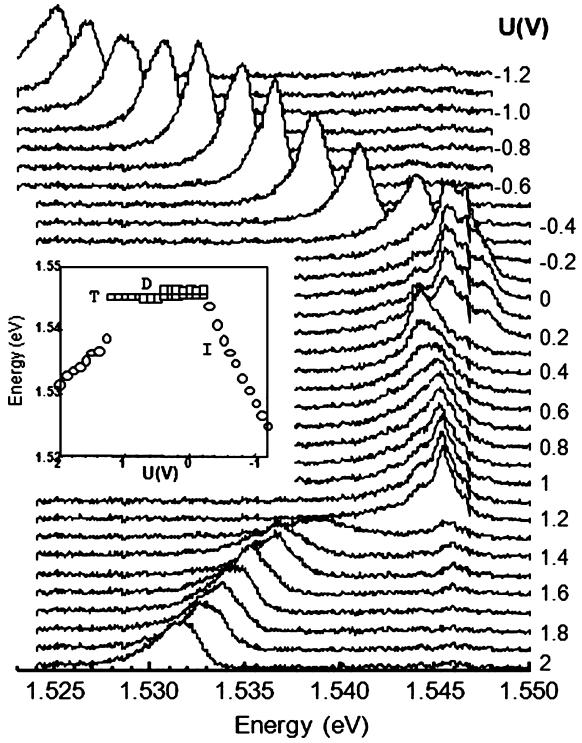

Рис. 3.15
Спектры люминесценции пространственно непрямых экситонов в *n-i-n* GaAs/AlGaAs двойных симметричных квантовых ямах шириной 100 Å и расстоянием между ямами 80 Å при вариации электрического поля, приложенного перпендикулярно слоям [21]:

D и *T* — положения масксимума линий прямых экситонов и трионов.

яме оказывается электрон, а в другой фотовозбужденная дырка. Такие экситоны получили название пространственно непрямых, или диполярных, поскольку имеют большой дипольный момент перпендикулярно гетерослоям. Из рисунка следует, что такие экситоны испытывают очень большой штарковский сдвиг при увеличении электрического поля и сохраняют при этом свою стабильность.

В заключение этого раздела отметим, что экситонный эффект Штарка в условиях квантового конфайнмента оказался востребованным для практических приложений в оптоэлектронике. С использованием этого эффекта успешно работают высокочастотные лазерные модуляторы и переключатели.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bastard*, *G.* Quantum-size effects in the continuum states of semiconductor quantum wells // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 30. — P. 3547.
2. *Luttinger*, *J. M.* Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields / J. M. Luttinger, W. Kohn // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 97. — P. 869.
3. *Dresselhaus*, *G.* Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals / G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 98. — P. 368.
4. *Luttinger*, *J. M.* Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory // Phys. Rev. — 1956. — Vol. 102. — P. 1030.
5. *Chang*, *Y. C.* Modification of optical properties of GaAs $Ga_{1-x}Al_x$ As superlattices due to band mixing / Y. C. Chang, J. N. Schulman // Appl. Phys. Lett. — 1983. — Vol. 43. — P. 536.
6. *Broido*, *D. A.* Effective masses of holes at GaAs-AlGaAs heterojunctions / D. A. Broido, L. J. Sham // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31. — P. 888.
7. *Brum*, *J. A.* Electric-field-induced dissociation of excitons in semiconductor quantum wells / J. A. Brum, G. Bastard // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31. — P. 3893.
8. *Bastard*, *G.* Electronic states in semiconductor heterostructures / G. Bastard, J. A. Brun // IEEE J. Quant.Electron. — 1986. — Vol. QE-22. — P. 1625.
9. *Келдыш*, *Л. В.* Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов // Письма в ЖЭТФ. — 1979. — Т. 29. — № 11. — С. 716–719.

10. *Shinada*, *M.* Optical Absorption Edge in Layer-Type Semiconductors / M. Shinada, S. Sugano // J. Phys. Soc. Japan. — 1965. — Vol. 20. — P. 1274.
11. *Shinada*, *M.* Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption / M. Shinada, S. Sugano // J. Phys. Soc. Japan. —1966. — Vol. 21. — P. 1936.
12. *Greene*, *R. L.* Energy levels of Wannier excitons in GaAs — $Ga_{1-x}Al_xAs$ quantum-well structures / R. L. Greene, K. K. Bajaj, D. E. Phelps // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 1807.
13. *Dingle*, *R.* Quantum States of Confined Carriers in Very Thin $Al_xGa_{1-x}As$–GaAs–$Al_xGa_{1-x}As$ Heterostructures / R. Dingle, W. Wiegman, C. H. Henry // Phys. Rev. Lett. — 1974. — Vol. 33. — P. 827.
14. *Weisbuch*, *C.* Intrinsic radiative recombination from quantum states in GaAs–$Al_xGa_{1-x}As$ multi-quantum well structures / C. Weisbuch, R. C. Miller, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegman // Solid State Commun. — 1981. — Vol. 37. — P. 219.
15. *Pinczuk*, *A.* Optical processes of 2D electron plasma in GaAs–(AlGa)As heterostructures / A. Pinczuk, J. Shah, R. C. Miller, A. C. Gossard, W. Wiegman // Solid State Commun. — 1984. — Vol. 50. — P. 735.
16. *Lederman*, *F. L.* Theory of electroabsorption by anisotropic and layered semiconductors. I. Two-dimensional excitons in a uniform electric field / F. L. Lederman, J. D. Dow // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13. — P. 1633.
17. *Miller*, *D. A. B.* Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures / D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard,W. Wiegmann, T. H. Wood, C. A. Burrus // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 32. — P. 1043.
18. *Knox*, *W. N.* Subpicosecond excitonic electroabsorption in room temperature quantum wells / W. N. Knox, D. A. B. Miller, T. C. Damen, D. S. Chemla, C. V. Shank, A. C. Gossard // Appl. Phys. Lett. — 1986. — Vol. 48. — P. 864.
19. *Miller*, *D. A. B.* Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells: The quantum-confined Franz-Keldysh effect / D. A. B. Miller, D. S. Chemla, S. Schmitt-Rink // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 33. — P. 6976.
20. *Schmitt-Rink*, *S.* Linear and Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Quantum Wells / S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, D. A. B. Miller // Advfnces. in Phys. — 1989. — Vol. 38. — P. 89.
21. *Timofeev*, *V. B.* Collective state of interwell excitons in double quantum well heterostructures // Quantum Coherent Phenomena in Electron-Hole and Coupled Matter-Light Systems. — Oxford : Science Publications, 2008. — P. 258.

Глава 4. СВЕРХРЕШЕТКИ

Сверхрешетками называются твердотельные структуры, у которых помимо кристаллического потенциала решетки имеется встроенный дополнительный периодический потенциал, в частности одномерный, у которого период существенно превышает постоянную кристаллической решетки. Сверхрешетки являются новым типом полупроводников, характеризующихся наличием большого числа электронных и колебательных зон (минизон), которые обладают очень сильной анизотропией. Впервые такие системы рассматривались Л. В. Келдышем еще в 1962 г. [1].

Наличие встроенного периодического потенциала сверхрешетки существенно меняет энергетический спектр, благодаря чему эти структуры обладают рядом интересных свойств, которые отсутствуют у обычных полупроводников. Параметры потенциала сверхрешетки можно изменять в широких пределах, что в свою очередь приводит к существенным изменениям зонного энергетического спектра (зонная инжинерия). Постоянний рост как теоретического, так и экспериментального интереса к сверхрешеткам в значительной мере определяется достижениями в технологии выращивания таких структур, основанной на молекулярно-пучковой эпитаксии в ультравысоком вакууме [2], металл-органической эпитаксии из газовой фазы [3], а также неуклонно растущими техническими приложениями сверхрешеток. В настоящее время исследуются и используются в технике сверхрешетки, изготавливаемые из различных материалов: магнетиков, металлов, сверхпроводников, полупроводников. В этом разделе будут рассматриваться сверхрешетки на основе полупроводниковых гетероструктур.

4.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР СВЕРХРЕШЕТОК

Изучение энергетического спектра сверхрешеток полезно начать с устройства спектра 2-х идентичных квантовых ям (рис. 4.1). Если барьер между ямами очень широкий, то квантовые ямы между собой не связаны, их спектры идентичны и складываются аддитивно. Нас интересует ситуация, когда волновые функции каждой из ям туннельно «просачиваются» через барьер в соседнюю яму. Возникающее перекрытие волновых функций в такой 2-х ямной конфигурации можно рассматривать как возмущение, и матричный элемент такого возмущения записывается в виде:

$$V_{12} = \langle \Psi_1 | \mathcal{H} | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | V_2 | \Psi_2 \rangle, \qquad (4.1)$$

где $\mathcal{H}$ — электронный гамильтониан; Ψ_1 и Ψ_2 — невозмущенные волновые функции тождественных ям 1 и 2; V_2 — удерживающий потенциал 2-й ямы. В ограниченном базисе волновых функций Ψ_1 и Ψ_2 можно записать уравнение Шредингера следующим образом:

$$\begin{Bmatrix} E_1 + V_1 - \varepsilon & V_{12} \\ V_{12}^* & E_1 + V_1 - \varepsilon \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \end{Bmatrix}, \qquad (4.2)$$

где $V_1 = \langle \Psi_1 | V_2(z) | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_2 | V_1(z) | \Psi_2 \rangle$; $V_{12} = \langle \Psi_1 | V_2(z) | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | V_1(z) | \Psi_1 \rangle$; E — собственная энергия $E = E_1 + V_1 \pm V_{12}$, т. е. энергетические уровни расщепляются на величину $2|V_{12}|$ (E_1 — энергия размерного квантования в одиночной квантовой яме).

Таким образом, в случае двух тождественных туннельно-связанных квантовых ям возникают два расщепленных в шкале энергий состояния: (+) — антисимметричное и (−) — симметричное.

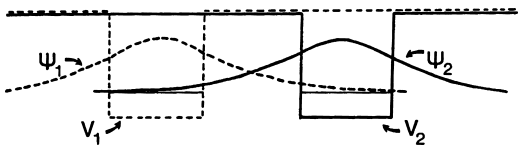

Рис. 4.1
Структура с двумя тождественными квантовыми ямами: ширины и глубина КЯ одинаковы:

в отсутствии возмущения состояния Ψ_1 и Ψ_2 вырождены. Если учесть матричный элемент возмущения $V_{12} = \langle\Psi_1|V_2(z)|\Psi_2\rangle = \langle\Psi_2|V_1(z)|\Psi_1\rangle \neq 0$, то вырождение снимается $E = E_1 \pm V_{1,2}$, и возникают два расщепленных в шкале энергий на величину $2V_{12}$ состояния: (+) — антисимметричное или верхнее, и (−) — симметричное, или нижнее.

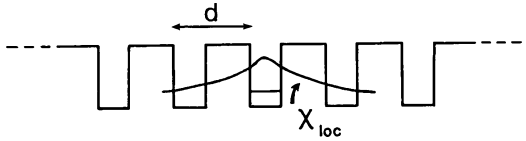

Рис. 4.2
Сверхрешетка с периодом d и огибающей волновой функцией χ_{loc}

Теперь перейдем к сверхрешетке с очень большим числом туннельно-связанных идентичных квантовых ям. В этом случае появляется квазинепрерывная зона электронных состояний. Если в сверхрешетке квантовых ям N, то расщепившиеся одночастичные уровни размерного квантования ям образуют зоны (их в случае сверхрешеток называют минизонами), и каждая возникшая минизона содержит $2N$-состояний (число 2 связано во спином, рис. 4.2).

Для большой линейной цепочки идентичных связанных квантовых ям, учитывая трансляционную симметрию цепи, можно записать огибающую электронную волновую функцию в следующем блоховском виде:

$$\Psi_q^{(i)}(z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqnd} \chi_{loc}^i (z - nd), \qquad (4.3)$$

$\chi_{loc}^i(z-nd)$ — i-ая волновая функция, центрированная при $z = \mathrm{nd}$; $\mathbf{q}$ — волновой вектор.

Если учитывать взаимодействие только ближайших соседей, то для энергии получим:

$$E_i(\mathbf{q}) = E_i + s_i + 2t_i \cos \mathbf{q} d, \qquad (4.4)$$

где удерживающий потенциал:

$$s_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{loc}^i (z-d) V(z) \chi_{loc}^i (z-d) dz,$$

а интеграл перекрытия волновых функций соседних ям:

$$t_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{loc}^i (z) V(z) \chi_{loc}^i (z-d) dz. \qquad (5)$$

Фактор $2t_i$ определяет ширину электронной зоны (минизоны), которая равна $4t_i$ (полезно сравнить с величиной $2V_{12}$ в случае 2-х квантовых ям, рассмотренных выше). На рисунке 4.3 продемонстрировано, как изменяется ширина электронной зоны в случае GaAs/AlGaAs сверхрешетки, рассчитанная в работе [4].

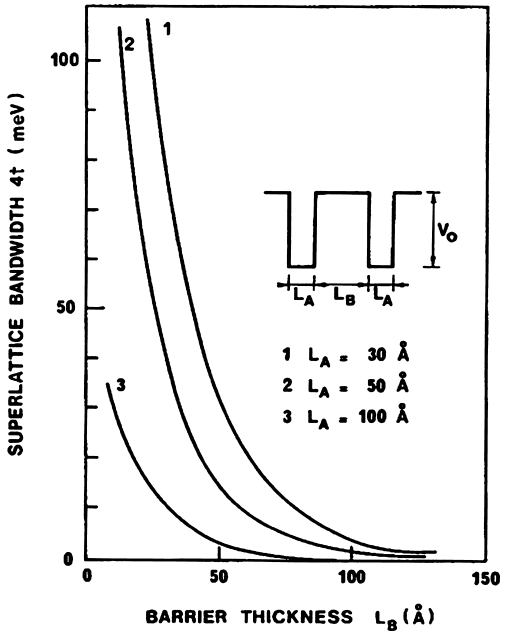

Рис. 4.3
Вариация ширины GaAs/AlGaAs электронной минизоны, рассчитанная в приближении сильной связи для 3-х ширин GaAs квантовых ям (указаны на рисунке):

вертикальная шкала энергий в мэВ; горизонтальная шкала ширины AlGaAs барьера L_B в в ангстремах Е; высота барьера $V_0 = 212$ мэВ. Из работы [4].

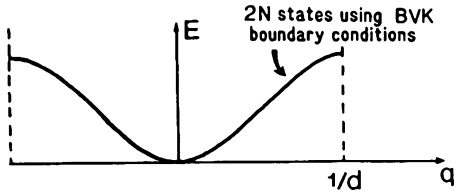

Рис. 4.4
Зонный спектр сверхрешетки:

в случае N-связанных между собой идентичных квантовых ям из каждого электронного уровня размерного квантования изолированной квантовой ямы образуется квазиконтинуум $2N$-состояний, или минизона (коэффициент 2 связан со спиновыми степенями свободы).

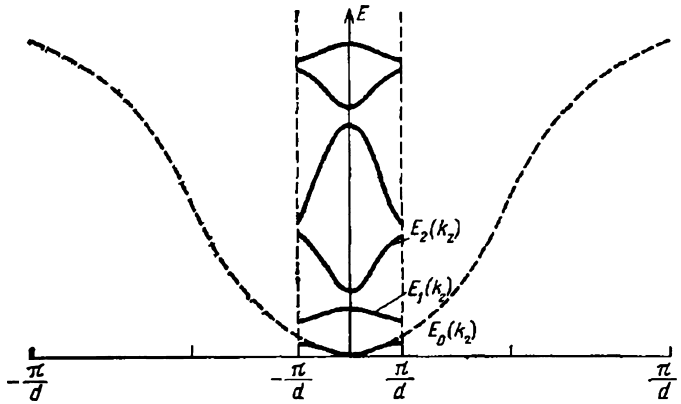

Рис. 4.5
Разбиение на минизоны с дисперсией $E_j(\mathbf{k}_z)$ в сверхрешетке с периодом d:

число минизон равно d/a, a — постоянная кристаллической решетки.

Если воспользоваться периодическими условиями Борна — Кармана, то можно убедиться, что $\mathbf{q}$ являются дискретными числами $1/Nd$. Таким образом, каждая электронная минизона сверхрешетки, проистекающая из соответствующего уровня размерного квантования одиночной квантовой ямы, может аккумулировать $2N$ электронов в различных квантовых состояниях. Зонный спектр минизоны сверхрешетки имеет вид, продемонстрированный на рисунке 4.4.

Волновой вектор $\mathbf{q}$ определяется в пределах первой минизоны Бриллюэна — $\pi/d \le \mathbf{q} \le \pi/d$. Энергетический спектр одномерных сверхрешеток сильно анизотропен. На

движение носителей тока в плоскости, перпендикулярной оси сверхрешетки z, потенциал сверхрешетки действует слабо.

При заданном $\mathbf{q}_\perp$ (в плоскости слоя) дисперсионная кривая $E(\mathbf{q})$ сверхрешетки разбивается на минизоны Бриллюэна $Ej(\mathbf{q})$, разделенные минищелями при $\mathbf{q} = 0$ и $\mathbf{q} = \pm\pi/d$ (рис. 4.5).

Качественные особенности энергетической структуры полупроводниковых сверхрешеток одинаковы для сверхрешеток, отличающихся периодическим потенциалом $V(z)$. Спектр $Ej(\mathbf{k}_z)$ представляет собой ряд не перекрывающихся между собой минизон, разделенных минищелями. При увеличении номера минизоны j ее ширина возрастет, а ширина энергетической минищели уменьшается. Если энергия минизоны меньше, чем максимум потенциала сверхрешетки, то такие минизоны имеют малую ширину, определяемую туннельной прозрачностью барьеров сверхрешетки и могут описываться в приближении сильной связи. Решение для их спектра дается выражением (4.4). Минизоны с энергиями, большими максимума потенциала сверхрешетки, представляют собой широкие участки с обычным квадратичным спектром, разделенные узкими минищелями.

В сверхрешетках существенно изменяется плотность состояний в сравнении с плотностью состояний в 2D-системах (рис. 4.6). Из выражения

$$E_{n^*}(\mathbf{q}, \mathbf{k}_\perp) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\perp^2}{2m} + E_n(\mathbf{q})$$

для плотности состояний сверхрешетки можно получить следующее выражение:

$$g(E) = N \frac{m_*}{\pi\hbar^2} \arccos\left(\frac{\varepsilon_i + E_i - s_i}{2T_i}\right). \qquad (4.6)$$

Это выражение получено суммированием по q двумерной плотности состояний различных зон, соответствующих свободному движению носителей заряда в плоскости квантовых ям. В плотности состояний содержатся две сингулярности в двух экстремумах каждой зоны.

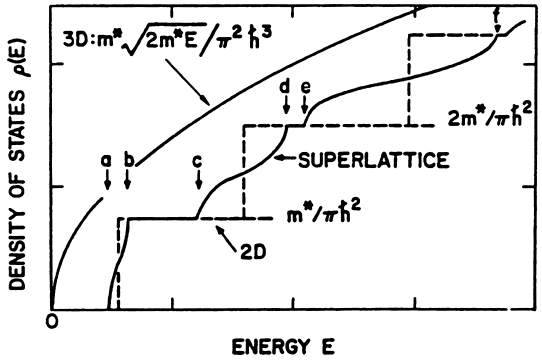

Рис. 4.6
Сравнение плотности состояний сверхрешетки с плотностью состояний 2D-системы и 3D-изотропной системы:

минизоны сверхрешетки уширяются с ростом зоного индекса. В приближении сильной связи это связано с возрастанием перекрытия волновых функций (с ростом матричного элемента переноса).

К 2D-пределу в случае N независимых квантовых ям легко прийти, когда их ширина стремится к нулю, т. е когда матричный элемент перекрытия волновых функций соседних ям становится исчезающе малым из-за широких барьеров.

4.2. СВЕРНУТЫЕ («FOLDED») ФОНОНЫ В СВЕРХРЕШЕТКАХ

Спектры собственных состояний сверхрешеток, электронных и колебательных, эффективно исследуются с использованием метода неупругого рассеяния света. Сейчас нас будут интересовать явления, связанные с фононными спектрами сверхрешеток. Выше уже было продемонстрировано, что наличие сверхпериода приводит к уменьшению размера зоны Бриллюэна в направлении оси сверхрешетки. В таких условиях фононный спектр в первом приближении можно получить «свертыванием» объемного спектра в эту новую зону Бриллюэна, имеющую размер π/D ($D \gg a$). В результате такого свертывания в области частот акустических фононов возникают дополнительные ветви колебаний (это же касается и оптических фононов, если их дисперсия достаточно велика). На чисто качественном уровне свертывание акустических фононов в сверхрешетке иллюстрирует рисунок 4.7. На рисунке показано, что на границе и в центре бриллюэновской зоны между свернутыми колебаниями из-за взаимодействия возникают щели, т. е. в этих точках в соответствующих спектрах снимается вырождение.

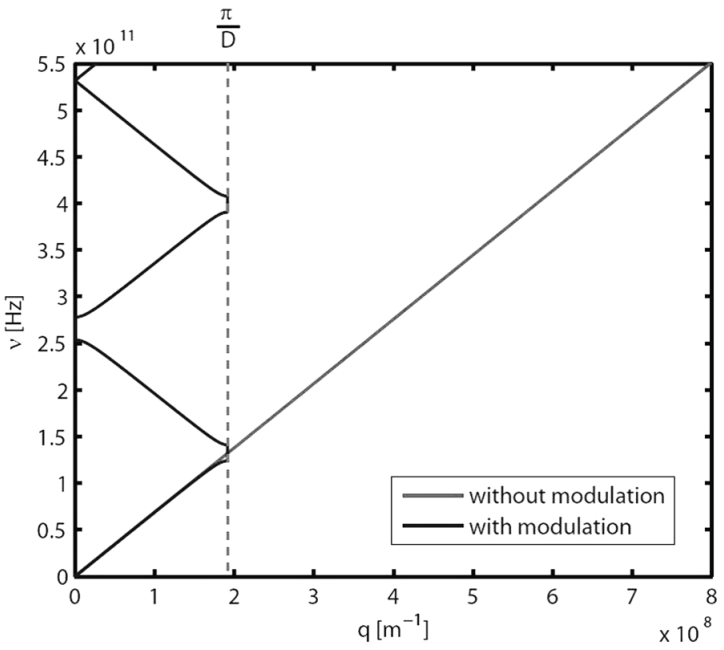

Рис. 4.7
Схематическое представление дисперсии свернутых («folded») акустических волн в сверхрешетке с линейным периодом D в координатах υ–$\mathbf{q}$, где υ — частота (Гц), $\mathbf{q}$ — волновой вектор($м^{-1}$):

красная линия представляет дисперсию акустической волны в отсутствии модуляции. Синим цветом изображены свернутые волны. В центре зоны Бриллюэна и на ее краях в сверхрешетке вырождение волн снимается из-за взаимодействия. В местах вырождения возникают щели.

Здесь следует вспомнить, что концепцию свернутых колебаний впервые рассмотрел С. М. Рытов еще в 1955 г. [5] и тогда же построил соответствующую теорию, в рамках которой получил выражение для закона дисперсии свернутых акустических волн в среде с периодическим

изменением ее упругих свойств. Дисперсионные зависимости $\omega(\mathbf{q})$ являются решениями следующего уравнения:

$$\cos(\mathbf{q}D) = \\ = \cos\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right)\cos\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right) - 1/2\left[R + \frac{1}{R}\right]\sin\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right)\sin\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right), \quad (4.7)$$

где $R = v_1\rho_1/v_2\rho_2$; ρ_1, ρ_2, v_1, v_2 — значения плотностей и скоростей звука материалов, образующих сверхрешетку; D — период сверхрешетки; $\mathbf{q}$ — ее волновой вектор вдоль оси. Это уравнение справедливо для LA- и TA-фононов.

Свернутые фононы исследовались в разнообразных сверхрешетках полупроводниковых гетероструктур методом неупругого рассеяния света. В спектрах такие фоно-

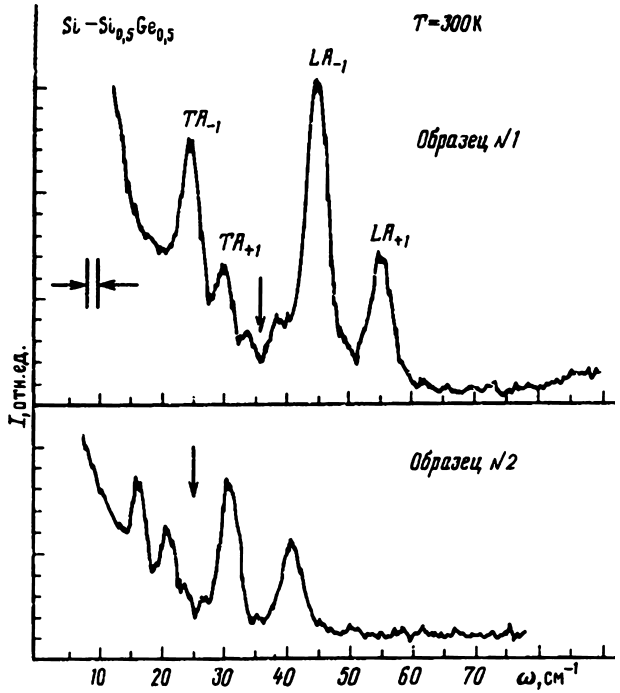

Рис. 4.8
Спектры неупругого рассеяния света на свернутых LA- и TA-фононах в двух $Si–Si_{0,5}Ge_{0,5}$ с периодами $D_1 = 5$ нм и $D_2 = 7{,}2$ нм [6]

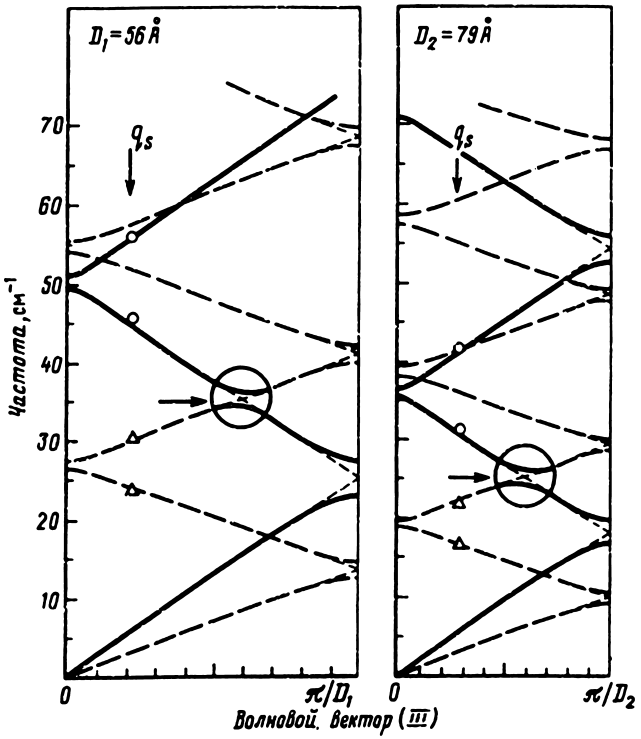

Рис. 4.9
Дисперсионные зависимости свернутых LA- (сплошные линии) и TA-фононов (штриховые линии), вычисленные с помощью формулы (4.8) для двух сверхрешеток:

экспериментальные результаты обозначены кружками и треугольниками для LA- и TA-фононов соответственно (из работы [6]).

ны, как продольные, так и поперечные проявляются в виде характерных дублетов. На рисунке 4.8 (см. также рис. 4.9) представлены результаты исследований спектров неупругого рассеяния света на свернутых акустических фононах в сверхрешетках $Si–Si_{0,5}Ge_{0,5}$, выращенных вдоль направления $\langle 111\rangle$, для которого разрешено рассеяние на обоих типах акустических колебаний [6]. Это позволило наблюдать в спектрах одновременно свернутые LA- и TA-акустические фононы. Помимо этого, в спектрах этих сверхрешеток наблюдаются особенности (на рис. 4.9 от-

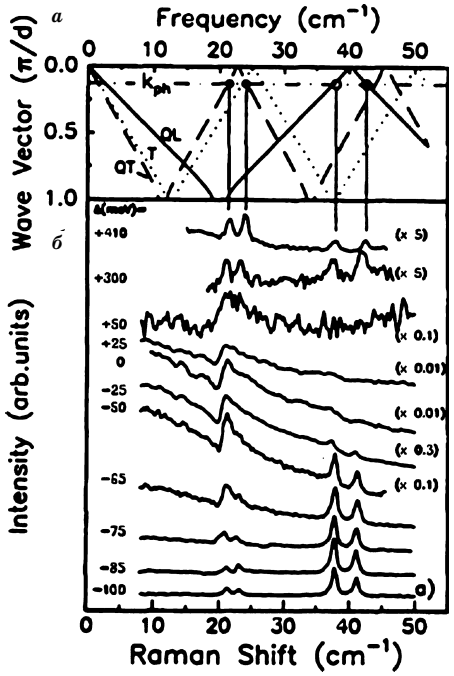

Рис. 4.10

а — расчет дисперсии свернутых акустических фононов: продольных (LA) — сплошные линии, поперечных (TA) — пунктир; *б* — спектры неупругого рассеяния света на свернутых акустических фононах в ориентированной (311) сверхрешетке (24/22) GaAs/AlAs, измеренные при различных отстройках Δ лазерной частоты относительно резонансного межзонного перехода. Из работы [7]

мечены стрелками), которые связываются со взаимодействием LA- и TA-свернутых фононов.

На рисунке 4.9 представлены дисперсионные зависимости $\omega(\mathbf{q})$ свернутых LA- и TA-фононов, рассчитанные по формуле (4.7) для двух образцов сверхрешеток. При расчетах подбирались значения периода D для лучшего согласия с экспериментом. Из рисунка видно, что экспериментально определенные положения линий свернутых продольных и поперечных фононов хорошо описываются выражением (4.7).

Приведем еще один пример экспериментальных исследований с помощью неупругого рассеяния света свернутых акустических колебаний в сверхрешетке GaAs/AlGaS (рис. 4.10).

Эти исследования интересны в том отношении, что в них сечение рассеяния на свернутых фононах усиливалось благодаря резонансной подстройке лазерной частоты к частоте межзонного электронного перехода [7]. Рисунок отчетливо демонстрирует, как возгорается дублетная структура линий рассеяния на свернутых акустических колебаниях по мере подстройки лазерной линии к межзонному переходу.

4.3. СВЕРХРЕШЕТКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ: ШТАРКОВСКАЯ ЛЕСТНИЦА И ВАНЬЕ — ШТАРКОВСКАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ЭКСИТОНОВ

Можно задаться вопросом, какие изменения произойдут с энергетическим спектром полупроводника в столь сильном электрическом поле F, когда штарковская энергия eFa (e — заряд электрона; a — постоянная кристаллической решетки) начнет превышать ширину зоны проводимости электрона ΔE, т. е. когда $eFa \geq \Delta E$? В приближении сильной связи в таких условиях ожидается возникновение штарковской лестницы размерно-квантованных состояний одиночных квантовых ям шириной масштаба постоянной кристаллической решетки, в которые трансформируются одночастичные электронные зонные состояния. В этих же условиях должна происходить сильная локализация носителей заряда на линейных масштабах $\lambda_{loc} \sim \Delta E/eF$. Проблема локализации Ванье — Штарковских состояний обсуждалась довольно давно (см. например [8–11]), однако получить ответы на затронутые вопросы в экспериментах с объемными кристаллами не удавалось по принципиальным причинам: удовлетворяющие критерию сильного поля электрические поля, 10^8 В/см и более, превышали электрическую стойкость к пробою реальных кристаллических объектов.

В сверхрешетках на основе полупроводниковых гетероструктур возникает уникальная возможность экспериментально исследовать свойства собственных электронных состояний в пределе сильного электрического поля, $eFd/\Delta E \geq 1$, где d — постоянная сверхрешетки, а ΔE — исходная ширина электронной (дырочной) минизоны.

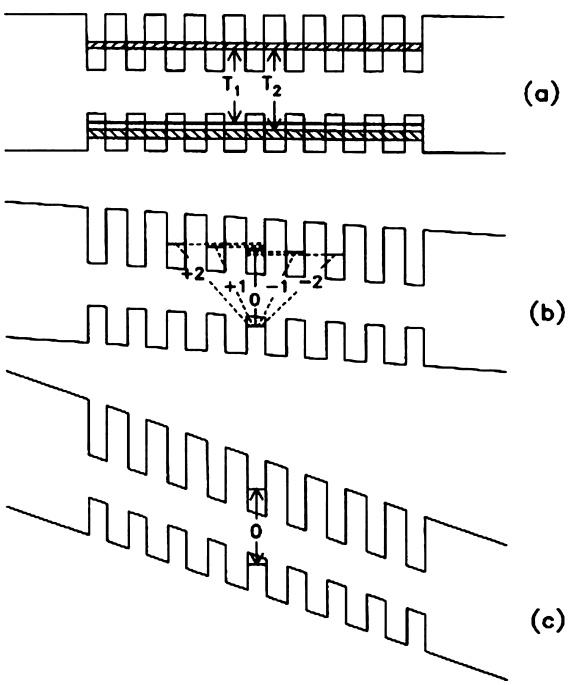

Рис. 4.11
Схемы потенциальных профилей зоны проводимости и валентной зоны в GaAs/AlGaAs сверхрешетке в слабом:

a — слабом; *b* — промежуточном; *c* — сильном электрических полях: $2Ч10^3$, $2Ч10^4$ и $1Ч10^5$ В/см соответственно. Стрелками указаны оптические переходы.

Действительно, в таких искусственно выращенных полупроводниковых структурах легко реализуются ширины минизон от единиц до десятков мэВ. В этих условиях предел сильного поля достигается в электрических полях порядка десятков кэВ/см. Реально к гетероструктуре со сверхрешеткой нужно прикладывать электрическое напряжение всего несколько вольт, чтобы подойти к пределу сильного поля и даже превысить его.

Электрооптические эксперименты выполнялись на GaAs/AlGaAs-гетероструктурах с электрическими контактами в работах [12, 13]. На рисунке 4.11 схематически изображено поведение профилей энергий зоны проводимости и валентной зоны, развернутых вдоль направления

эпитаксиального роста z, в слабом, промежуточном и сильном статических электрических полях. На рисунке также изображены ожидаемые оптические переходы.

К числу ожидаемых явлений с ростом электрического поля, прежде всего, относится переход от минизон к дискретным размерно-квантованным состояниям носителей в не связанных (изолированных) квантовых ямах. Так возникает в пределе достаточно сильного поля штарковская лестница дискретных электронных (дырочных) состояний. В результате должна возрастать энергия связи экситона, а сам спектр поглощения сдвигаться в сторону больших энергий. Наряду с прямыми (вертикальными) оптическими переходами должны наблюдаться пространственно непрямые (косые) переходы. Наблюдение косых оптических переходов неопровержимо доказывало бы появление штарковской лестницы, а также позволяло бы оценивать длины когерентности носителя по пространственной протяженности огибающей волновой функции. В пределе сильного электрического поля происходит сильная локализация носителей заряда и экситонов в одиночных ямах, и возможные оптические переходы становятся вертикальными (рис. 4.11*c*).

Как перестраивается энергетический спектр сверхрешетки при увеличении электрического поля можно увидеть в спектрах возбуждения фотопроводимости, спектрах отражения и люминесценции. Такие исследования выполнены с использованием полупроводниковых GaAs/AlGaAs сверхрешеток в работах [12, 13]. Сначала посмотрим на спектр люминесценции сверхрешетки, представленный на рисунке 4.12, в отсутствии электрического поля [13]. В этом случае спектр люминесценции имеет достаточно пологий характер, как и ожидается в случае двумерного характера плотности состояний, с возвышающейся дискретной экситонной структурой. Отчетливо видны линии экситонов с тяжелыми и легкими дырками, отвечающие в спектрах возбуждения фотопроводимости оптическим переходам $H_1(L_1) - E_1$. Помимо этой структуры в спектрах видна особенность, связанная с сингулярностью Ван Хова ($H_1' - E_1'$).

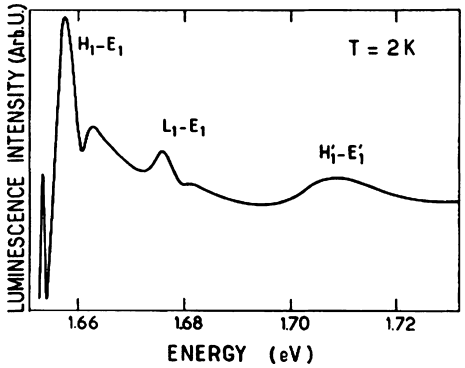

Рис. 4.12
Спектр возбуждения люминесценции сверхрешетки в отсутствии электрического поля:

в спектре видны линии возбуждения экситонов $[H_1(L_1) - E_1]$ на тяжелых и легких дырках, соответственно; также видна сингулярность Ван-Хова, связанная с тяжелыми дырками в условиях межзонных переходов. Из работы [13].

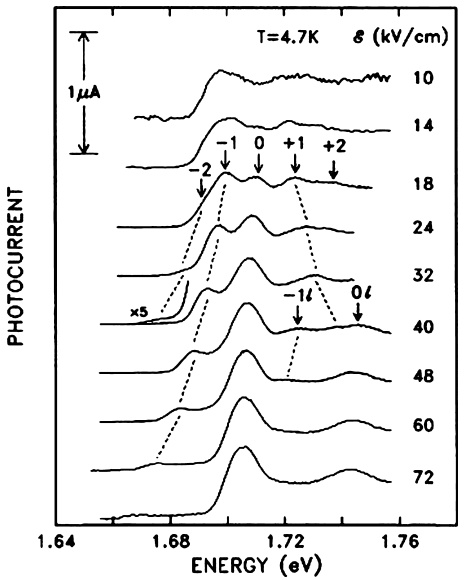

Рис. 4.13
Спектры фотопроводимости GaAs/AlGaAs сверхрешетки, измеренные в различных электрических полях (указаны цифрами возле каждого спектра) в Кв/см:

пики, обозначенные цифрами 0, ±1, ±2 соответствуют переходам между локализованными состояниями тяжелых дырок и слабо делокализованными состояниями электронов (как это показано на рис. 4.11*c*). Аналогично переходы с участием легких дырок обозначены $0l$ и $-1l$ (из работы [12]).

Поведение спектров возбуждения фотопроводимости при вариации электрического поля, приложенного в направлении роста сверхрешетки, иллюстрирует рисунок 4.13. С ростом электрического поля, в области электрических полей промежуточных по величине, в спектрах фотопроводимости возникает структура, соответствующая косым переходам между локализованными состояниями тяжелых дырок и слабо делокализованными состояниями электронов, у которых эффективная масса существенно меньше. Наблюдение такой структуры позволяет экспериментально оценить длину когерентности электронов. В рассматриваемом случае эта длина составляет пять постоянных сверхрешетки (свыше 200 Å).

Аналогичная структура в спектрах фотопроводимости, где участвуют в переходах легкие дырки, появляется в более сильных электрических полях. Возникновение такой дискретной структуры в спектрах фотопроводимости, а также в спектрах фотолюминсценции (рис. 4.14) прямо указывает на возникновение штарковской лестницы дискретных размерно-квантовых состояний в изолированных квантовых ямах. И, наконец, в области самых сильных электрических полей сложная дискретная структура спектров пропадает, и наблюдается одиночный экситонный дублет на тяжелых и легких дырках, отвечающий вертикальным переходам. Этот результат прямо демонстрирует Ванье — Штарковскую локализацию экситонов в сильном электрическом поле.

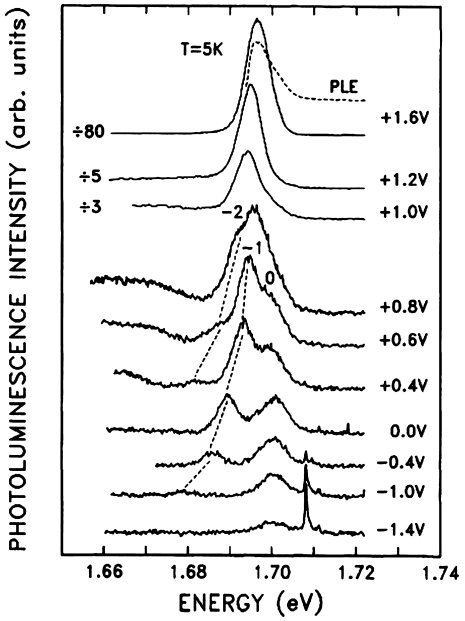

Рис. 4.14
Спектры фотолюминесценции $GaAs/Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ сверхрешетки с периодом (30/35 Å) при различных приложенных напряжениях к электродам p^+ и n^+ в вольтах:

пики, обозначенные цифрами 0, −1, −2, соответствуют переходам между локализованными состояниями тяжелых дырок и слабо делокализованными состояниями электронов (как это показано на рис. 4.11*c*). Спектр возбуждения люминесценции показан пунктиром. Узкая линия в спектрах в области $V \leq -0{,}4$ в обусловлена неупругим рассеянием света (из работы [12]).

Аналогичные по смыслу результаты и заключения получены в работе [13] при исследовании и анализе спектров отражения сверхрешеток.

4.4. БЛОХОВСКИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ

В физике твердого тела динамика блоховского электрона в присутствии электрического поля является одной из фундаментальных квантово-механических проблем. Согласно закону Ньютона:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e\mathbf{F}, \tag{4.8}$$

т. е. момент блоховского электрона $\hbar\mathbf{k}$ изменяется линейно во времени со скоростью, пропорциональной приложенному электрическому полю $\mathbf{F}$. Вследствие трансляционной симметрии кристалла баллистически ускоренный блоховский электрон должен испытывать брэгговское отражение от границы бриллюэновской зоны, если ее достигает. Таким образом, казалось очень правдоподобным, что постоянное электрическое поле принуждает электрон совершать осцилляторное движение между зеркально отражающими брегговскими «стенками» в $\mathbf{k}$-пространстве. Период таких осцилляций τ_b предложенных Блохом [14] (см. также работу Зинера [15]), и потому названных блоховскими, определяется простым выражением:

$$\tau_b = \frac{h}{e\mathbf{F}d}, \tag{4.9}$$

где d — постоянная кристаллической решетки. Схему блоховских осцилляций иллюстрирует рисунок 4.15. Видно, что скорость блоховского электрона осциллирует по закону

$$v \sim \sin(e\mathbf{F}d/\hbar) \cdot t,$$

т. е. скорость сначала возрастает, а при приближении к границе зоны электрон замедляет свое движение до нуля. Однако все многочисленные попытки наблюдать это осцилляторное явление в кристаллах оказались безуспешными. Причина состоит в том, что электрон, прежде чем совершить замкнутый цикл упругих отражений между брэгговскими границами, испытывает неупругие соударения с фононами и другими структурными несовершенствами, теряя при этом свою фазу и скорость. На другом языке: когерентность блоховских состояний, исключительно важных для совершения замкнутых циклов упругих отражений, разрушается из-за неизбежных в реальном кристалле процессов неупругого рассеяния.

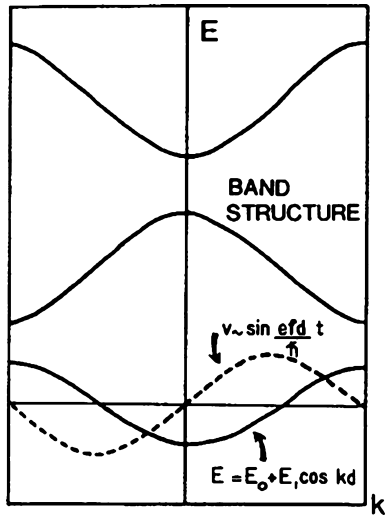

Рис. 4.15
Схематическое представление блоховских осцилляций в $\mathbf{k}$-пространстве:

сплошными линиями показана дисперсия зон, а пунктиром поведение скорости блоховского электрона вдоль нижней дисперсионной кривой.

Почти спустя 40 лет после публикации Блоха [14] Есаки и Тсу [16] предположили, что более предпочтительным объектом, где могут наблюдаться блоховские осцилляции, являются сверхрешетки на основе полупроводниковых гетероструктур. Авторы подчеркивали, что для наблюдения этого явления требуются существенно меньшие величины электрического поля, чем это необходимо при работе с обычными кристаллическими структурами. Помимо этого авторы полагали, что осцилляторы Блоха на основе полупроводниковых сверхрешеток окажутся эффективными источниками субмиллиметрового излучения с управляемой частотой (ТГц-диапазон частот). Однако позднее стало ясно, что обычный классический подход

не адекватно описывает свойства блоховского осциллятора. Классическую теорию заменила динамическая квантовая теория локализованных Ванье — Штарковских волновых пакетов, которые возникают в штарковской

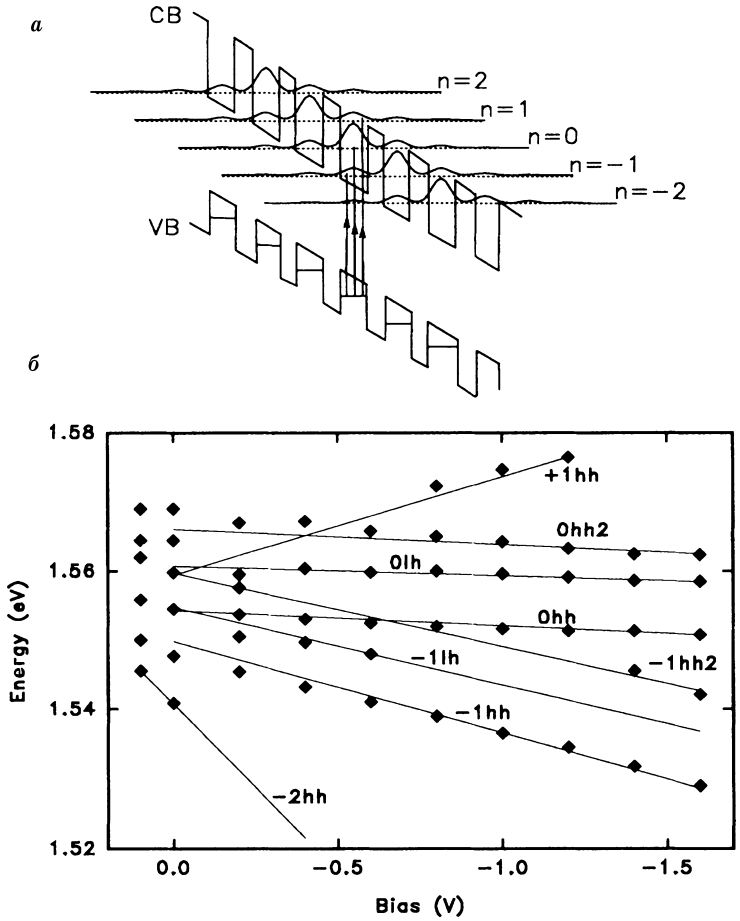

Рис. 4.16

а — схематическое изображение межзонных переходов в полупроводниковой GaAs/AlGaAs сверхрешетке в режиме Ванье — Штарковской лестницы, когда приложенное электрическое поле сдвигает уровни размерного квантования; *б* — переходы между уровнями Ванье — Штарковских лестниц валентной зоны и зоны проводимости в электрическом поле, наблюдаемые по пикам в спектрах фотопроводимости. Из работы [19].

лестнице размерно-квантовых состояний сверхрешетки в присутствии достаточно сильного электрического поля [17, 18]. В рамках такого теоретического подхода Блоховские осцилляции появляются вследствие биений таких волновых пакетов между квантовыми состояниями. Оказалось, что период таких биений в точности совпадает с периодом, полученным в рамках полуклассического приближения (формула (4.9)).

Первые наблюдения блоховских осцилляций в полупроводниковых сверхрешетках выполнены авторами работ [19–21]. Объектом исследований были короткопериодные сверхрешетки GaAs/AlGaAs со встроенным омическим контактом в легированной n^+-области и внешним полупрозрачным Шоттки-контактом. При приложенном электрическом напряжении возникала Ванье — Штарковская лестница квантовых электронных и дырочных состояний (рис. 4.16). На рисунке 4.16*а* схематически показаны межзонные переходы, которые в эксперименте идентифицировались по спектрам возбуждения фотопроводимости. Электронные волновые пакеты в штарковской лестнице возбуждались импульсами фемтосекундного лазера, у которого ширина спектра перекрывала область возбуждения электронных пакетов в сверхрешетке.

Результаты прямого детектирования электромагнитного излучения в ТГц-диапазоне, которое связано с блоховскими осцилляциями Ванье — Штарковских волновых пакетов сверхрешетки, иллюстрирует рисунок 4.17. На рисунке отчетливо видно, что частота ТГц-сигнала возрастает при увеличении электрического напряжения, прикладываемого к структуре.

Наконец, на рисунке 4.18 продемонстрировано, что сама частота блоховских осцилляций непосредственно связана с энергетическими интервалами между уровнями Ванье — Штарковской лестницы. Именно между этими уровнями и происходит осцилляторное движение волновых электронных пакетов. Помимо этого, согласно наблюдением авторов в области достаточно больших электрических напряжений (область больших блоховских частот) наблюдаемые частоты хорошо согласуются с предсказа-

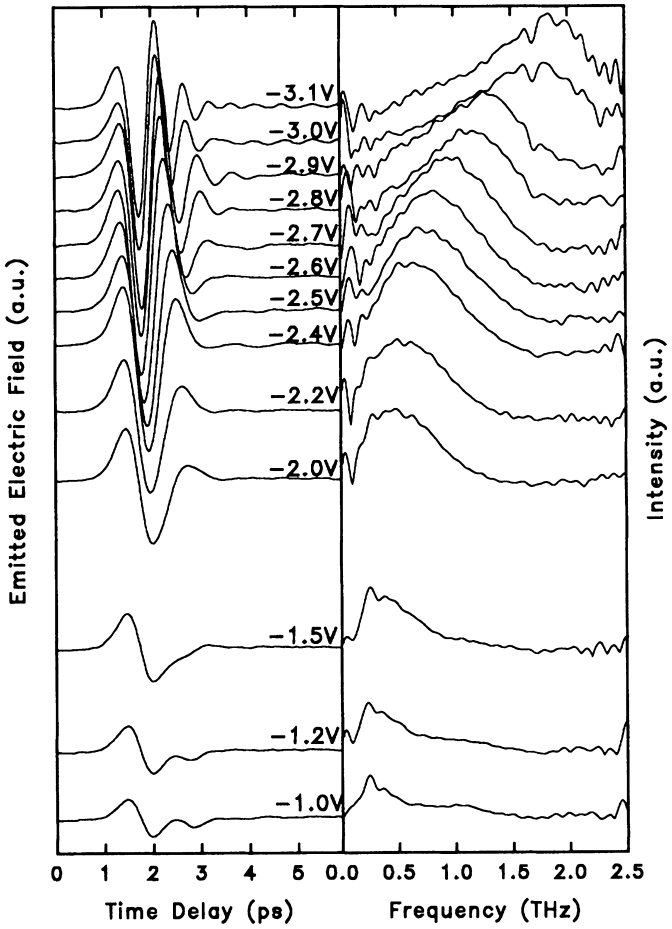

Рис. 4.17

слева — измеренные временные изменения электрической компоненты электромагнитного поля, излучаемого сверхрешеткой при различных приложенных напряжениях; справа — фурье-преобразование картин временных изменений, представленных на левом рисунке. Из работы [19].

ниями классической теории (формула (4.9)). Эти результаты подтверждаются независимыми экспериментами по четырехволновому смешиванию электромагнитных синалов [20, 21]. Подчеркнем, что повышение эффективности и коэффициента полезного действия устройств с блохов-

скими осцилляторами и сегодня представляет собой актуальную задачу.

Наконец, в заключении этого раздела отметим одно из очень ярких технических приложений полупроводниковых сверхрешеток. Речь идет о каскадном полупроводниковом лазере с использованием сверхрешеток на гетероструктурах. Идея такого лазера была предложена Казариновым и Сурисом более сорока лет тому назад [22] и затем была практически осуществлена спустя более 20 лет Капассо с коллегами в Белловских лабораториях [23]. Речь идет об инверсно заселенной электронами штарковской

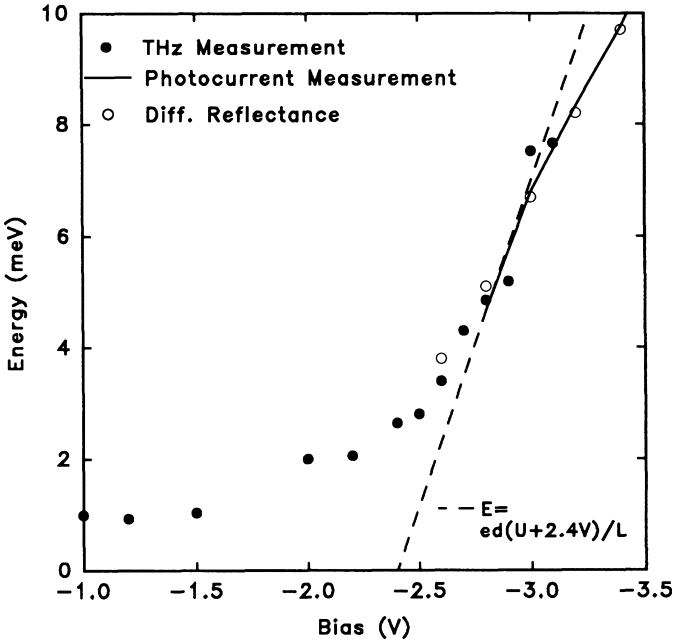

Рис. 4.18

Черные точки — экспериментальные результаты измерений ТГц-излучения, связанного с блоховскими осцилляциями Ванье — Штарковских волновых пакетов, в зависимости от приложенного электрического напряжения; пустые кружки — энергетические интервалы между уровнями Ванье — Штарковской лестницы, измеренные по спектрам дифференциального отражения; сплошная линия — энергетический интервал между $n = -1$ и $n = 0$ электронными состояниями, измеренными по фотопроводимости; пунктирная линия рассчитана в рамках простой теории блоховских осцилляций (из работы [19]).

лестнице в GaAs/AlGaAs сверхрешетке, возникающей в электрическом поле вдоль направления роста гетероструктуры, в условиях электронной инжекции. В такой системе неравновесные электроны последовательно (каскадно) совершают дискретные переходы с верхних электронных уровней («ступеней») на нижние с испусканием фотонов. В отличие от традиционных полупроводниковых лазеров, у которых стимулированное излучение является результатом излучательной рекомбинации в неравновесной электронно-дырочной системе, в каскадном лазере на сверхрешетках стимулированное излучение возникает вследствие исключительно электронных переходов последовательно сверху вниз между дискретными эквидистантными уровнями размерного квантования штарковской лестницы. Такие лазеры весьма эффективно работают в инфракрасном и субмиллиметровом диапазонах и перестраиваются по частоте с помощью приложенного напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Келдыш, Л. В.* О влиянии ультразвука на электронный спектр кристалла // Физ. тверд. тела. — 1962. — № 4. — С. 2265.
2. K.P1oog K., G.H.Dohler G. H. Adv. Phys., v. 32, p. 285 (1983)
3. *Razeghi, M. J.* Compositional and doping superlattices / M. J. Razeghi, P. Duchemin // Sol. State Sci. — 1984. — Vol. 53. — P. 100.
4. *Bastard, G.* Tructure de bandes, niveaux d'impurete et effets stark les super-reseaux // Acta Electron. — 1983. — Vol. 25. — P. 147.
5. *Рытов, С. М.* Акустические свойства мелкослоистой среды // Акустический журнал. — 1956. — Вып. 2. — С. 71–83.
6. *Talochkin, A. B.* Raman scattering by folded TA and LA phonons in Si–$Si_{0,5}Ge_{0,5}$ superlattices / A. B. Talochkin, V. A. Markov et al. // JETP Letters. — 1989. — Vol. 50. — P. 24.
7. *Ruf, T.* Raman scattering from folded phonon dispersion gaps / T. Ruf, V. I. Belitsky, J. Spitzer, V. F. Sapega, M. Cardona, K. Ploog // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 71. — P. 3035.
8. *Wannier, G. H.* Wave Functions and Effective Hamiltonian for Bloch Electrons in an Electric Field // Phys. Rev. — 1960. — Vol. 117. — P. 432.
9. *Wannier, G. H.* Dynamics of Band Electrons in Electric and Magnetic Fields // Rev. Mod. Phys. — 1962. — Vol. 34. — P. 645.

10. *Zak, J.* Stark Ladder in Solids? // Phys. Rev. Lett. — 1968. — Vol. 20. — P. 1477.
11. *Zak, J.* Stark Ladder in Solids? A Reply to a Reply // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 181. — P. 1366.
12. *Mendez, E. E.* Stark Localization in GaAs–GaAlAs Superlattices under an Electric Field / E. E. Mendez, F. Agullo-Rueda, J. M. Hong // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 60. — P. 2426.
13. *Voisin, P.* Observation of the Wannier-Stark Quantization in a Semiconductor Superlattice / P. Voisin, J. Bleuse, C. Bouche, S. Gaillard, C. Albert, A. Regerny // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — P. 1639.
14. *Bloch, F.* Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern // Z. Phys. — 1928. — Vol. 52. — P. 555.
15. *Zener, C.* A theory of electrical breakdown of solid dielectrics // Proc. Roy. Soc. A. — 1934. — Vol. 145. — P. 523.
16. *Esaki, L.* Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors / L. Esaki, R. Tsu // IBM J. Res. Dev. — 1970. — Vol. 14. — P. 61.
17. *Bastard, G.* Reponse de l'osillateur de Bloch a des exitations exterieures periodiques / G. Bastard, R. Ferreira // C. R. Acad. Sci. Paris. — 1991. — Vol. 312. — P. 971.
18. *von Plessen, G.* Method for observing Bloch oscillations in the time domain / G. von Plessen, P. Thomas // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45. — P. 9185.
19. *Waschke, C.* Coherent submillimeter-wave emission from Bloch oscillations in a semiconductor superlattice / C. Waschke, H. G. Roskos, R. Schwedler, K. Leo, H. Kurz, K. Kohler // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 70. — P. 3319.
20. *Feldmann, J.* Optical investigation of Bloch oscillations in a semiconductor superlattice / J. Feldmann, K. Leo et al. // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 46. — P. 7252.
21. *Leo, K.* Observation of Bloch oscillations in a semiconductor superlattice / K. Leo et al. // Sol. State Commun. — 1992. — Vol. 84. — P. 943–946.
22. *Казаринов, Р. Ф.* О возможности усиления электромагнитных волн в полупроводнике со сверхрешеткой / Р. Ф. Казаринов, Р. А. Сурис // Физ. техн. полупр. — 1971. № 5. С. 797.
23. *Faist, J.* Quantum Cascade Laser / J. Faist, F. Capasso et al. // Science. — 1994. — Vol. 264. — P. 553.
24. *Dingle, R.* Optical properties of semiconductor superlattices // Proc.13th Int. Conf. on the Physics of Semicond. — Rome : Tipografia Marves. — 1976. — P. 965–974.
25. *Chang, L. L.* Resonant tunneling in semiconductor double barriers / L. L. Chang, L. Esaki, R. Tsu // Appl. Phys. Lett. — 1974. — Vol. 24. — P. 593–595.
26. *Bastard, G.* Electronic states in semiconductor heterostructures / G. Bastard, J. A. Brum, R. Ferreira // Solid State Physics. — San Diego, CA: Academic, 1991. — Vol. 4. — P. 229–415.

Глава 5. ДВУМЕРНЫЕ ЭКСИТОННЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ. ЭКСИТОННЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ В МИКРОРЕЗОНАТОРЕ И ИХ СВОЙСТВА

В концепции квантовых жидкостей заложен общий принцип, состоящий в том, что фермиевские частицы, у которых спин полуцелый, при определенных условиях могут связываться в пары, образуя композитные бозоны с целочисленным спином [1, 2]. Коллектив таких композитных бозонов, равно как и бозе-частиц, или бозе-квазичастиц разной природы, обладает впечатляющим свойством: в условиях термодинамического равновесия и при температурах ниже критической, когда тепловые де-бройлевские длины волн частиц сравниваются и начинают превышать межчастичное расстояние, происходит макроскопическое заполнение бозе-частицами нижайшего квантового состояния с нулевым импульсом. В этих условиях полная свободная энергия системы бозонов минимизируется. Сконденсировавшиеся в такое состояние бозе-частицы образуют коллективное состояние, получившее название Бозе-Эйнштейновского конденсата (БЭК), которое представляет собой крупномасштабную, когерентную материальную волну [3]. Вследствие квантовомеханических эффектов обменного межчастичного взаимодействия возникающее квантовое состояние оказывается устойчивым, поскольку вклады обменных взаимодействий складываются когерентно. Индивидуальные свойства бозе-частиц в конденсате теряются, а сам конденсат демонстрирует коллективные когерентные свойства на макроскопических масштабах. В качестве примеров можно вспомнить, что бездиссипативное течение материи — явления сверхтекучести ^{3}He, ^{4}He и сверхпроводимости в металлах, непосредственно связаны с бозе-конденсацией композитных бозонов, в случае сверхпроводников — связанных в куперовские пары фермионов [2].

Недавно было обнаружено явление бозе-конденсации экситонных поляритонов, также композитных бозонов, в квазидвумерных полупроводниковых гетеростуктурах, помещенных в микрорезонатор [4]. Поляритон представляет собой квантовую суперпозицию света и поляризационного возбуждения и является проявлением эффекта запаздывания света, распространяющегося в кристаллической среде [5–7]. Сам же коллектив экситонных поляритонов в микрорезонаторе представляет собой открытую и диссипативную систему взаимодействующих бозе-частиц, которая термодинамически сильно неравновесна из-за чрезвычайно коротких времен жизни поляритонов в резонаторе.

По всей совокупности обнаруженных свойств бозе-конденсация экситонных поляритонов в микрорезонаторе отличается от эффекта лазерной генерации в полупроводниковых гетероструктурах и, несмотря на неравновесность системы, очень близка к явлению Бозе-Эйнштейновской конденсации (БЭК) в коллективе сильно охлажденных атомных бозе-газов [4]. Если отвлечься от терминологии и оценивать всю панораму обнаруженных экситон-поляритонных коллективных эффектов в целом, экситонные поляритоны в микрорезонаторах являются принципиально новым и, несомненно, интересным объектом фундаментальных исследований коллективных свойств бозе-систем, где квантовые эффекты проявляют себя на макроскопических масштабах, а неравновесность самой системы экситонных поляритонов в микрорезонаторах открывает новые возможности и обнаруживает качества, которые могут оказаться востребованными для технических приложений.

5.1. КОНЦЕПЦИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В МИКРОРЕЗОНАНТОРЕ

Концепция экситонных поляритонов была введена в физику твердого тела в пионерских работах С. И. Пекара [5] и Дж. Хопфилда [7], выполненных в конце 1950-х гг*. Напомним, что поляритон является квазичастицей, представляющей собой квантовую суперпозицию электромагнитного (фотонного) и поляризационного (экситонного) возбуждений в твердом теле. Волновую функцию такой суперпозиции, Хапфилд (Hopfield) предложил представлять следующим образом:

$$|\psi_{\pm}\rangle = \eta_x|\psi_x\rangle \pm \eta_c|\psi_c\rangle, \qquad (5.1)$$

где $\eta_{x,c}$ — коэффициенты, определяющие парциальные доли светового (фотонного) и материального (экситонного) вкладов в поляритонную субстанцию; ψ_c, ψ_x — волновые функции собственно фотона и экситона, соответственно. При равных парциальных вкладах коэффициенты $\eta_{x,c} = 1/\sqrt{2}$ и поляритон, при таком парциальном соотношении, является наполовину светом — наполовину материальной частицей. Меняя коэффициенты $\eta_{x,c}$, в принципе, можно плавно интерполировать экситонный поляритон между световым и материальным пределами, что, само по себе, является уникальной возможностью для бозе систем.

Экситонные поляритоны исследовались всесторонне в объемных прямозонных полупроводниках, а также в квазидвумерных полупроводниковых структурах, содержащих квантовые ямы. Следует особо подчеркнуть, что свежее «дыхание» и новые раскрывающиеся перспективы в эту область привнесла известная работа C. Weisbuch et al., где впервые реализовано сильное светоэкситонное взаимодействие двумерных экситонных поляритонов в микрорезонаторе [8]. Напомним, эта работа возникла в связи с исследованиями полупроводниковых лазеров на гетероструктурах в вертикально ориентированных резонаторах (Vertical Cavity Surface Emitting Laser — VCSEL).

На рисунке 5.1*а* продемонстрирована схема типичной полупроводниковой структуры для экспериментов с экситонными поляритонами в микрорезонаторе. В таких экспериментах используются гетероструктуры с одиночной, достаточно узкой, или несколькими квантовыми ямами, с тем, чтобы распределить между одинаковыми квантовыми ямами экситонный поляризационный вклад

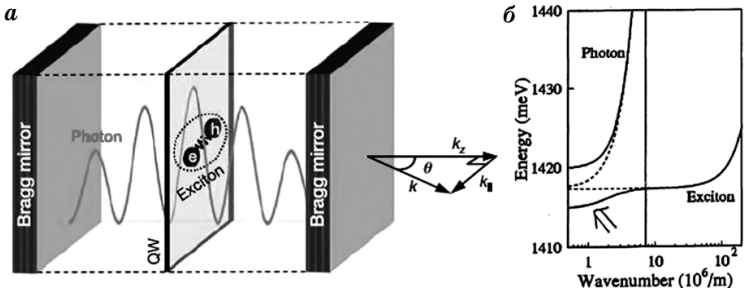

Рис.5.1
Схематические изображения структуры микрорезонатора с квантовой ямой и спектра двумерных экситонных поляритонов:

а — микрорезонатор образует брэгговские зеркала, представляющие собой стопки чередующихся полупроводниковых $\lambda/4$-гетеослоев, отличающихся показателем преломления. Квантовая яма (или несколько квантовых ям) располагается внутри микрорезонатора в области пучности стоячей световой волны (осциллирующая кривая); *б* — пунктиром изображены дисперсии двумерных фотонов и экситонов в отсутствии взаимодействия. Для упрощения рассмотрения изображена ситуация, когда энергии размерного квантования фотонов в микрорезонаторе и экситонного резонанса в квантовой яме совпадают в области $\mathbf{k} = 0$. В условиях свето-экситонного взаимодействия возникают верхняя (фотоноподобная) и нижняя (экситоноподобная) поляритонные моды, которые при $\mathbf{k} = 0$ «расталкиваются» на величину расщепления Раби (на рисунке эти моды показаны сплошными линиями). Расщепление Раби, Ω_R определяется свето-экситонным взаимодействием (разъяснено в тексте). Угол Θ между волновым вектором $\mathbf{k}$ наблюдаемого света и волновым вектором $\mathbf{k}_z$ перпендикулярным резонатору, волновой вектор $\mathbf{k}_\parallel$ — параллелен зеркалам резонатора.

* Следует заметить, что фотоны могут связываться и с другими поляризационными твердотельными возбуждениями, например, с поляризационными оптическими фононами, плазмонами и т. д., создавая при этом суперпозиции новых смешанных собственных состояний, получивших названия фононных поляритонов, плазмонных поляритонов и т. д. Эффект запаздывания и смешивание электромагнитных колебаний с поперечными поляризационными оптическими фононами в полярных диэлектрических кристаллах впервые рассматривались К. Б. Толпыго [73] и Хуан Кунем [74]. В монографии М. Борна и Хуан Куня «Динамическая теория кристаллических решеток» [75] приведены аналитические выражения для верхней и нижней дисперсионных ветвей оптического фононного поляритона в объемном ионном кристалле, как результат запаздывания и взаимодействия света с поляризационными оптическими колебаниями. Сам термин «поляритон» был введен Дж. Хопфилдом несколько позже.

и обеспечить даже при больших оптических накачках режим разреженного экситонного газа, $na_{ex}^2 \ll 1$ (n — экситонная плотность, a_{ex} — боровский радиус экситона). Обычно квантовая яма (или ямы) располагается в области пучности стоячей электромагнитной волны, симметрично между многослойными отражателями, служащими зеркалами в микрорезонаторе Фабри — Перо. Брэгговские отражатели представляют собой чередующиеся $\lambda/4$ диэлектрические слои, отличающиеся показателем преломления. При поглощении фотона в полупроводниковой квантовой яме рождается экситон, а именно — электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, которые связываются между собой благодаря кулоновскому притяжению. У водородоподобных экситонов в полупроводниках боровский радиус, $a_{ex} = \varepsilon\hbar^2/\mu e^2$ (e — заряд электрона, μ — приведенная масса экситона, ε — диэлектрическая проницаемость), намного превосходит размер кристаллической ячейки, поэтому такие экситоны хорошо описываются в приближении эффективной массы, в отличие от экситонов малого радиуса, или экситонов Френкеля, в молекулярных кристаллах. Из-за близких масс электрона и дырки экситоны в полупроводниках скорее близки по своей внутренней структуре атому позитрония. В достаточно узкой квантовой яме движение фотовозбужденных носителей и экситонов из-за размерного квантования в направлении, перпендикулярном гетеослоям, ограничено плоскостью квантовой ямы, т.е. оказывается двумерным. Напомним также, что экситон является композитным бозоном, подобно куперовской паре в сверхпроводнике. Однако существенное различие между ними состоит в том, что экситон метастабилен и имеет конечное время жизни, а связь между электроном и дыркой в экситоне имеет кулоновскую природу. В случае радиационного распада экситона испускается фотон, при этом электрон, ранее принадлежавший экситону, заполняет место дырки в валентной зоне. В объемных прямозонных полупроводниках экситоны гибнут главным образом безызлучательно, благодаря процессам неупругого рассеяния на структурных несовершенствах и примесных

центрах. Именно поэтому в объемных полупроводниках с прямой щелью не удавалось использовать люминесценцию для изучения динамики экситонных поляритонов.

Если квантовая яма располагается в области пучности стоячей электромагнитной волны в достаточно добротном резонаторе и если энергия двумерного экситона совпадает с энергией фотонной моды микрорезонатора при $\mathbf{K} = 0$, то в таких условиях экситонное и фотонное состояния сильно взаимодействуют друг с другом в области световых волновых векторов, т. е. в электродинамической области. Речь конечно же идет о поперечных экситонных поляризационных возбуждениях, поскольку продольные экситоны не взаимодействуют со светом. В результате такого взаимодействия, как показано на рисунке 5.1, происходит квантово-механическое смешивание фотонного и экситонного состояний (см. формулу (5.1)), и вырождение в окрестности нулевых планарных волновых векторов снимается. В конечном итоге возникают два новых собственных одночастичных состояния, каждое из которых является линейной комбинацией поперечных фотонных и поляризационных экситонных мод. Именно эти собственные состояния и получили название экситонных поляритонов. На рисунке 5.1*б* показаны расщепленные вследствие экситон-фотонного взаимодействия верхняя — «up» и нижняя — «down» ветви поляритонов в микрорезонаторе. Верхняя и нижняя поляритонные ветви в $\mathbf{K} = 0$ расщеплены на величину, получившую название расщепления Раби, которое является мерой экситон-фотонного взаимодействия [9]. Частоту Раби можно определить следующим образом:

$$\Omega_{\mathrm{R}} = e\langle|r|\rangle E/\hbar, \tag{5.2}$$

где e — заряд электрона; $\langle|r|\rangle$ — матричный элемент дипольного момента прямого разрешенного перехода в экситонное состояние; E — амплитуда электромагнитной волны в микрорезонаторе; $\hbar$ — постоянная Планка. Чисто качественно расщепление Раби определяет частоту, с которой за время жизни поляритона в микрорезонаторе фотон превращается в экситон и наоборот — экситон

в фотон. Поляритонные эффекты существенны, когда частота Раби сильно превосходит характерные частоты затухания в микрорезонаторе, связанные с конечным временем жизни поляритонов, включая туннельное «просачивание» поляритона сквозь брэгговские зеркала в вакуум и превращением поляритона в фотон, а также процессы неупругого рассеяния поляритонов на фононах и на структурных несовершенствах внутри самого резонатора. Такие условия реализуются в микрорезонаторах с высокой добротностью и структурным совершенством (с добротностью $Q \geq 10^4$).

Не связанная с электронной поляризацией фотонная энергия (верхняя ветвь, показанная пунктиром на рис. 5.1*б*) в функции планарного волнового вектора дается выражением [8, 10]:

$$E = \frac{\hbar\omega}{L_C}\mathbf{k} = \frac{\hbar c}{n_C}\sqrt{\left(\frac{2\pi}{L_C}\right)^2 + \mathbf{k}_{11}^2}. \qquad (5.3)$$

В этом выражении первое слагаемое под корнем соответствует фотонным модам резонатора (модам Фабри — Перо), которые возникают из-за размерного квантования света вдоль оси роста гетероструктуры $z = (2\pi/L_C)$; L_C и n_C — длина и средний показатель преломления микрорезонатора; $\mathbf{k}_\parallel$ — планарный волновой вектор. При малых $\mathbf{k}_\parallel$ фотоны не релятивистские, их дисперсия близка к параболической ($\hbar\omega_C = \hbar\omega_C^0 + \hbar^2\mathbf{k}_\parallel^2/2m_c$), а сами фотоны обладают очень малой эффективной массой, $m_c \approx 10^{-5}m_0$ (m_0 — масса свободного электрона). Здесь речь идет о микрорезонаторе на основе GaAs и показателе преломления $n \cong 3$. Подчеркнем, что планарный резонатор пространственно ограничивает движение фотонов в окрестности $\mathbf{K} = 0$ и делает их спектр, как и у экситонов, двумерным. Величину массы фотона легко также оценить, пользуясь формулой Эйнштейна

$$E \equiv h\nu = m_c \cdot c^{*2},$$

где E и m_c — энергия и масса фотона соответственно; c^* — скорость света в микрорезонаторе.

При этом дисперсией собственно экситона в электродинамической области можно пренебречь и считать постоянной:

$$\hbar\omega_X(\mathbf{k}) = \hbar\omega_X^0.$$

Как правило, между экситонным и фотонным резонансами в $\mathbf{k} = 0$ есть расстройка $\delta = \omega_X^0 - \omega_X^0$ масштаба области дисперсии резонатора Фабри — Перо. Эту расстройку можно устранять, или, по меньшей мере, минимизировать, например:

1) изменяя температуру гетероструктуры в микрорезонаторе: энергия уровня размерного квантования экситона в квантовой яме чувствительна к температуре, тогда как энергии фотонных мод резонатора Фабри — Перо малочувствительны к температурным изменениям;

2) используя в направлении оси микрорезонатора одноосную направленную деформацию, к которой очень чувствительны экситонные состояния и мало чувствительны собственно фотонные моды.

Экситон-поляритонные моды можно отыскать с помощью решения связанных уравнений Шредингера для фотонных и экситонных полей $\psi_{X;C} = \psi_{X;C}(r; t)$:

$$i\frac{\delta}{\delta t}\begin{pmatrix}\psi_X\\ \psi_C\end{pmatrix} = H_0\begin{pmatrix}\psi_X\\ \psi_C\end{pmatrix}, \quad H_0 = \begin{pmatrix}\omega_X^0 - i\kappa_X & \frac{\Omega_R}{2}\\ \frac{\Omega_R}{2} & \omega_C(-i\nabla) - i\kappa_C\end{pmatrix}, \qquad (5.4)$$

где Ω_R — частота расщепления Раби; $\kappa_{X,C}$ — скорости затухания экситонов и фотонов. Дисперсию нижней и верхней поляритонных ветвей описывает следующее выражение:

$$\omega_{LP,UP}(\mathbf{k}) = 1/2[\omega_C(\mathbf{k}) + \omega_{ex}^0] \pm 1/2\sqrt{[\omega_C(\mathbf{k}) - \omega_{ex}^0]^2 + \Omega_R^2}. \qquad (5.5)$$

При нулевой расстройке фотонного и экситонного резонансов в $\mathbf{K} = 0$ в микрорезонаторе и нормальном падении поляритоны оказываются в точности наполовину световыми и наполовину материальными квазичастицами. В области сильного экситон-фотонного взаимодействия (нижняя поляритонная ветвь на рис. 5.1) эффективная

масса поляритонов также чрезвычайно мала, $\approx 10^{-5} m_0$, вплоть до волновых векторов $\approx 3 \cdot 10^6$ м$^{-1}$. Однако с дальнейшим возрастанием волновых векторов, т. е. при удалении от электродинамической области, дисперсия нижней поляритонной ветви становится все более близкой к дисперсии механических двумерных экситонов, у которых масса большая,и, соответственно, большая плотность состояний. Например, в случае GaAs эффективная масса экситона $m_{ex} \approx 0{,}3 m_0$, т. е. на четыре порядка больше эффективной массы поляритона. В то же время верхняя поляритонная ветвь при увеличении волновых векторов оказывается все более «фотоноподобной».

Время жизни экситонных поляритонов в микрорезонаторе ограничено и определяется его добротностью. Поскольку брэгговские зеркала имеют конечную прозрачность, экситонные поляритоны туннелируют сквозь зеркала в вакуум и превращаются в фотоны.Даже при высоких добротностях микрорезонаторов, $\cong 10^5$ (что соответствует числу полных циклов отражений поляритона между брэгговскими зеркалами внутри микрорезонатора до туннельного просачивания в вакуум), времена жизни поляритонов в микрорезонаторе малы и не превышают $\tau_p \approx 10{-}15$ пс. Тем не менее, такие времена жизни более чем на порядок превосходят характерные времена поляритон-поляритонного рассеяния, в результате которого в неравновесной системе взаимодействующих экситонных поляритонов при их достаточной плотности может устанавливаться кинетическое равновесие (квазиравновесие) в нижней поляритонной ветви в окрестности $\mathbf{K} = 0$. Подчеркнем, что в отличие от фотонов, которые не взаимодействуют между собой, поляритоны достаточно сильно взаимодействуют друг с другом. Это взаимодействие проистекает исключительно из-за вклада в поляритон экситонной компоненты поляризуемости и определяется кулоновским взаимодействием, а также запретом Паули.

Поляритоны в микрорезонаторах обладают очень существенным свойством, востребованным для экспериментальных исследований их пространственно-временной эволюции, — динамики, рассеяния (включая процессы параметрического межзонного и внутризонного рассеяния), а также затухания и релаксации в условиях как резонансного, так и не резонансного фотовозбуждения. Это свойство связано с тем, что планарный момент поляритонов сохраняется при их туннелировании через зеркала в вакуум, которое сопровождается превращением поляритона в фотон. Отсюда следует однозначное соответствие и взаимосвязь между квантовым состоянием поляритона в микрорезонаторе и испущенным фотоном. Короткие времена жизни поляритонов в данном случае являются несомненным благом в том смысле, что в совершенных структурах и достаточно добротных резонаторах испускаемые фотоны несут полную информацию об экситонных поляритонах внутри микрорезонатора. Поэтому распределения экситонных поляритонов и их динамику можно исследовать экспериментально в функции планарного волнового вектора по отражению, рассеянию, пропусканию и люминесценции, производя спектральные измерения угловых распределений интенсивности света, испускаемого из микрорезонатора (на другом языке, производя оптические измерения в дальней зоне) [8, 10]. С чисто экспериментальной точки зрения такие возможности являются совершенно уникальными. Следует иметь в виду, что здесь, тем не менее, имеются естественные физические ограничения на максимально измеряемые в эксперименте планарные волновые вектора поляритонов. Эти ограничения электродинамического происхождения и обусловлены полным внутренним отражением света на границах раздела микрорезонатор-вакуум.

Выше уже отмечалось, что сильное экситон-фотонное взаимодействие в микрорезонаторе впервые наблюдалось в работе [8] еще в 1992 г.. В этой работе был продемонстрирован антикроссинг и перестройка между интенсивностями экситонной и фотонной модами, наблюдаемыми в отражении, при вариации энергии резонаторной моды относительно энергии размерного квантования экситона в квантовой яме. Результаты экспериментов по измерению отражения света в функции угла падения на входное зеркало микрорезонатора, или планарного волнового вектора

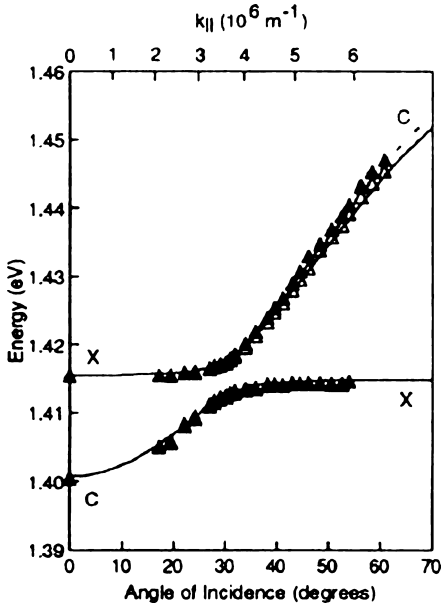

Рис. 5.2
Расщепленные дисперсионные экситон-поляритонные ветви, наблюдаемые в отражении при вариации угла отражения (в градусах) или планарного волнового вектора (в 10^6 м$^{-1}$):

видно также расщепление между TE (открытые символы) и TM (заполненные символы) модами. Вертикальная шкала энергий в эВ. Из работы [8].

поляритона, представлены на рисунке 5.2. В обсуждаемом частном случае резонанс между экситонным состоянием и фотонной модой резонатора наблюдается при угле падения $\varphi \cong 30°$ ($\mathbf{k}_\parallel \cong 3{,}5 \cdot 10^6$ м$^{-1}$). Угол φ прямо связан с планарным волновым вектором $\mathbf{k}_\parallel = (E_{photon}/\hbar c)\sin\varphi$. Поэтому представленные на рисунке 5.2 зависимости отражения в функции угла непосредственно отражают дисперсию расщепленных поляритонных ветвей вплоть до волновых векторов $\mathbf{k}_\parallel \cong 6 \cdot 10^6$ м$^{-1}$. Таким образом, эти результаты демонстрируют, что связанные поляритонные дисперсионные ветви могут самым прямым образом наблюдаться и исследоваться экспериментально. Такая возможность является следствием конечного времени жизни фотона и его квантования в микрорезонатое. Кроме этого на рисунке 5.2 видно небольшое, но достаточно заметное расщепление между TE- и TM-поляризационными модами, которое возникает из-за различия фазовых задержек для различных поляризаций в условиях распространения света в микрорезонаторе.

5.2. РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ И РЕЖИМ ОПТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА (ОПО)

Различают два режима оптического возбуждения экситонных поляритонов в микрорезонаторе: нерезонансный и резонансный. В условиях нерезонансного фотовозбуждения (как правило, с помощью лазера) возбуждаются электронно-дырочные пары высоко в зоне с кинетической энергией намного превышающей экситонный Ридберг. В результате безызлучательной конверсии электрон-дырочных возбуждений в нижайшем экситонном состоянии размерного квантования в квантовой яме, вдали от $\mathbf{K} = 0$, возникает неравновесный экситонный резервуар, который при непрерывной (либо квазинепрерывной) накачке, в результате процессов релаксации и рассеяния в основное состояние, поддерживает стационарную плотность экситонных поляритонов в нижней поляритонной ветви. При таком способе фотовозбуждения крайне трудно контролировать динамику поляритонов и временную эволюцию их распределений в нижней поляритонной зоне. Однако эта сложность преодолевается в резонансной схеме фотовозбуждения, когда поляритоны с заданным волновым вектором и энергией рождаются непосредственно с помощью перестраиваемого по частоте лазерного пучка, определенным образом ориентированного относительно оси микрорезонатора. В условиях резонансного фотовозбуждения поляритонов различают два режима:

1) линейный режим, когда накачка генерирует стабильное поляритонное состояние;

2) нелинейный режим, когда поляритоны, непрерывно генерируемые на частоте лазерной накачки, когерентно рассеиваются в сигнальное состояние (signal state), близкое к направлению нормали, и в холостое состояние (idler state), которое в шкале энергий размещено выше накачки (см. рис. 4.3).

Такой нелинейный режим параметрического рассеяния происходит выше порога по накачке и получил название(optical parametric oscillator regime — OPO). Заметим,

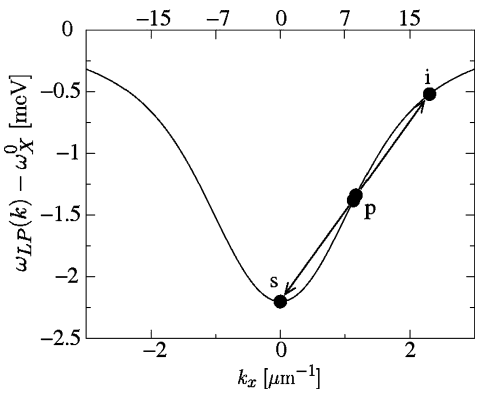

Рис. 5.3
Иллюстрация принципа оптического параметрического рассеяния поляритонов (OPO) в условиях резонансного фотовозбуждения:

два поляритона, генерируемые непосредственно накачкой с волновым вектором и частотой ($\mathbf{k_p}$, ω_p) рассеиваются в нижнюю по энергии сигнальную моду $S(\mathbf{k_s}, \omega_s)$ и высоко энергетическую холостую моду $I(\mathbf{k_i}, \omega_i)$.

что область, где реализуется режим параметрического рассеяния, занимает очень малую часть Бриллюэновской зоны. Наконец подчеркнем, что нелинейная восприимчивость этого параметрического процесса, $\chi^{(3)}$, чрезвычайно велика благодаря особенностям дисперсии поляритонов нижней ветви и резонансному характеру самого явления, которое происходит в относительно узком спектральном интервале. Отметим также, что нелинейная восприимчивость, $\chi^{(3)}$,особенно велика в области дисперсионной кривой, где рост скорости поляритона изменяется на их замедление (inflection point), рисунок 5.3 (точка P).

Итак, в режиме оптического параметрического рассеяния (OPO) два поляритона, генерируемые непосредственно накачкой с волновым вектором и частотой ($\mathbf{k_p}$, ω_p) рассеиваются в нижнюю по энергии сигнальную моду ($\mathbf{k_s}$, ω_s) и высокоэнергетическую холостую моду ($\mathbf{k_i}$, ω_i). Такой процесс параметрического рассеяния подчиняется следующим законам сохранения:

$$2\mathbf{k_p} = \mathbf{k_s} + \mathbf{k_i}, \quad 2\omega_p = \omega_s + \omega_i. \tag{5.6}$$

$$2\omega_{\mathrm{LP}}(\mathbf{k_p}) = \omega_{\mathrm{LP}}(\mathbf{k_s}) + \omega_{\mathrm{LP}}(|2\mathbf{k_p} - \mathbf{k_s}|). \tag{5.7}$$

Эти законы сохранения не выполняются при произвольной дисперсии частиц. Например, в случае квадратичного закона дисперсии, который отвечает гармоническому приближению, рассмотренный процесс параметрического рассеяния не может происходить в принципе.

Нетрудно также убедиться в том, что согласно законам сохранения ((5.6) и (5.7)) при фиксированном $\mathbf{k_p}$ разрешенные конечные состояния $\mathbf{k_s}$ и $\mathbf{k_i}$ в условиях параметрического рассеянияполяритонов образуют в пространстве волновых векторов геометрическое место точек, представляющее собойцентросимметричную плоскую фигуру типа восьмерки. Всесторонние экспериментальн ые исследования резонансного возбуждения поляритонов в режиме OPO выполнены несколькими экспериментальными группами в работах, см. например [11–22]. Тем не менее, истинная квантовая природа рассеяния пар фотонов в режиме OPO окончательно не раскрыта, равно как до настоящего времени экспериментально не доказано ожидаемое перепутывание (entanglement) квантовых парных состояний при таком рассеянии.

Ниже порога для OPO слабый пробный световой пучек, действующий в области ожидаемых сигнального или холостого состояний может стимулировать процесс параметрического рассеяния, сопровождающийся эффективным усилением пробного светового сигнала. Такой режим получил название оптического параметрического усиления (OPA). Режим параметрического усиления исследовался в работах [23–31]. В частности, в результате исследований параметрического усиления было показано, что экситонные поляритоны ведут себя как хорошие композитные бозоны вплоть до высоких плотностей [23]. В микрорезонаторах на основе GaAs/AlGaAs и CdTe получены экстраординарно большие величины параметрического усиления, близкие к 10^4 [28].

При резонансном фотовозбуждении возникает уникальная возможность рождения поляритонного бозе-конденсата с контролируемой частотой, моментом и плотностью. В условиях резонансного лазерного фотовозбуждения и коротких временах жизни поляритонов (несколько пикосек) создаваемый светом экситон-поляритонный газ пространственно ограничен размером лазерного пятна, а фаза поляритонов задается непосредственно возбуждающим лазером. В этом случае система экситонных поляритонов хорошо описывается количественно с помощью уравнения Гросса — Питаевского [3], в сущности уравне-

ния Шредингера для материальной волны, в котором учтены диссипация поляритонов, их взаимодействие, накачка и потенциальный рельеф:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t)=\left[-\frac{\hbar^2N}{2m}+V(r)+\hbar g|\psi|^2+i(\gamma_p-F)\right]\psi(r,t), \quad (5.8)$$

где $\psi(r,t)$ — волновая функция поляритона; γ_p — обратное время жизни поляритона; F — накачка; $V(r)$ —потенциальная энергия, моделирующая потенциальный рельеф структуры; g — константа поляритон-поляритонного взаимодействия. В принципе $V(r)$ может моделировать локальный дефект (барьер) конечных размеров. При резонансном фотовозбуждении и гауссовой форме лазерного пятна шириной σ_0 накачку F можно аппроксимировать в виде:

$$F(r,t)=F_0\exp[i\hbar(k_0\cdot r-\omega_0 t)]\exp\left[\frac{-(r-r_0)^2}{2\sigma_0^2}\right], \quad (5.9)$$

где F_0 — амплитуда монохроматической световой волны; k_0 — волновой вектор, а ω_0 — частота света (лазера). Расчеты, выполненные на основе уравнения (5.8), показывают, что если лазерная частота несколько сдвинута в фиолетовую сторону относительно нижней поляритонной ветви, возникает сильная бистабильность в поведении поляритонной плотности от мощности накачки (бистабильность в условиях резонансного фотовозбуждения экситонных поляритонов впервые экспериментально исследовалась в работах [32–34]). При бистабильном поведении, согласно расчетам [35] и эксперименту [36], происходят драматические изменения самого спектра возбуждений, а именно: при малых мощностях межчастичные взаимодействия незначительны, поэтому одночастичный спектр возбуждений параболический; однако выше порога межчастиные взаимодействия приводят к фиолетовому сдвигу спектра возбуждений и его линеаризации. Наклон, который связан с линейной частью спектра определяет скорость «звука» экситон-поляритонной жидкости. Линейный (Боголюбовского типа) закон дисперсии в спектре возбуждений служит серьезным сигналом о возможной сверхтекучести экситон-поляритонной жидкости.

5.3. КОНДЕНСАЦИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В МИКРОРЕЗОНАТОЕ

Квазидвумерные экситонные поляритоны в микрорезонаторе являются композитными бозонами. Поэтому при достижении критических условий и кинетическом равновесии (квазиравновесии) может происходить их конденсация, близкая по своей природе к явлению БЭК. Здесь уместно напомнить, что в идеальной, пространственно неограниченной двумерной системе БЭК не может происходить по принципиальным причинам: из-за расходимости заполнения в $\mathbf{K}=0$ в условиях постоянной плотности состояний, а также из-за квантовых флуктуаций в таком газе, которые расходятся логарифмически с ростом размера системы. Однако эта проблема снимается при пространственном ограничении свободного движения двумерных экситонных поляритонов и их накоплении в латеральных ловушках, искусственно приготовленных, либо в ловушках, связанных с флуктуациями случайного потенциала.

Напомним, что бозе-конденсация должна происходить, когда де-бройлевская длина волны экситонного поляритона, $\lambda_{dB}\cong(\hbar^2/mk_BT)^{1/2}$, сравнивается и начинает превышать межчастичное расстояние, которое по порядку величины составляет $1/n_c$ (n — плотность квазидвумерных поляритонов). Тогда для оценки порога конденсации экситонных поляритонов в микрорезонаторе, если пренебречь спиновыми степенями свободы и пространственными ограничениями области конденсации (латеральным конфайнментом), не трудно получить следующее выражение, которое можно использовать для отыскания и других существенных критических параметров конденсации:

$$k_BT_c\cong n_c\hbar^2/m. \quad (5.10)$$

Пользуясь полученным выражением для порога конденсации и учитывая чрезвычайно небольшую массу поляритона можно заключить, что во многих полупроводниковых гетероструктурах конденсация экситонных поляритонов может происходить при десятках градусов

Кельвина, а в некоторых объектах даже при комнатных температурах.

Явление конденсации экситонных поляритонов в микрорезоаторах демонстрирует практически все наиболее значимые особенности и свойства классических Бозе-Эйнштейновских конденсатов. К числу таких свойств следует отнести экспериментальные наблюдения сужения поляритонных распределений по импульсу в окрестности $\mathbf{K} = 0$ (трансформацию больцмановского типа распределений к бозевскому) и макроскопическое накопление поляритонов в этой области за счет процессов стимулированного рассеяния при накачках выше порога конденсации, наблюдение пространственных сжатий поляритонных конденсатов, накапливаемых в естественных и искусственно приготовленных ловушках, обнаружение крупномасштабной пространственной когерентности, линейной поляризации люминесценции поляритонного конденсата и взаимосвязи этого явления с спонтанным нарушением симметрии, обнаружение эффектов спонтанного возникновения и стимулированного возбуждения квантовых сингулярностей — вихрей и полувихрей, обнаружение аналога эффекта Джозеффсона, а также явления бездиссипативного, сверхтекучего течения поляритонного конденсата. Остановимся здесь только на некоторых, наиболее ярких из обнаруженных явлений, соответствующих бозе-конденсации экситонных поляритонов.

Рассмотрим сначала, как выглядит чисто качественно конденсация экситонных поляритонов в импульсном пространстве при исследовании угловых распределений интенсивности света, связанного с излучением поляритонов на выходе из микрорезонатора, при вариации нерезонансной оптической накачки. Соответствующие измерения выполняются в дальней зоне, их результаты в качестве примера иллюстрирует рисунок 5.4, эту иллюстрацию предоставил В. Д. Кулаковский [37]. Съемка люминесценции экситонных поляритонов проведена с использованием интерференционного фильтра, вырезающего узкую спектральную область.

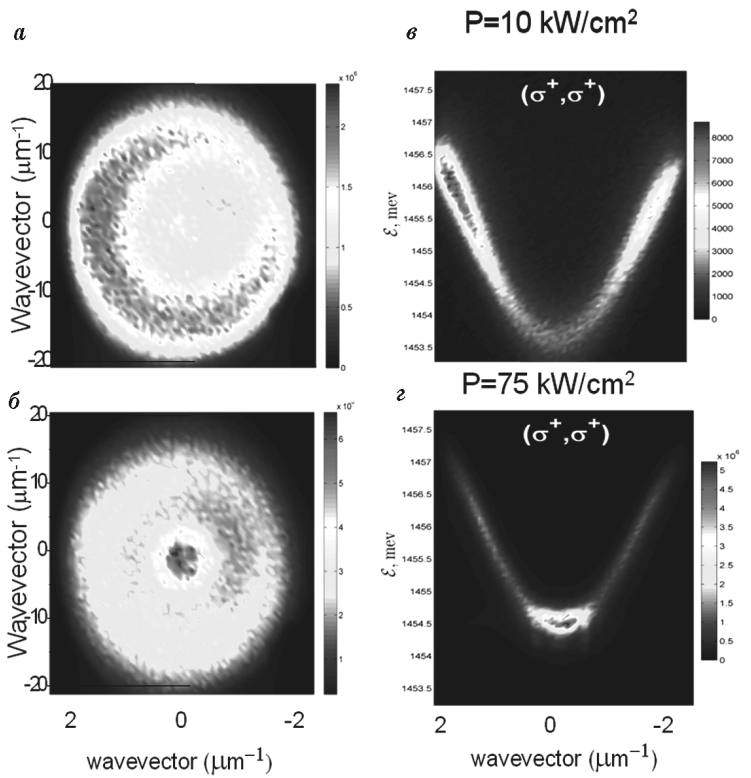

Рис. 5.4
Люминесценция экситонных поляритонов в микрорезонаторе, наблюдаемая в дальней зоне, при не резонансной оптической накачке ниже порога ($P = 10$ кВ/см$^{-2}$) и выше порога конденсации($P = 75$ кВ/см$^{-2}$):

а — угловое распределение люминесценции экситонных поляритонов ниже порога БЭК; *б* — угловое распределение люминесценции экситонных поляритонов выше порога БЭК (по осям отложены планарные волновые вектора в мкм$^{-1}$); *в* — бимодальная картина распределения поляритонов ниже порога БЭК; *г* — бимодальная картина распределения поляритонов выше порога БЭК. Здесь распределения интенсивности люминесценции поляритонов по энергии (вертикальная ось в мэВ) представлены в зависимости от планарного импульса (горизонтальная ось в мкм$^{-1}$).

Нерезонансная оптическая накачка с энергией фотонов, несколько меньшей ширины запрещенной щели в барьерах, окружающих квантовую яму, генерирует в квантовой яме микрорезонатора неравновесные электронно-дырочные пары (возбуждения). Эти возбуждения

связываются в «горячие» экситоны, которые быстро релаксируют с участием фононов, оптических и акустических, в нижайшую экситонную зону, создавая экситонный «резервуар», из которого в дальнейшем и происходит конденсация экситонов в область минимума, $\mathbf{K} = 0$, нижней поляритонной зоны. При небольших накачках, ниже порога конденсации, экситоны накапливаются в области изгиба дисперсионной кривой нижней поляритонной ветви, где плотность одночастичных экситонных состояний начинает сильно возрастать. Накопление экситонов связано с тем, что в окрестности этой особенности для однофононных процессов релаксации поляритонов в $\mathbf{K} = 0$, согласно законам сохранения, возникает «узкое» место (так называемый «bottleneck»). Это явление при небольших накачках проявляется в наблюдении в дальней зоне кольца свечения (так называемое «кольцо рассеяния Релея», на рис. 5.4*а*). Быстрые процессы поперечной, почти упругой, релаксации обеспечивают распределение поляритонов по периметру кольца и, соответственно, его интенсивность свечения, близкую к однородной. В этих же условиях плотность поляритонов в окрестности $\mathbf{K} = 0$ еще чрезвычайно мала, а соответствующие числа заполнения поляритонов $n_{\mathbf{k}} \ll 1$. Однако при накачках выше порога, когда в окрестности дна нижней поляритонной зоны числа заполнения накапливаются и начинают превышать $n_{\mathbf{k}} \geq 1$, включаются процессы стимулированного рассеяния на дно зоны. В условиях стимулированного рассеяния, которые являются непосредственным проявлением статистики Бозе-Эйнштейна, плотность экситонных поляритонов начинает сверхлинейно возрастать с ростом накачки в окрестности волновых векторов $\mathbf{K} = 0$. В таком режиме интенсивность свечения «кольца рассеяния Релея» становится незначительной по сравнению с гигантской интенсивностью люминесценции конденсата экситонных поляритонов из области нулевых импульсов (см. на рис. 5.4*г*).

Теперь остановимся на экспериментах, когда конденсация экситонных поляритонов происходит в окрестности дна потенциальной ловушки, создаваемой с помощью

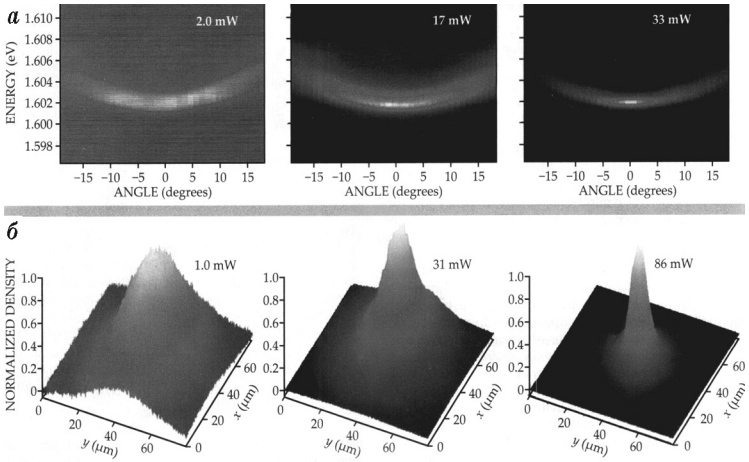

Рис. 5.5
Сужение люминесценции бозе-конденсата экситонных поляритонов в функции угла, а также в функции энергии и планарного импульса, когда конденсация поляритонов происходит в деформационной ловушке:

а — угловое распределение люминесценции экситонных поляритонов в микрорезонаторе непосредственно проецируется в распределение в функции планарных волновых векторов; *б* — сужение облака экситонных поляритонов вблизи дна деформационной потенциальной ямы при увеличении оптической накачки. Из работ [38, 39].

точечной деформации сжатия [38, 39]. Соответствующие результаты иллюстрирует рисунок 5.5. При небольших оптических накачках и, соответственно, малых поляритонных плотностях облако термализованных поляритонов занимает широкую область импульсов (в дальней зоне это эквивалентно большому угловому распределению, рис. 5.5*а*). С ростом накачки, выше порога конденсации, распределение поляритонов в функции углов, а значит и планарных импульсов, сильно сужается. Также сужается распределение поляритонов в функции энергии, что является прямой демонстрацией возрастания когерентности (в данном случае речь идет о временной когерентности) конденсата экситонных поляритонов (рис. 5.5*б*). Аналогичные эксперименты демонстрируют сужение облака экситонных поляритонов вблизи дна деформационной потенциальной ямы при увеличении оптической накачки.

Примечательным является то обстоятельство, что, невзирая на увеличение отталкивания между поляритонами с ростом их плотности, само пространственное распределение поляритонов выше порога конденсации сильно сжимается. Такое поведение является непосредственным следствием и проявлением Бозе-Эйнштейновской статистики.

Кривизна спектра поляритонов дает непосредственно величину эффективной массы, если воспользоваться соотношением $\hbar^2/m = d^2E/d\mathbf{k}_{\|}^2$.

5.4. КОГЕРЕНТНОСТЬ ПОЛЯРИТОННОГО КОНДЕНСАТА, ФУНКЦИИ КОГЕРЕНТНОСТИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

БЭК содержит макроскопическое число частиц в одноквантовом состоянии и демонстрирует квантовые корреляции на макроскопических масштабах. Волновая функция конденсата рассматривается как параметр порядка. Матрица плотности, соответствующая волновой функции конденсата, содержит отличные от нуля недиагональные элементы, именуемые недиагональными крупномасштабными параметрами порядка — ODLRO (согласно терминологии, впервые введенной Пенроузом и Онсагером в 1956 г. [40], см. также работу Беляева [41] и Янга [42]). Недиагональные параметры порядка могут быть измерены экспериментально с помощью корреляторов (или функций когерентности) первого порядка. Корреляторы, или функции когерентности квантовых состояний второго и более высокого порядков, введенные Глаубером [43] характеризуют саму природу квантового состояния и позволяют отличить это состояние от термически смешанных состояний.

Бозе-конденсат экситонных поляритонов в микрорезонаторах демонстрирует высокую крупно-масштабную когерентность. Это следует из прямых интерференционных измерений корреляторов 1-го порядка($g^{(1)}(\Delta r, \Delta\tau)$ — коррелятор классических амплитуд). По определению кросс-коррелятор амплитуд первого порядка можно представить в следующем виде:

$$g^{(1)}(r,r') = \frac{\langle E^*(r)E(r')\rangle}{\langle E^*(r)\rangle\langle E(r')\rangle}, \qquad (5.11)$$

где $E(r)$, $E^*(r')$ — электрические поля в разных точках конденсата. Этот коррелятор определяет величину фазовой когерентности электрических полей в пространственно разнесенных частях конденсата r и r' в отсутствии временной задержки, $\Delta\tau = 0$. Измерения обычно проводятся с использованием двулучевого интерферометра Майкельсона, совмещенного с высокоразрешающей проекционной оптической системой. В конечном итоге, измеряется контраст интерференционной картины, совмещенной с высоко разрешенным полем самого конденсата:

$$C(r,d) = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2\sqrt{I(r)I(r+d)}}{I(r)+I(r+d)} g^{(1)}(r,r+d), \qquad (5.12)$$

где $I_{\max}$ и $I_{\min}$ интенсивности максимумов и минимумов интерференционных полос при вариации фазы интерферометра; d — расстояние между пространственно разделенными частями конденсата, для которых осуществляется интерференционное сложение амплитуд. Отсюда непосредственно находится соответствующий коррелятор.

При накачках ниже порога конденсации поляритонная система также демонстрирует когерентность, но коротко-масштабную, которая определяется тепловой де-бройлевской длиной волны поляритона масштаба 2–1,5 мкм. Ситуация изменяется радикально выше порога конденсации. Было обнаружено, что кросс-коррелятор амплитуд, $g^{(1)}(\Delta r)$, достигает величин 0,8–0,9 на пространственных масштабах, которые определяются размерами области, занятой поляритонным конденсатом (около 10 мкм), т. е. на порядок превосходящем де-бройлевскую длину волны [4, 44]. Такое поведение крупномасштабной когерентности иллюстрирует рисунок 5.6. Неоднородность яркости интерференционной картины связана с флуктуациями случайного потенциала в исследуемой системе поляритонов. Видно, что измеренные пространственные масштабы когерентности поляритонного конденсата более чем на по-

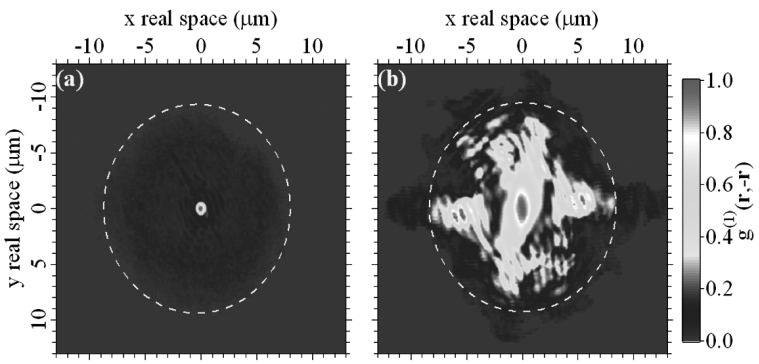

Рис. 5.6
Картины двулучевой интерференции, измеренные с помощью интерферометра Майкельсона с ретрорефлектором в условиях высокого пространственного разрешения:

a — крупномасштабная пространственная когерентность экситонных поляритонов $g^{(1)}(\Delta r)$ при накачках ниже порога бозе-конденсации; *b* — крупномасштабная пространственная когерентность экситонных поляритонов $g^{(1)}(\Delta r)$ при накачках выше порога бозе-конденсации. Из работы [4].

рядок величины превосходят тепловую де-бройлевскую длину волны одночастичного экситон-поляритонного состояния.

С помощью корреляторов второго, или более высоких порядков можно охарактеризовать саму природу квантового состояния и отличить его от термически смешанных, многомодовых состояний. Коррелятор интенсивностей или парных фотонных корреляций второго порядка, можно определить следующим выражением:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_1(r,t) I_2(r,t+\tau)\rangle}{\langle I_1(r,t)\rangle \langle I_2(r,t)\rangle}. \qquad (5.13)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по ансамблю; r — пространственная координата излучателя; τ — время задержки между регистрируемой парой фотонов детекторами (1) и (2). Для одномодового состояния максимум корреляций (или антикорреляций) достигается при $\tau = 0$, т. е. коррелятор $g^{(2)}(\tau = 0)$ демонстрирует следующие свойства: $g^{(2)}(\tau = 0) = 2$ для термического состояния; $g^{(2)}(\tau = 0) = (1 - 1/n)$, где $|n\rangle$ — число состояний; $g^{(2)}(\tau = 0) = 1$ для когерентного, например, одно квантового состояния. Таким образом определенная нормированная когерентная функция второго порядка не зависит от линейных потерь между источником и детектором. Существенно, чтобы временное разрешение используемых фотодетекторов (как правило, лавинно-пролетных фотодиодов) не сильно превышало время когерентности исследуемой излучающей системы. Измерения парных фотонных корреляций проводятся с использованием двулучевого интерферометра интенсивностей по известной классической схеме Брауна — Твисса [45].

В интерферометре HBT лавинные фотодетекторы размещаются симметрично относительно призмы, которая разделяет падающий световой поток от излучающего источника строго поровну. Сигналы фотоотклика поступают далее на электронный конвертор и затем, после время-амплитудного преобразования, на многоканальный анализатор. Корреляционные измерения интенсивности люминесценции выполняются для узкой спектральной области, в которой располагается линия излучения конденсата экситонных поляритонов. Измерения ведутся с помощью импульсных лазеров с высокой частотой следования одиночных импульсов, либо с использованием непрерывных (cw) одномодовых лазеров. В конечном итоге строится нормированная гистограмма парных фотонных корреляций в функции времени задержки τ между парами регистрируемых фотонов фотодетекторами.

Первые измерения парных фотонных корреляций, $g^{(2)}(\tau)$, вблизи порога конденсации экситонных поляритонов выполнены в работе [46] в режиме импульсного нерезонансного фотовозбуждения экситонных поляритонов в микрорезонаторе на основе GaAs (см. рис. 5.7). В окрестности порога отчетливо видна группировка фотонов (bunching), и коррелятор $g^{(2)}(\tau = 0) = 1{,}8$. Выше порога, с ростом накачки, коррелятор второго порядка монотонно уменьшается, что свидетельствует о возникновении когерентного состояния поляритонного конденсата. В данном слу-

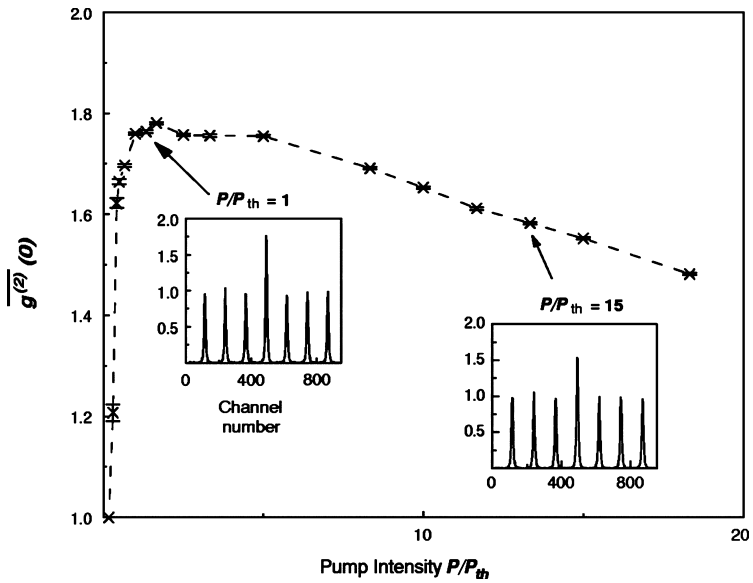

Рис. 5.7
Поведение коррелятора второго порядка, $g^{(2)}(\tau = 0)$ в функции мощности накачки, нормированной на ее величину, в окрестности порога конденсации экситонных поляритонов в микрорезонаторе. Из работы [46].

чае конденсат сильно обеднен и роль флуктуаций интенсивности значительна. Поэтому уменьшение коррелятора с ростом накачки происходит гораздо медленнее по сравнению с не обедненными бозе-конденсатами. Аналогичные измерения выполнены для экситон-поляритонных бозе-конденсатов в микрорезонаторе на основе CdTe в работах [47, 48].

В работах [14, 15] продемонстрировано, что группировка фотонов, судя по измерениям коррелятора $g^{(2)}(\tau = 0)$, а также время когерентности не зависят от материала микрорезонатора (GaAs либо CdTe), равно как от способа фотовозбуждения — резонансного (OPO) или нерезонасного. Однако характер поведения и сама величина корреляторов первого и второго порядков существенно зависят от величины флуктуаций квазичастиц и неравновесного состояния конденсата.

5.5. ЭКСИТОН-ПОЛЯРИТОННЫЙ КОНДЕНСАТ И СПИНОВЫЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ

Очень интересные особенности водородоподобных экситонов в двумерных III–V, II–VI полупроводниковых гетероструктурах проистекают от степеней свободы, связанных с экситонным спином. Известно, что в GaAs/AlGaAs квантовых ямах основное, оптически активное состояние экситона на тяжелых дырках двукратно вырождено по спину: проекции спина на направление перпендикулярное плоскости квантовой ямы составляют $S_z = \pm 1$. Этим проекциям спина отвечают противоположные направления циркулярной поляризации света — σ^+ и σ^- в плоскости квантовой ямы, соответствующие вращениям вектора поляризации электрического поля световой волны по и против часовой стрелки. Такая спиновая структура оптически активных («bright») экситонов на тяжелых дырках в GaAs/AlGaAs квантовых ямах является следствием спин-орбитального взаимодействия и проистекает от проекций спина электрона $\pm 1/2$ и проекций спина тяжелой дырки $\pm 3/2$ в самой верхней валентной зоне,отщепленной в силу размерного квантования, (см. например [49]). Спиновые степени свободы особенно существенны при рассмотрении межчастичных взаимодействий: из-за эффектов обмена межчастичные взаимодействия оказываются анизотропными. Действительно, экситоны с одинаковой ориентацией проекции спина должны сильно отталкиваться, тогда как частицы с противоположными ориентациями проекций спина должны скорее притягиваться, или, по меньшей мере, отталкиваться, но значительно слабее. В этой связи, очевидно, что бозе-конденсаты, содержащие спиновые степени свободы, ведут себя отлично от безспиновых бозе-конденсатов, в частности атомных бозе-конденсатов.

Вследствие квантовомеханических эффектов обменного межчастичного взаимодействия возникающее основное состояние бозе-коденсата со спиновыми степенями свободы оказывается наиболее устойчивым при одинаковом числе бозе-частиц, которые отличаются своими спиновыми проекциями, поскольку вклады обменных

взаимодействий складываются когерентно. В результате конденсированная экситонная фаза оказывается линейно поляризованной. Действительно, большая величина степени линейной поляризации люминесценции наблюдалась экспериментально в бозе-конденсатах экситонных поляритонов в микрорезонаторах [4], а также в бозе-конденсате диполярных, пространственно непрямых экситонов, накапливаемых в электростатических потенциальных ловушках [50]. Было также установлено, что в подавляющей части выполненных экспериментов плоскость линейной поляризации оказалась «привязанной» (эффект пиннинга) к кристаллографии структуры (как правило, вдоль направления [110] в плоскости (001) гетероструктуры), что обусловлено сильной анизотропией случайного потенциала, связанного с особенностями структуры и структурными несовершенствами. В совершенных структурах, где влияние случайного потенциала минимизировано, обнаружено, что направление линейной поляризации люминесценции конденсата возникает случайным образом, что является одним из проявлений спонтанного нарушения симметрии в условиях бозе-конденсации.

Исследования спинорных экситонных бозе-конденсатов в магнитном поле начаты сравнительно недавно. Интерес к этому направлению исследований стимулировала, в частности, теоретическая работа Ю. Рубо и соавторов [51]. В этой работе показано, что свойства спинорных, спин-поляризованных бозе-конденсатов в магнитном поле, перпендикулярном плоскости слоев, существенно отличаются от свойств безспиновых бозе-конденсатов. В спинорном конденсате, на примере бозе-конденсата экситонных поляритонов в микрорезонаторе, парамагнитное (зеемановское) расщепление спиновых компонент подавляется вплоть до некоторых критических величин магнитного поля, которое определяется разностью энергий взаимодействия между бозе-частицами с одинаковой и противоположной ориентацией спинов в конденсате. Такое подавление, или экранирование парамагнетизма в условиях бозе-конденсации в спинорных системах получило название спинового эффекта Мейснера. Сам же эффект можно

понять на чисто качественном уровне, а именно: в магнитных полях, меньших критического поля, зеемановское расщепление экситонов в конденсате в точности компенсируется поляритон-поляритонным взаимодействием в эллиптически поляризованном конденсате. Одновременно с подавлением парамагнетизма экситонного бозе-конденсата происходит разрушение линейного закона дисперсии возбуждений в конденсате и его сверхтекучести (экситонной сверхтекучести). Однако, в магнитных полях, превышающих величину критического магнитного поля, $B > B_C$, парамагнитные свойства бозе-кондесата восстанавливаются, и в спектрах снова должен обнаруживаться зеемановский дублет, $(\sigma^+ - \sigma^-)$,у которого расщепление оказывается пропорционально декременту магнитного поля $\Delta B = (B - B_C)$. В магнитных полях $B > B_C$ восстанавливается линейный закон дисперсии возбуждений, а также сверхтекучесть самого экситонного конденсата.

Экспериментальное наблюдение спинового эффекта Мейснера реализовано в работе В. Д. Кулаковского и соавторов на примере экситонных поляритонов в GaAs-гетероструктуре с квантовой ямой в микрорезонаторе [52]. В этой работе экситонные поляритоны возбуждались с помощью нерезонансной оптической накачки, а их бозе-конденсация устанавливалась по макроскопическому заполнению поляритонами нижайшего состояния вблизи порога. Полное подавление зеемановского расщепления наблюдалось в магнитном поле $H_C = 1{,}8$ Т (рис. 5.8). Однако времена жизни экситонных поляритонов в микрорезонаторе очень короткие (всего несколько псек). Поэтому бозе-конденсация экситонных поляритонов в микрорезонаторе происходит в сильно неравновесных условиях. По-видимому, из-за такой неравновесности поведение поляризация экситон-поляритонного конденсата в функции магнитного поля несколько отличается от теоретических предсказаний, которые сформулированы в работе [51].

К числу других интересных спин-зависимых явлений в экситон-поляритонных конденсатах следует отнести нелинейные явления поляризационной мультистабильности и спинового переключения, которые рассмотрены в

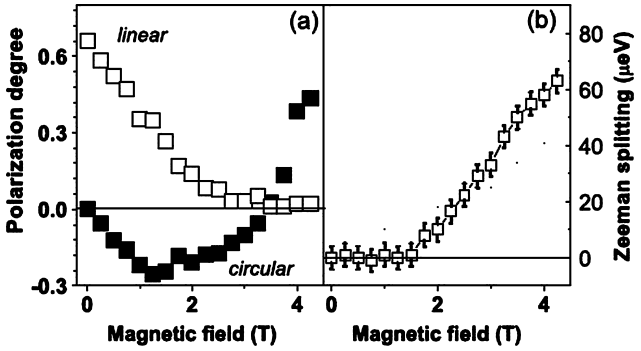

Рис. 5.8
Иллюстрация спинового эффекта Мейснера согласно экспериментальным исследованиям, выполненным в работе [52]:

a — поведение линейной и циркулярной поляризаций люминесценции экситон-поляритонного конденсата в функции магнитного поля (геометрия Фарадея); *b* — подавление парамагниного (зеемановского) расщепления вплоть до магнитного поля $H_C = 1{,}8$ Т.

теоретической работе [53] и обнаружены недавно экспериментально [54]. Наконец, остановимся еще на одном явлении, связанном со спином экситонных поляритонов, которое касается так называемых полувихрей, возникающих в спинорных бозе-конденсатах. Об этом явлении более логично рассказать в следующем разделе, который связан с квантовыми сингулярностями и вихревыми структурами в экситон-поляритонных бозе-конденсатах.

5.6. КВАНТОВЫЕ ВИХРИ И ПОЛУВИХРИ В ПОЛЯРИТОННОМ КОНДЕНСАТЕ

Одним из замечательных и ярких свойств БЭК является возникновение в конденсате фазовых сингулярностей, связанных с возбуждениями квантовых вихрей. В квантовых жидкостях вихрь переносит фазу циркуляции сверхпроводящих частиц, которая при обходе вокруг кора (сердцевины) вихря квантуется. По определению квантовые вихри характеризуются вращением фазы вокруг кора, которое кратно целому числу 2π, получившему название топологического заряда. Помимо этого, сверхпроводящая компонента исчезает непосредственно в коре

вихря, а сам вихрь проявляет себя на масштабе длины «залечивания» (healing length). По существу, квантовые вихри принципиально отличаются от обычных классических вихрей, у которых отсутствует квантование фазы и которые, например, легко наблюдать при стоке воды в обычной водопроводной раковине.

В случае атомных бозе-конденсатов блестящие эксперименты по наблюдению квантовой структуры вихрей были реализованы в условиях механических вращений конденсатов, как целого [55]. Для визуализации стационарно локализованного одиночного квантового вихря применяется двулучевая кросс-коррялиционная интерференционная техника с использованием ретрорефлектора в качестве одного из зеркал в двулучевом интерферометре. В картине интерференционного сложения амплитуд с помощью интерферометра Майкельсона (или Маха — Цендера) вихрь проявляется в виде характерной дислокационной «вилки», которая связана с изменением фазы при круговом обходе кора вихря («скачек» на одну интерференционную полосу соответствует изменению фазы на 2π). Рисунок 4.9 качественно иллюстрирует, как проявляется локализованный вихрь в картине ближнего поля, совмещенной с двулучевой интерференцией. Если из картины ближнего поля перейти в **k**-пространство, пользуясь соответствующими преобразованиями Фурье, то можно воспроизвести вращение фазы при круговом обходе кора вихря (показано на рис. 5.10).

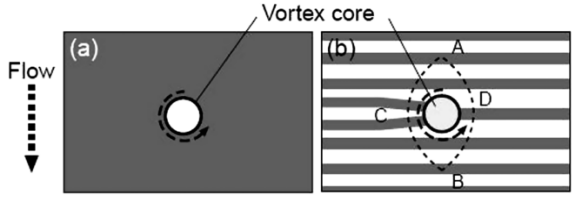

Рис. 5.9
Схематическая визуализации вихря с помощью двулучевого интерферометра Майкельсона:

вихрь в интерференционной картине проявляется в виде характерной дислокационной «вилки», которая связана с изменением фазы при круговом обходе кора вихря. Интерференционная методика позволяет безошибочно детектировать наличие вихревой структуры даже в условиях, когда сам кор вихря не разрешается.

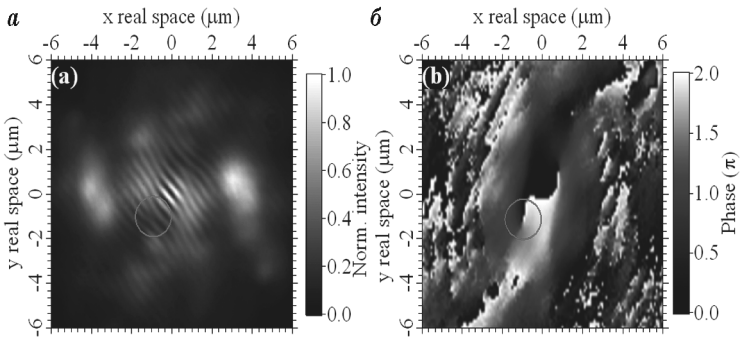

Рис. 5.10

а — интерференционная картина ближнего поля вблизи области образца (обведена кружком), где возникает «вилкообразная дислокация», соответствующая квантовому вихрю. Интерференционные полосы, пронизывающие картину ближнего поля, свидетельствуют о крупномасштабной когерентности, или крупномасштабном дальнем порядке; *б* — фурье-преобразованная картина ближнего поля вокруг кора вихря, которая демонстрирует вращение фазы вокруг кора на 2π. Из работы [56].

Первые экспериментальные наблюдения квантовых вихрей, локализованных на крупно-масштабных флуктуациях случайного потенциала, в экситон-поляритонном конденсате в условиях возбуждения стационарной некогерентной накачкой выполнены в работе [56] (рис. 5.10). В интерференционной картине с помощью двулучевого интерферометра Майкельсона вихрь проявляется, как уже разъяснялось выше, в виде характерной дислокационной «вилки», которая связана с изменением фазы при круговом обходе кора вихря. Изначально казалось, что для наблюдения квантовых вихрей в квантовой поляритонной жидкости необходимо, в прямой аналогии с атомными конденсатами, обеспечить механическое вращение поляритонной жидкости как целого для передачи системе углового момента. Действительно, такого рода эксперименты были выполнены недавнов работе [57], в которой авторы для возбуждения вихревой структуры использовали световой пучок, несущий угловой моментдолжной величины. Однакопервые наблюдения квантовых вихрей в поляритонном конденсате были реализованы без использования механического вращения поляритонного конденсата, как целого [56]. Дело в том, что в эксперименте приходится иметь дело с динамическими поляритонными конденсатами в присутствии беспорядка.

Действительно, в бозе-конденсатах экситонных поляритонов спонтанное рождение вихрей может обеспечить беспорядок (крупномасштабные флуктуации случайного потенциала), всегда присутствующий в реальных гетероструктурах в микрорезонаторах, а также неравновесная природа самого конденсата. В сильно упрощенном виде картина выглядит так, что поляритонная жидкость протекает по сложному, флуктуирующему потенциальному рельефу, и непосредственно сам сложный ландшафт предопределяет оптимальные места локализации поляритонных вихрей. Фотонная составляющая в конденсате позволяет самым прямым образом визуализировать вихревую структуру конденсата в картине ближнего поля, совмещенной с двулучевой интерференцией. Именно это явление и иллюстрирует рисунок 5.10.

Теперь остановимся еще на одном явлении, связанном со спином экситонных поляритонов. Как уже отмечалось выше, оптически активные экситонные поляритоны в микрорезонаторе на основе GaAs/AlGaAs гетероструктур с квантовыми ямами являются бозонами со спинами $+1$ и -1, отвечающими левой и правой циркулярной поляризации в плоскости движения. Конденсат с ненулевым угловым моментом является спинором, в нем могут возникать так называемые полувихри, когда вращение фазы и поляризации при обходе вокруг кора вихря составляет величину π вместо обычных 2π.

Сама идея спинорных конденсатов не нова и была впервые предложена в работе [58], а также [59], и рассматривалась достаточно давно применительно к сверхтекучему He^3 [60] и к высокотемпературным сверхпроводникам [61]. Сравнительно недавно Рубо высказал убедительные предположения [62], что экситонные поляритоны являются идеальной системой для экспериментальных наблюдений полувихрей.

Остановимся на физической картине возникновения полувихрей в поляритонном конденсате, имеющем спи-

норную природу. Параметр порядка поляритонного конденсата в базисе линейной поляризации можно записать следующим образом:

$$\varphi_{lin} = \sqrt{n e^{i\theta(r)}} \begin{pmatrix} \cos\eta(r) \\ \sin\eta(r) \end{pmatrix}, \qquad (5.14)$$

где $\eta(r)$ — фаза; $\theta(r)$ — угол, которые характеризуют пространственную ориентацию поляризации когерентной поляритонной жидкости. В этих терминах квантовые вихри описываются одновременным вращением фазы и угла поляризации:

$$\eta(r) + 2\pi k, \quad \theta(r) + 2\pi m,$$

где «винтовые» числа k и m принимают целые или полуцелые значения таким образом, чтобы их сумма всегда была целым числом. Таким образом, этими двумя «винтовыми числами» описываются четыре полувихря с числами $\pm 1/2$.

С целью лучшего феноменологического описания квантового полувихря, в сравнении с его целочисленными составляющими, удобно проанализировать циркулярно поляризованные компоненты параметра порядка, который можно представить в виде:

$$\varphi_{lin}(r) = \frac{\sqrt{n}}{2}\left[e^{i(\theta(r)-\eta(r))} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + e^{i(\theta(r)+\eta(r))} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \right]. \qquad (5.15)$$

Нетрудно увидеть, что когда $\eta(r)$ и $\theta(r)$ одновременно изменяются на π, то нулевое вращение происходит только для одной циркулярной поляризации, тогда как полный 2π поворот происходит для другой циркулярной поляризации. Таким образом, для визуализации полувихрей проще вести одновременное наблюдение для σ^+ и σ^--поляризаций. При таком способе наблюдений в случае квантового полувихря вилкообразная дислокационная картина будет наблюдаться в интерференционной картине только для одной из циркулярных поляризаций. Рисунок 5.11 иллюстрирует первые экспериментальные наблюдения полувихря в экситон-поляритонном бозе-конденсате в картине ближнего поля, совмещенной с картиной двулучевой интерференции [63]. Надежность наблюдения полувихря устанавливается с помощью циркулярных анализаторов. Наконец заметим, что в картине ближнего поля обычного лазера полувихри не возникают по принципиальным причинам.

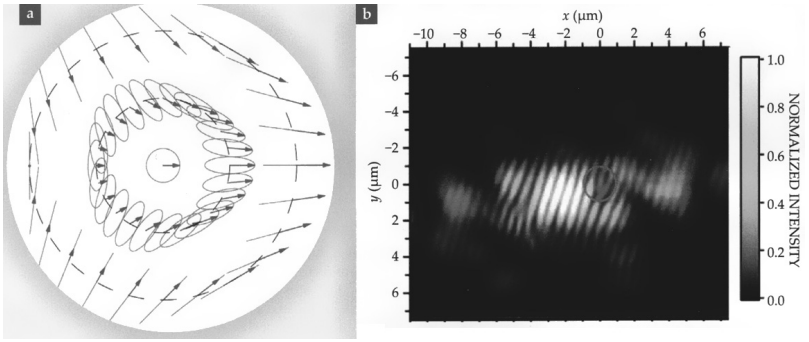

Рис. 5.11
Полувихри в бозе-конденсате экситонных поляритонов в микрорезонаторе:

a — при движении по контуру (синий пунктир) вокруг так называемого полувихря фаза волновой функции поляритона поворачивается на 180° (а не на 360°), это сопровождается вращением поляризации также на 180°. В схематическом представлении линиями и эллипсами изображена поляризация, а вектора изображают мгновенные величины поля (линии и вектора совпадают). Вдали от кора вихря поляризация является линейной, ближе к кору она становится эллиптической и, наконец, в самом центре (в коре) она является циркулярной (из статьи [64]); *b* — такой вихрь детектируется в картине двулучевой интерференции как «вилка» (очерчена кругом на рисунке), если при этом свет пропустить через циркулярно-поляризующий анализатор. Картина с «вилкой» исчезает, если ее наблюдать с помощью циркулярного анализатора с другим направлением вращения плоскости поляризации. Это является независимым доказательством полувихревого характера «вилки» в двулучевой картине интерференции, экспериментально исследованной в работе [63], см. также [64].

5.7. МАСШТАБЫ ЭНЕРГИИ, СВЯЗАННЫЕ С ЭКСИТОННЫМИ ПОЛЯРИТОНАМИ В МИКРОРЕЗОНАТОРАХ

Помимо критической температуры T_C, которая непосредственно связана с де-бройлевской длиной волны (см. формулу (5.10)), поляритонные конденсаты в микрорезонаторе и Бозе-Эйнштейновские конденсаты в других объектах характеризуются несколькими масштабами

энергии, удобными для описания их свойств. Один из таких масштабов связан со средней энергией взаимодействия отталкивания nU, где n — плотность бозе-частиц, U — характерная энергия взаимодействия в расчете на единицу плотности. Такое взаимодействие увеличивает среднюю энергию коллектива поляритонов и проявляется в сдвиге основного состояния поляритонного конденсата в сторону больших энергий (фиолетовый спектральный сдвиг). Система бозонов является слабо взаимодействующей, если $nU \ll k_B T$. Напротив, если $nU \geq k_B T$, то соответствующая система — сильно взаимодействующая. Заметим, что охлажденные атомы в оптических ловушках и экситонные поляритоны в микрорезонаторах являются примерами слабо взаимодействующих бозе-систем, тогда как, например, в жидких ^{4}He или ^{3}He атомы взаимодействуют сильно.

Другим естественным энергетическим масштабом является энергия связи фермионов в результирующем композитном бозоне $\hbar^2/\mu a^2$ (по сути, в рассматриваемом случае речь идет об энергии связи 2D водородоподобного экситона в квантовой яме, помещенной в микрорезонатор). Здесь μ — приведенная масса композитного бозона (экситона), a — его линейный размер (боровский радиус). Когда происходит конденсация поляритонов, то для коллектива экситонов выполняется условие $na^2 \ll 1$. В таких условиях экситоны практически не контактируют друг с другом. Это эквивалентно тому, что энергия связи композитных бозонов-экситонных поляритонов гораздо больше $k_B T$, так что они во всех отношениях являются «хорошими» бозе-квазичастицами. Такая же ситуация реализуется и в атомных бозе-конденсатах, включая конденсат охлажденных атомов He в магнито-оптических ловушках. В другом предельном случае, когда $na^2 \geq 1$, в достаточно плотной и высокотемпературной области экситонной системы может происходить переход Мотта с образованием слабо коррелированной (классической) фермиевской плазмы. При достаточно низких температурах в такой плазме, в принципе, может происходить переход в слабо коррелированное состояние фермионов типа БКШ (Бардин — Купер — Шриффер) с образованием куперовских пар вследствие электрон-дырочного взаимодействия. Такое поведение описывает куперовские пары в сверхпроводнике и может произойти с парами фермиевских атомов, накапливаемых в оптических ловушках.

Перечисленные энергетические масштабы существенны, прежде всего, для атомных Бозе-Эйнштейновски конденсатов. Однако для экситонных поляритонов в микрорезонаторах есть еще два других существенных энергетических параметра. Один из них связан с расщеплением Раби между верхней и нижней поляритонными ветвями. Если расщепление Раби меньше $k_B T$, тогда тепловые возбуждения разрушают когерентную суперпозицию экситонов и фотонов в поляритоне, или, на другом языке, разрушают жесткую фазовую связь между верхней и нижней поляритонными ветвями. Если же поддерживать температуру достаточно низкой, а плотность поляритонов увеличивать, так что обеспечивается режим $\hbar\Omega_R \gg k_B T$, то межчастичное расстояние в системе слабо взаимодействующих экситонных поляритонов может оказаться много меньше де-бройлевской длины волны, которая определяет масштабы пространственной локализации поляритонов. В таких условиях система поляритонов оказывается в режиме достаточно слабого (в смысле применимости приближения среднего поля), но крупномасштабного взаимодействия. Это может происходить при увеличении плотности поляритонов в области, когда эта плотность еще остается ниже критической для перехода Мотта, т. е. когда $na^2 \ll 1$.

Наконец, остановимся еще на одном энергетическом масштабе, который определяет конечную спектральную ширину экситонных поляритонов из-за их конечного времени их жизни в квантовом состоянии (это масштаб можно оценить из соотношения неопределенности Гайзенберга $\Delta E \cong \hbar/\Delta t$, где Δt — конечное время жизни в квантовом состоянии). В микрорезонаторах с добротностями $Q \cong 10^4$ уширение резонаторной моды, связанное с конечным временем жизни в квантовом состоянии, оказывается много меньшее величины расщепления Раби. Режим сильной свето-экситонной связи является главной особенностью

экситон-поляритонной моды, отличающей ее от резонаторной моды в обычном лазере. Тем не менее, экситонные поляритоны имеют конечное время жизни в микрорезонаторе, и, следовательно, сам ансамбль поляритонов испытывает непрерывные потери и связанные с этими потерями шумы (в прямом соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой). Поэтому из-за шумов конденсация экситонных поляритонов не может происходить при сколь угодно малых поляритонных плотностях. Следует также подчеркнуть, что неизбежные потери в поляритонном конденсате могут сильно повлиять на его длинноволновое, низкочастотное коллективное поведение. Именно в этом видится главное отличие между бозе-конденсатом экситонных поляритонов и сверхтекучими квантовыми жидкостями, такими как ^{4}He и ^{3}He.

5.8. ОТЛИЧИЯ МЕЖДУ БОЗЕ-КОНДЕНСАТОМ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ И ОБЫЧНЫМ ЛАЗЕРОМ

Поляритонный конденсат, подобно обычному, например полупроводниковому лазеру, является открытой диссипативной системой: нерезонансная и непрерывная накачка создает резервуар неравновесных электронно-дырочных возбуждений, которые в свою очередь поддерживают когерентное световое поле в микрорезонаторе. Итак, в этих системах есть некогерентная накачка для создания резервуара почти свободных электронов и дырок, и в каждом случае на выходе микрорезонатора возникает направленный когерентный свет. Возникает естественный вопрос: в чем же, собственно, состоит отличие между экситон-поляритонным бозе-конденсатом и обычным лазером? На чисто качественном уровне различие определяется тем, в какой мере электронные (экситонные) состояния участвуют в формировании когерентности. В лазере частота когерентного света определяется исключительно резонатором, т. е. фиксируется его длиной и показателем преломления. Роль электронных возбуждений сводится к заселению и опустошению фотонной

моды. Следовательно, для генерации когерентного света в лазере населенность электронных возбуждений должна быть инвертирована так, чтобы стимулированная эмиссия, обеспечивающая генерацию жестко связанных по фазе фотонов, доминировала над спонтанной эмиссией, рождающей фотоны с хаотическими фазами. В случае поляритонного конденсата фазы фотонов и экситонов жестко связаныуже изначально в самом одночастичном поляритоне. В свою очередь, поляритоны жестко сфазированы между собой непосредственно в самом конденсате. Поэтому в рассматриваемом случае поляритонного конденсата осциллирующее световое поле принимает энергию и фазу экситонного поляритона. В этом случае нет необходимости в инверсии, а когерентные поля могут поддерживаться квазиравновесием с надконденсатной частью поляритонов. В таких условиях пороговая величина электронно-дырочной плотности для создания стимулированного излучения оказывается существенно меньше, чем это требуется для обычного лазера в такой же полупроводниковой среде. Заметим, что термин «поляритонный лазер» часто используют в случае когерентного излучения поляритонным конденсатом (бозе-конденсатом), который не находится в полном равновесии с надконденсатной частью поляритонов.

В недавно выполненных экспериментах с экситонными поляритонами в микрорезонаторе с достаточной степенью надежности установлены два различных порога возникновения когерентного излучения [65]: один для поляритонной бозе-конденсации и другой для стандартного лазера. Результаты одного из такого рода экспериментов иллюстрирует рисунок 5.12. На нем видно, что верхняя и нижняя поляритонные энергии уменьшаются по мере того, как перестраивается экситонная энергия с помощью механического давления (деформации сжатия с помощью точечного плунжера), проходя при этом через фотонный резонанс в микрорезонаторе. Деформация сдвигает экситонные состояния, тогда как положения фотонных мод из-за размерного квантования в микрорезонаторе остаются практически не возмущенными и фиксированными.

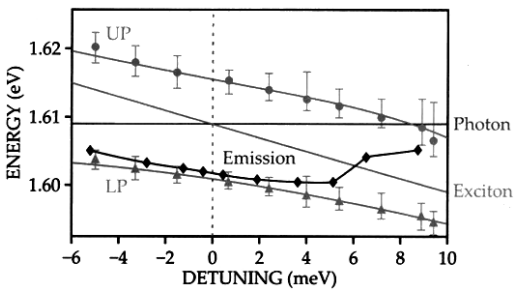

Рис. 5.12 Иллюстрация перехода между поляритонным бозе-конденсатом и обычным лазерным состоянием [65], [64]

Видно, что энергия излучения микрорезонатора вблизи порога когерентного поляритонного состояния вначале уменьшается так же, как и энергия экситонного состояния. Это указывает на то, что при такой перестройке система продолжает оставаться конденсатом и при этом электронные состояния среды дают определяющий вклад в когерентность системы. При больших спектральных перестройках (больших деформациях сжатия) связь между фотонами и экситонами ослабевает. В таких условиях возможен обычный лазерный эффект, и, как результат этого, когерентное излучение скачком сдвигается в сторону резонаторной фотонной моды. По вертикали энергия в эВ, по горизонтали перестройка спектра в мэВ.

В этом эксперименте с помощью деформации сжатия, которая осуществляется с помощью точечного плунжера, обеспечивающего так называемый точечный контакт Герца, плавно перестраивается энергия экситона квантовой ямы относительно фотонной моды микрорезонатора, с которой взаимодействует экситонное состояние. Результирующий деформационный сдвиг энергии поляритонного бозе-конденсата происходит в том же направлении и на таких же масштабах, на которых сдвигается энергия собственно экситонного состояния. Это непосредственно демонстрирует, что экситонная компонента поляризуемости сильно вовлечена в формирование когерентности конденсата. В противоположность этому в обычном лазерном состоянии когерентное излучение происходит на частоте фотонной моды, которая не испытывает заметного сдвига под действием деформации (рис. 5.12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования экситонных поляритонов в микрорезонаторах и их бозе-конденсации в настоящее время переживают свой ренессанс и пребывают в самом пике активности. К числу явлений, привлекающих наибольший интерес, относится сверхтекучесть экситон-поляритонной жидкости. Явление сверхтекучести, как известно, предполагает существование линейного закона дисперсии коллективной звуковой моды, так называемой Боголюбовской моды. Согласно феноменологическому критерию Ландау в этом случае критическая скорость оказывается конечной: $v_c = \min[\mathrm{e}(p)/p] \neq 0$. Недавно в экспериментах стенфордовской группы установлено [36] , что вследствие поляритон-поляритонного взаимодействия с ростом плотности спектр возбуждений экситонных поляритонов перенормируется и становится линейным в области волновых векторов вплоть до нескольких обратных микрон. На существование линейного закона дисперсии взаимодействующих поляритонов в условиях резонансного фотовозбуждения ранее указывали расчеты авторов работы [35]. Первые эксперименты с экситон-поляритонными пакетами [66, 67], распространяющимися со скоростью $v < v_c$ ($v_c \cong 10^6$ см/с в случае экситонных поляритонов в GaAs/AlGaAs микрорезонаторах), продемонстрировали бездиссипативное течение поляритонной жидкости через искусственно приготовленную преграду (мелкий дефект) размером несколько мкм. В тоже время для экситон-поляритонных пакетов, движущихся через ту же преграду, но со скоростью $v > v_c$ наблюдался аналог эффекта Черенкова — появление фронтов ударных, «сверхзвуковых волн», рассеянных тем же дефектом. Численное моделирование этих экспериментов с использованием уравнения Гросса — Питаевского продемонстрировало хорошее согласие с наблюдениями [66, 67]. Несомненно эксперименты в этом направлении будут продолжаться наряду с изучением явлений, непосредственно связанных с сильной неравновесностью экситон-поляритонных бозе-конденсатов, таких как нелинейные возбуждения в ква-

зиодномерных конденсатах [68], или возбуждение «черных дыр» в спинорных конденсатах [69].

С чисто экспериментальной точки зрения гораздо проще исследовать стационарное состояние экситон-поляритонного конденсата, по сравнению с исследованием его пространственно-временной эволюции и динамики. Тем не менее, в последние годы появилось значительное число публикаций, связанных с изучением бездиссипативного, незатухающего транспорта конденсата экситонных поляритонов комбинированными средствами пространственной и время-разрешенной спектроскопии. Быстрый прогресс в совершенствовании технологических методов роста высококачественных полупроводниковых структур с микрорезонаторами высокой добротности, наряду с развитием самой экспериментальной техники измерений, позволяют надеяться на обнаружение в обозримом будущем спиновой поляритонной сверхтекучести наряду с другими эффектами, связанными со спинорной природой экситонного поляритона, которые в данный момент даже трудно предугадать.

Создание новых структур высокого качества, в которых времена жизни поляритонов составляют несколько десятков пикосекунд, позволяют детально исследовать эффекты локализации — слабой (андерсоновского типа) и сильной локализации на флуктуациях хаотического, крупномасштабного потенциала. Другое интересное направление исследований связано с периодически модулированными структурами, в которых пространственная модуляция реализуется с помощью акустических волн (деформационных и поляризационных). В таких структурах можно ожидать совершенно новый класс явлений, например таких, как высокочастотные блоховские осцилляции, а также, в условиях слабой связи между конденсатами, — оптического аналога джозефсоновские осцилляций.

В экспериментах с экситонными поляритонами в микрорезонаторах пока в основном используется оптический способ возбуждения. Однако уже сейчас виден заметный прогресс в области, связанной с электрической инжекцией экситон-поляритонных возбуждений в полупроводниковых микрорезонаторах [70–72]. Электрическая инжекция открывает целую область возможных практических приложений, таких как низкопороговые когерентные световые источники, оптические транзисторы, в которых один световой луч модулирует другой, а также излучатели с перепутанными парами фотонов. Перечисленные области исследований, несомненно, найдут свои приложения в информационных технологиях.

Пока в качестве объектов экситонной поляритоники в микрорезонаторах в основном используются полупроводники (III–V , II–VI гетероструктуры). Однако большой потенциал возможностей содержат органические материалы. В органических кристаллах дипольно-разрешенные экситоны имеют малый радиус (так называемые френкелевские экситоны) и обладают большими силами осцилляторов, на много порядков превосходящими силы осцилляторов водородоподобных экситонов в полупроводниках. Поэтому в органических системах в принципе легче обеспечить сильную экситон-фотонную связь, а также в таких структурах можно реализовать более широкий динамичский диапазон экситон-поляритонных плотностей, по сравнению с полупроводниковыми системами.

Нет причин сомневаться, что данная область физики конденсированных сред еще долго будет радовать своими, подчас не предсказуемыми, сюрпризами. Можно с большой степенью уверенности также предполагать, что в ближайшее время будет открыта следующая страница, связанная с плазмонными поляритонами в микрорезонаторах и их многочисленными приложениями в микроволновой области спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Legget*, *A. J.* Quantum Liquids: Bose-Condensation and Cooper Pairing in Condensed Matter Systems. — Oxford ; NewYork : U. Press, 2006.
2. *Griffin*, *A.* Excitations in a Bose-Condensed Liquid. — Cambridge : U. Press, 1993.
3. *Pitaevskii*, *L.* Bose-Einstein Condensation / L. Pitaevskii, S. Stringari. — USA, Oxford : U. Press, 2003.

4. *Kasprzak*, *J*. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons / J. Kasprzak et al. // Nature. — Vol. 443. — P. 409.
5. *Пекар*, *С. И*. Теория электромагнитных волн в кристалле, в котором возникают экситоны // ЖЭТФ. — 1957. — № 33. — С. 1022.
6. Пекар, С. И. Дисперсия света в области экситонного поглощения в кристаллах // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 34. — Вып. 5. — С. 1176–1188.
7. *Hopfield*, *J. J*. Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals // Phys. Rev. — 1958. — Vol. 112. — P. 1555.
8. *Weisbuch*, *C*. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity / C. Weisbuch et al. // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 69. — P. 3314.
9. *Rabi*, *I. I*. Space quantization in a gyrating magnetic field // Phys. Rep. — 1937. — Vol. 51. — P. 652.
10. *Skolnick*, *M. S*. Exciton polaritons at semiconductors microcavities / M. S. Skolnick et al. // Proceedings of 24th Intern. Conf. on Phys. Semic. — Jerusalem, 1998. — P. 25
11. *Stevenson*, *R. M*. Continuous Wave Observation of Massive Polariton Redistribution by Stimulated Scattering in Semiconductor Microcavities / R. M. Stevenson, V. N. Astratov, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, M. Emam-Ismail, A. I. Tartakovskii, P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, J. S. Roberts // Phys. Rev. Lett. —2000. — Vol. 85. — P. 3680.
12. *Baumberg*, *J. J*. Parametric oscillation in a vertical microcavity: A polariton condensate or micro-optical parametric oscillation / J. J. Baumberg, P. G. Savvidis, R. M. Stevenson, A. I. Tartakovskii, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — P. R16247.
13. *Houdre*, *R*. Nonlinear Emission of Semiconductor Microcavities in the Strong Coupling Regime / R. Houdre, C. Weisbuch, R. P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85. — P. 2793.
14. *Tartakovskii*, A. I. Polariton parametric scattering processes in semiconductor microcavities observed in continuous wave experiments / A. I. Tartakovskii, D. N. Krizhanovskii, D. A. Kurysh, V. D. Kulakovskii, M. S. Skolnick, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 081308.
15. *Krizhanovskii*, *D. N*. Threshold power and internal loss in the stimulated scattering of microcavity polaritons / D. N. Krizhanovskii, A. I. Tartakovskii, V. D. Kulakovskii, M. S. Skolnick, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66. — P. 165329.
16. *Butte*, *R*. Dependence of stimulated scattering in semiconductor microcavities on pump power, angle, and energy / R. Butte, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, D. Bajoni, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — P. 115325 (2003)

17. *Gippius*, *N. A*. Nonlinear dynamics of polariton scattering in semiconductor microcavity: Bistability vs timulated scattering / N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, V. D. Kulakovskii, D. N. Krizhanovskii, A. I. Tartakovskii // EPL (EurophysicsLetters). — 2004. — Vol. 67. — P. 997.
18. *Baas*, *A*. Quantum Degeneracy of Microcavity Polaritons / A. Baas, J. Ph. Karr, M. Romanelli, A. Bramati, E. Giacobino // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 176401.
19. *Sanvitto*, *D*. Spatial structure and stability of the macroscopically occupied polariton state in the microcavity optical parametric oscillator / D. Sanvitto, D. N. Krizhanovskii, D. M. Whittaker, S. Ceccarelli, M. S. Skolnick, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 241308.
20. *Krizhanovskii*, *D. N*. Dominant Effect of Polariton-Polariton Interactions on the Coherence of the Microcavity Optical Parametric Oscillator / D. N. Krizhanovskii, D. Sanvitto, A. P. D. Love, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, J. S. Roberts // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 97. — P. 097402.
21. *Krizhanovskii*, *D. N*. Self-organization of multiple polariton-polariton scattering in semiconductor microcavities / D. N. Krizhanovskii, S. S. Gavrilov, A. P. D. Love, D. Sanvitto, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, V. D. Kulakovskii, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 115336.
22. *Ballarini*, *D*. Observation of Long-Lived Polariton States in Semiconductor Microcavities across the Parametric Threshold / D. Ballarini, D. Sanvitto, A. Amo, L. Vica, M. Wouters, I. Carusotto, A. Lemaitre, J. Bloch // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 056402.
23. *Savvidis*, *P. G*. Asymmetric angular emission in semiconductor microcavities / P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, R. M. Stevenson, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — P. R13278.
24. *Huang*, *R*. Experimental evidence of stimulated scattering of excitons into microcavity polaritons / R. Huang, F. Tassone, Y. Yamamoto // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61. — P. R7854.
25. *Dasbach*, *G*. Coherent and incoherent polaritonic gain in a planar semiconductor microcavity / G. Dasbach, T. Baars, M. Bayer, A. Larionov, A. Forchel // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — P. 13076.
26. *Erland*, *J*. Seeding of Polariton Stimulation in a Homogeneously Broadened Microcavity / J. Erland, V. Mizeikis, W. Langbein, J. Jensen, N. Mortensen, J. Hvam // Physica Status Solidi (b). — 2000. — Vol. 221. — P. 115.
27. *Messin*, *G*. Parametric Polariton Amplification in Semiconductor Microcavities / G. Messin, J. P. Karr, A. Baas, G. Khitrova, R. Houdre, R. P. Stanley, U. Oesterle, E. Giacobino // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 127403.

28. *Saba, M.* Ultrafast polariton parametric amplification in semiconductor microcavities / M. Saba, C. Ciuti, J. Bloch, V. Thierry-Mieg, R. Andre, L. S. Dang, S. Kundermann, A. Mura, G. Bongiovanni, J. L. Staehli, B. Deveaud // Nature. — 2001. — Vol. 414. — P. 731.
29. *Savvidis, P. G.* Off-branch polaritons and multiple scattering in semiconductor microcavities / P. G. Savvidis, C. Ciuti, J. J. Baumberg, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, J. S. Roberts // Phys. Rev. B. — Vol. 64. — P. 075311.
30. *Huynh, A.* Polariton Parametric Amplifier Pump Dynamics in the Coherent Regime / A. Huynh, J. Tignon, O. Larsson, P. Roussignol, C. Delalande, R. Andre, R. Romestain, L. S. Dang // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90. — P. 106401.
31. *Diederichs, C.* Parametric oscillation in vertical triple microcavities / C. Diederichs, J. Tignon, G. Dasbach, C. Ciuti, A. Lamaitre, J. Bloch, P. Roussignol, C. Delalande // Nature. — 2006. — Vol. 440. — P. 904.
32. *Demenev, A. A.* Kinetics of Stimulated Polariton Scattering in Planar Microcavities: Evidence for a Dynamically Self-Organized Optical Parametric Oscillator / A. A. Demenev, A. A. Schekin, A. V. Larionov et al. // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 136401.
33. *Sarkar, D.* Polarization Bistability and Resultant Spin Rings in Semiconductor Microcavities / D. Sarkar, S. S. Gavrilov, M. Sich et al. // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105. — P. 216402.
34. *Гаврилов, С. С.* Поляризационная неустойчивость в поляритонной системе в полупроводниковых микрорезонаторах / С. С. Гаврилов, А. С. Бричкин, А. А. Дородный [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — № 92. — С. 194.
35. *Carusotto, I.* Probing Microcavity Polariton Superfluidity through Resonant Rayleigh Scattering / I. Carusotto, C. Ciuti // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 166401.
36. *Ustunomiya, S.* Observation of Bogoliubov excitations in exciton-polariton condensates / S. Ustunomiya et al. // Nat. Phys. — 2008. — Vol. 4. — P. 700.
37. *Demenev, A. A.* Stimulated parametric polariton-polariton scattering in GaAs microcavities with a shallow polariton band under resonant excitation of exciton mode / A. A. Demenev, S. S. Gavrilov, V. D. Kulakovskii // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 085305.
38. *Balili, R.* Bose-Einstein Condensation of Microcavity Polaritons in a Trap / R. Balili et al. // Science. — 2007. — Vol. 316. — P. 1007.
39. *Love, A. P. D.* Intrinsic Decoherence Mechanisms in the Microcavity Polariton Condensate / A. P. D. Love et al. // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 067404.

40. *Penrose, O.* Bose-Einstein Condensation and Liquid Helium / O. Penrose, L. Onsager // Phys. Rev. — 1956. — Vol. 104. — P. 576.
41. *Беляев, С. Т.* Применение методов квантовой теории поля к системе бозе-частиц // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 34. — С. 417.
42. *Yang, C. N.* Concept of Off-Diagonal Long-Range Order and the Quantum Phases of Liquid He and of Superconductors // Rev. Mod. Phys. — 1962. — Vol. 34. — P. 694.
43. *Glauber, R. J.* The Quantum Theory of Optical Coherence // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 130. — P. 2529.
44. *Richard, M. J.* Spontaneous Coherent Phase Transition of Polaritons in CdTe Microcavities / M. J. Richard, J. Kasprzak, R. Romestain, A. Andre, L. S. Dang // Phys. Rev. Let. — 2005. — Vol. 94. — P. 187401.
45. *Brown, R. H.* The Question of Correlation between Photons in Coherent Light Rays / R. H. Brown, R. Q. Twiss // Nature (London). — 1956. — Vol. 178. — P. 1046.
46. *Deng, Y. G.* Condensation of Semiconductor Microcavity Exciton Polaritons / Y. G. Deng et al. // Science. — 2002. — Vol. 298. — P. 199.
47. *Kasprzak, J.* Second-Order Time Correlations within a Polariton Bose-Einstein Condensate in a CdTe Microcavity / J. Kasprzak et al. // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100. — P. 067402.
48. *Kasprzak, J.* Build up and pinning of linear polarization in the Bose condensates of exciton polaritons / J. Kasprzak et al. // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 75. — P. 045336.
49. *Ivchenko, E. L.* Superlattices and Other Heterostructures — Symmetry and Optical Phenomena / E. L. Ivchenko, G. E. Pikus. — Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 1995. — (Springer Series in Solid-State Sciences 110).
50. *Gorbunov, A. V.* Linear Polarization of Luminescence in Bose–Einstein Condensation of Indirect Excitons and Spontaneous Symmetry Breaking / A. V. Gorbunov, V. B. Timofeev // JETP Lett. — 2008. — Vol. 87. — P. 698.
51. *Rubo, Y. G.* Suppression of superfluidity of exciton-polaritons by magnetic field / Y. G. Rubo, A. V. Kavokin, I. A. Shelykh // Phys. Lett. A. — 2006. — Vol. 358. — P. 227.
52. *Larionov, A. V.* Polarized Nonequilibrium Bose-Einstein Condensates of Spinor Exciton Polaritons in a Magnetic Field / A. V. Larionov, V. D. Kulakovskii, S. Hofling, C. Schneider, L. Worschech, A. Forchel // Phys. Rev. Lett. — 2010. Vol. 105. — P. 256401.
53. *Gippius, N. A.* Polarization Multistability of Cavity Polaritons / N. A. Gippius, I. A. Shelykh, D. D. Solnyshkov, S. S. Gavrilov, Y. G. Rubo, A. V. Kavokin, S. G. Tikhodeev, G. Malpuech // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 98. — P. 236401.
54. *Paraïso, T. K.* Multistability of a coherent spin ensemble in a semiconductor microcavity / T. K. Paraïso, M. Wouters, Y. Léger,

F. Morier-Genoud, B. Deveaud-Plédran // Nature Materials. — 2010. — Vol. 9. — P. 655.
55. *Abo-Shaeer, J. R.* Observation of Vortex Lattices in Bose-Einstein Condensates / J. R. Abo-Shaeer, C. Raman, J. M. Vogels et al. // Science. — 2001. — Vol. 292. — P. 476.
56. *Lagoudakis, K. G.* Quantized vortices in an exciton-polariton condensate / K. G. Lagoudakis et al. // Nature Physics. — 2008. — Vol. 4. — P. 706.
57. *Sanvitto, D.* Persistent currents and quantized vortices in a polariton superfluid / D. Sanvitto, F. M. Marchetti et al. // Nature Phys. — 2010. — Vol. 6. — P. 527.
58. *Volovik, G. E.* Line and point singularities in superfluid He^3 / G. E. Volovik, V. P. Mineev // JETP Lett. — 1976. — Vol. 24. — P. 561–563.
59. *Cross, M. C.* Textural singularities of superfluid A phase of He^3 / M. C. Cross, W. F. Brinkmann // J. Low Temp. Phys. — 1977. — Vol. 5. — P. 683.
60. *Salomaa, M. M.* Quantized vortices in superfluid He^3 / M. M. Salomaa, G. E. Volovik // Rev. Mod. Phys. — 1987. — Vol. 59. — P. 533.
61. *Kirtley, J. R.* Direct Imaging of Integer and Half-Integer Josephson Vortices in High-T_c Grain Boundaries / J. R. Kirtley et al. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 76. — P. 1336.
62. *Rubo, Y. G.* Half Vortices in Exciton Polariton Condensates // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 106401.
63. *Lagoudakis, K. G.* Obsevation of half-quantized vortices in an exciton-polariton condensate / K. G. Lagoudakis et al. // Science. — 2009. — Vol. 326. — P. 974.
64. *Snoke, D.* On Bose-condensation of exciton polaritons / D. Snoke, P. Littlwood // Physics Today. — 2010. — P. 42.
65. *Balili, R.* Role of the stress trap in the polariton quasiequilibrium condensation in GaAs microcavities / R. Balili et al. // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 075319.
66. *Amo, A.* Collective fluid dynamics of a polariton condensate in a semiconductor microcavity / A. Amo, D. Sanvitto, F. P. Laussy et al. // Nature. — 2009. Vol. 457. — P. 291.
67. *Amo, A.* Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavity / A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon et al. // Nature Phys. — 2009. — Vol. 5. — P. 805.
68. *Cuevas, J.* Nonlinear Excitations, Stability Inversions and Dissipative Dynamics in Quasi-one-dimensional Polariton Condensates / J. Cuevas, A. S. Rodrigues, R. Carretero-Gonzalez et al. // arXiv:1102.2209v1. — 2011.
69. *Solnyshkov, D. D.* Black holes and warmholes in spinor polariton condensate / H. Flayac, and G. Malpuech, arXiv:1104.3013v1 (2011).
70. *Bajoni, D.* Polariton light-emitting diode in a GaAs-based microcavity / D. Bajoni, E. Semenova, A. Lemaэtre, S. Bouchoule, E. Wertz, P. Senellart, J. Bloch // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 113303.
71. *Khalifa, A. A.* Electroluminescence emission from polariton states in GaAs-based semiconductor microcavities / A. A. Khalifa, A. P. D. Love, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, J. S. Roberts // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92. — P. 061107.
72. *Tsintzos, S. I.* A GaAs light- emitting diode operating near room temperature / S. I. Tsintoz, N. T. Pelekanos, G. Konstantinidis, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis // Nature. — 2008. — Vol. 453. — P. 372.
73. *Толпыго, К. Б.* Физические свойства решетки типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов // ЖЭТФ. — 1950. — № 20. — С. 497.
74. *Huang, K.* On the Interaction between the Radiation Field and Ionic Crystals // Proc. Royal Soc. London A. — 1951. — Vol. 206. — P. 352.
75. *Born, M.* Dynamical Theory of Crystal Lattice / M. Born, K. Huang. — Oxford : Clarendon Press, 1954.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Займан, Дж.* Принципы теории твердого тела. Изд. 2. — М. : Мир, 1974.
2. *Kittel, C.* Introduction to Solid State Physics. 7th Edn. — N. Y. : Wiley, 1995.
3. *Ансельм, А. И.* Введение в теорию полупроводников. Изд. 2. — М. : Наука, 1978.
4. *Бонч-Бруевич, В. Л.* Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. — М. : Наука ; Физ.мат.лит., 1990.
5. *Питер, Ю.* Основы физики полупроводников / Ю. Питер, М. Кардона. — М. : Физ. мат. лит., 2002.
6. *Seeger, K.* Semiconductor Physics. 5th Edn. — Berlin ; Heidelberg : Springer, 1991. — V. 40. — (Solid-State Sci.).
7. *Шкловский, Б. И.* Электронная теория легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. — М. : Наука, 1979.
8. *Маделунг, О.* Физика полупроводниковых соединений III–V групп. — М. : Миг, 1967.
9. *Цидильковский, И. М.* Электроны и дырки в полупроводниках. — М. : Наука, 1978.
10. *Нокс, Р.* Симметрия в твердом теле / Р. Нокс, А. Голд. — М. : Наука, 1970.
11. *Бир, Г. А.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г. А. Бир, Г. Е. Пикус. — М. : Наука, 1972.
12. *Борн, М.* Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Хуан Кунь. — М. : ИЛ, 1958.
13. *Нокс, Р.* Теория экситонов. — М. : Мир, 1966.
14. *Агранович, В. М.* Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов / В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. — М. : Наука, 1965.
15. *Агранович, В. М.* Теория экситонов. — М. : Наука, 1968.
16. *Давыдов, А. С.* Теория молекулярных экситонов. — М. : Наука, 1968.
17. Экситоны / под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стерджа. — М. : Наука, 1985.

18. *Бассани, Ф.* Электронные состояния и оптичесике переходы в твердых телах / Ф. Бассани, П. Дж. Паравичини. — М. : Наука, 1982.
19. *Cohen, M. L.* Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. 2th Edn. / M. L. Cohen, J. Chelikowsky. — Berlin ; Heidelberg : Springer, 1989. — Vol. 75. — (Sol.State Sci.).
20. *Greenaway, D. L.* Optical Properties and Band Structure of Semiconductors / D. L. Greenaway, G. Harbeke. — N. Y. : Pergamon, 1968.
21. *Кардона, М.* Модуляционная спектроскопия. — М. : Мир, 1972.
22. *Ivchenko, E. L.* Superlattices and Other Heterostructures : Symmetry and Optical Phenomena / E. L. Ivchenko, G. E. Pikus. — Berlin ; Heidelberg ; New York ; London ; Paris ; Tokyo ; Hong Kong ; Barselona ; Budapest : Springer, 1995. — (Springer Series in Solid- State Sciences).
23. Электронно-дырочные капли в полупроводниках / под ред. К. Д. Джеффриса, Л. В. Келдыша. — М. : Наука, 1988.
24. *Kukushkin, I. V.* Magnetooptics of Strongly Correlated 2D-Electrons in Heterostructures / I. V. Kukushkin, V. B. Timofeev // Advances in Physics. — 1996. — Vol. 45. — № 3. — P. 147–242.
25. Exciton Polaritons in Microcavities: New Frontiers / edited by D. Sanvitto, V. B. Timofeev. — Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2012. — Vol. 172. — (Springer Series in Solid State Science).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Глава 1. Адиабатическое приближение 10
Литература 17

Глава 2. Одноэлектронное приближение. Метод Хартри — Фока 18
Литература 25

Глава 3. Основные результаты зонной теории 26

Глава 4. (k·p)-Метод расчета зонных структур и эффективных масс вблизи экстремумов зон 31

Глава 5. Структура энергетических зон некоторых полупроводников 36

Глава 6. Осцилляторная модель диэлектрической функции среды. Модель Лоренца 40
6.1. Механическая модель 40
6.2. Диэлектрическая функция 42

Глава 7. Фононные спектры поглощения 49
7.1. Фононы в представлении простых гармонических осцилляторов. Решеточное поглощение и отражение 49
7.2. Поглощение и отражение света с участием фононов 53
7.3. Многофононное поглощение 57
Литература 61

Глава 8. Фононные поляритоны 63
Литература 68

Глава 9. Межзонные переходы и спектроскопические свойства 69
9.1. Общий теоретический подход к анализу межзонных оптических переходов 69
9.2. Связь феноменологических оптических констант с матричными элементами оптических переходов 77

Глава 10. Квантовое рассмотрение межзонных переходов и оптических свойств 81

Глава 11. Дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига 84
Литература 93

Глава 12. Правила сумм в линейном приближении 95
Литература 97

Глава 13. Сингулярности Ван Хова и аналитическое поведение оптических констант 98
13.1. Экспериментальные результаты для германия . . . 103
Литература 109

Глава 14. Дипольно разрешенный прямой край собственного фундаментального поглощения 110
Литература 113

Глава 15. Непрямые междузонные электрон-фононные переходы 114
Литература 124

Глава 16. Оптические свойства свободных электронов в металле и полупроводнике 125
16.1. Оптические свойства свободных электронов в металле 125
16.2. Связанные электроны в металлах 133
16.3. Поглощение свободными носителями в полупроводниках 136
Литература 139

Глава 17. Коллективные плазмонные и одночастичные электронные возбуждения в металлах и полупроводниках 141
17.1. Наблюдение плазменных и одночастичных возбуждений методом неупругого рассеяния света 147

17.2. Одночастичное рассеяние света 149
17.3. Коллективный режим неупругого рассеяния света 151
Литература 154

Глава 18. Поглощение примесными атомами в полупроводниках 155
18.1. Модель донорной и акцепторной примеси замещения в полупроводниках 156
18.2. Доноры в многодолинных полупроводниках 159
18.3. Мелкие акцепторы в полупроводниках типа алмаза 166
Литература 172

Глава 19. Донорно-акцепторные пары и их спектры излучательной рекомбинации 174
Литература 182

Глава 20. Экситоны Френкеля в молекулярных кристаллах и водородоподобные экситоны Ванье — Мотта в полупроводниках 183
20.1. Экситоны Френкеля 183
20.2. Водородоподобные экситоны Ванье — Мотта 186
20.3. Спектры поглощения в области возбуждения дипольно-разрешенных и дипольно-запрещенных водородоподобных экситонов 195
20.4. Экситонный эффект в критических точках M1, M2, M3. Гиперболические экситоны 203
20.5. Непрямые экситон-фононные переходы 206
20.6. Анизотропные экситоны 211
Литература 212

Глава 21. Экситонные поляритоны в объемных полупроводниках 216
21.1. Концепция экситонных поляритонов: классическая механическая и квантово-механическая модели 216
21.2. Экспериментальные методы исследования дисперсии экситонных поляритонов в объемных полупроводниках 222
21.3. Поверхностные (квазидвумерные) экситонные поляритоны 233
Литература 236

Глава 22. Экситоны в магнитном поле 238
22.1. Водородоподобный экситон в магнитном поле 240
22.2. Область сильных магнитных полей 245
Литература 249

Глава 23. Оптические эффекты в электрическом поле 250
23.1. Свободный электрон в однородном электрическом поле 250
23.2. Межзонное собственное поглощение в электрическом поле. Эффект Франца — Келдыша 252
23.3. Влияние статического электрического поля на водородоподобные экситонные спектры. Ионизационное разрушение экситона и эффект Штарка 254
Литература 257

Глава 24. Экситонно-примесные комплексы 259
Литература 266

Глава 25. Многоэкситонные примесные комплексы 268
25.1. Оболочечная модель связанных многоэкситонных комплексов 270
Литература 274

Глава 26. Взаимодействие между экситонами: экситонные молекулы и капли электронно-дырочной жидкости 276
26.1. Экситонные молекулы 278
26.2. Конденсация экситоно в капли электронно-дырочной жидкости 285
Литература 299

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР: ***квантовые точки, квантовые ямы, сверхрешетки, экситонные поляритоны***

Глава 1. Размерное квантование и плотность состояний . . 304

Глава 2. Квантовые точки 309
2.1. Основные принципы эпитаксиального роста квантовых точек в полупроводниковых гетероструктурах 309
2.1.1. Островковые квантовые точки 309
2.1.2. «Естественные квантовые точки», обусловленные флуктуациями случайного потенциала 313
2.2. Симметрия многоэкситонных энергетических уровней и оболочечное многочастичное строение квантовой точки 314
2.2.1. Многоэкситонное строение электрически нейтральных квантовых точек 316

2.2.2. Квантовые точки на основе II–VI полупроводниковых гетероструктур . 329
2.2.3. Фотоника одиночной InAs квантовой точки в отсутствии магнитного поля 333
2.3. Заряженные квантовые точки 336
2.3.1. Электростатически заряженные квантовые точки 339
2.3.2. Кулоновская блокада и контролируемый заряд InAs одиночной квантовой точки 348
2.3.3. Физика одиночных спинов в заряженных квантовых точках в магнитном поле и диаграммы оптических переходов 351
2.4. Сила осциллятора и излучательные времена экситонных переходов в квантовых точках 354
2.5. Молекулярные системы на основе квантовых точек 359
2.6. Спиновая поляризация ядер и эффект Оверхаузера в квантовых точках 369
2.7. Мерцание интенсивности и телеграфные шумы в спектрах люминесценции квантовых точек 379
2.8. Квантовые корреляции излучения одиночной квантовой точки и однофотонные источники излучения на основе квантовых точек . 388
Литература 393

Глава 3. Квантовые ямы 402
3.1. Спектр размерного квантования электронов и дырок в квантовых ямах 402
3.2. Кулоновские корреляции и экситонный эффект в квантовых ямах 409
3.3. Правила отбора межзонных переходов в квантовых ямах 416
3.4. Эффекты электрического поля в квантовых ямах . 419
Литература 426

Глава 4. Сверхрешетки 428
4.1. Энергетический спектр сверхрешеток 429
4.2. Свернутые («folded») фононы в сверхрешетках ... 434
4.3. Сверхрешетки в электрическом поле: штарковская лестница и Ванье — Штарковская локализация носителей заряда и экситонов 439
4.4. Блоховские осцилляции 444
Литература 450

Глава 5. Двумерные экситонные поляритоны. Экситонные поляритоны в микрорезонаторе и их свойства 452
5.1. Концепция экситонных поляритонов в микрорезонанторе 454

5.2. Резонансное возбуждение экситонных поляритонов и режим оптического параметрического осциллятора (ОПО) 463
5.3. Конденсация экситонных поляритонов в микрорезонатое 467
5.4. Когерентность поляритонного конденсата, функции когерентности первого и второго порядков 472
5.5. Экситон-поляритонный конденсат и спиновые степени свободы 477
5.6. Квантовые вихри и полувихри в поляритонном конденсате 480
5.7. Масштабы энергии, связанные с экситонными поляритонами в микрорезонаторах 485
5.8. Отличия между бозе-конденсатом экситонных поляритонов и обычным лазером 488
Заключение 491
Литература 493

Основная литература 500

Владислав Борисович ТИМОФЕЕВ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОСТРУКТУР

Учебное пособие

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 11.10.14.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 $^{1}/_{32}$.
Печать офсетная. Усл. п. л. 26,88. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор»
в полном соответствии с качеством предоставленного оргининал-макета,
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1.
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10