

ТЕМПЕРАТУРНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ СМУГ ЕКСИТОННОГО ПОГЛИНАННЯ В ІОННОМУ НАПІВПРОВІДНИКУ ЗІ СЛАБКИМ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННИМ ЗВ'ЯЗКОМ

*Олександр ДЕРЕВЯНЧУК, Наталія КРАМАР,
Валерій КРАМАР*

Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці 58012
e-mail: kramar@itf.cv.ua

Редакція отримала статтю 10 лютого 2010 р.

Методами теорії функцій Гріна в моделі діелектричного континууму для фононої системи та в наближенні ефективних мас – для електронної, досліджено вплив поздовжніх оптичних фононів на формування спектрів вищих екситонних станів іонних напівпровідників. Теоретичні розрахунки, виконані в моделі екситону Ванье–Мотта для nS -станів ($n = 1, 2, 3$) у напівпровідникової сполуки CdS, дозволяють стверджувати, що взаємодія з оптичними поздовжніми поляризаційними фононами у області абсолютного нуля температур проявляється у довгохвильовому зміщенні смуг поглинання крайових екситонів, що може бути причиною порушення їх серіальних закономірностей. На відміну від основної ($n = 1$), зміни положення та ширини вищих екситонних смуг унаслідок взаємодії з оптичними фононами виявилися неістотними.

1. ВСТУП

Важливим інструментом дослідження фізичних явищ і процесів у напівпровідникових кристалах є екситонна спектроскопія. На основі вивчення екситонних спектрів отримуємо розлогу інформацію про кристалічну й зонну структуру кристалів, стаціонарні стани електронної та фононої систем, їх взаємодію, а також про вплив на них зовнішніх чинників [1–3].

Дослідженню екситонів та їх взаємодії з фононами у напівпровідниках присвячено велику кількість експериментальних і теоретичних робіт, неповний перелік яких наведений у [1–5]. Зокрема, побудовано теорії екситонних спектрів у іонних напівпровідниках, які досить детально й адекватно описують формування та генезис екситонних спектрів при їх взаємодії з фононами [6–12]. У цих дослідженнях розглядали

переважно основний екситонний стан, тоді як у області довгохвильового краю смуги фундаментального поглинання багатьох кристалів спостерігаються добре розділені спектральні лінії, походження яких приписується переходам у екситонні стани [3–6,13]. Енергії їх зазвичай визначаються значенням головного квантового числа n за формулою

$$E_n = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2}, \quad (1)$$

де E_g – ширина забороненої зони; $R_{ex} = \mu^2 e^4 / (2\hbar^2 \epsilon^2)$ – енергія зв'язку екситону; $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – зведена маса електрона і дірки [6]. Проте положення екситонних піків часто виявляються зміщені порівняно з визначеними за формулою (1), особливо у випадку $n = 1$. Причини таких зміщень пов'язують з анізотропією зонного спектра, впливом поверхонь, деформаціями, відхиленнями від тривимірної моделі екситону в сильноанізотропних і шаруватих кристалах тощо.

Спектральна область екситонних переходів цікава також із огляду на можливість реалізації у ній явища оптичної бістабільності [14, 15]. Усі теоретичні викладки були виконані для основної екситонної смуги поглинання, хоча передбачалася також можливість реалізації цього явища в області переходів у вищі екситонні стани. Матеріали, у яких можлива реалізація оптичної бістабільності, перспективні з точки зору створення на їх основі елементів бази різноманітних оптичних і оптоелектронних пристроїв – логічних елементів, перемикачів, обмежувачів, дискримінаторів, трансфазорів і т.ін. [16]. Оскільки спектральні характеристики ліній переходів у вищі екситонні стани та їх перенормування екситон-фононою взаємодією теоретично не вивчені, то дослідження форми смуги екситонного поглинання внаслідок переходів у такі стани є актуальним.

У цій праці наводяться результати теоретичного дослідження температурних залежностей спектральних характеристик форми смуги поглинання, пов'язаного з переходами у nS -екситонні стани ($n \geq 2$), виконаного на прикладі ряду напівпровідникових сполук A_2B_6 і A_3B_5 . З'ясовано, що в області абсолютного нуля температур взаємодія з оптичними поздовжніми поляризаційними фононами виявляється у довгохвильовому зміщенні смуг поглинання крайових екситонів, що може бути причиною порушення їх серіальних закономірностей. На відміну від основної ($n = 1$), розширення вищих екситонних смуг унаслідок взаємодії з оптичними фононами у досліджуваних кристалах виявилось неістотним.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ Й ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ

Для з'ясування характеру температурних змін смуг екситонних переходів у nS -стани ($n = 1, 2, 3$) у напівпровідникових кристалах зі слабким електрон-фононим зв'язком можна використовувати модель екситону Ваньє–Мотта, утвореного внаслідок прямого фотопереходу електрона з валентної зони. Відомо [2], що частотна залежність коефіцієнта поглинання, обумовленого такими переходами, подається у

вигляді функції

$$\begin{aligned}\alpha(\omega, \vec{k}) &= \frac{2\pi |D_{\vec{k}}|^2 \Gamma(\omega, \vec{k})}{\left[\omega - \omega_{\vec{k}} - \Delta(\omega, \vec{k})\right]^2 + \Gamma^2(\omega, \vec{k})} \\ &= 2\pi |D_{\vec{k}}|^2 S(\omega, \vec{k}),\end{aligned}\quad (2)$$

де $D_{\vec{k}}$ – матричний елемент дипольного моменту переходу в стан \vec{k} на частоті ω ; $S(\omega, \vec{k})$ – функція форми смуги поглинання, яка визначається дійсною і уявною частинами масового оператора $M(\omega, \vec{k}) = \Delta(\omega, \vec{k}) - i\Gamma(\omega, \vec{k})$ – функції Гріна екситонів.

Розглядається взаємодія поздовжніх оптичних фононів з першими трьома екситонними зонами, сформованими з nS -станів. Беручи до уваги слабкість екситон-фононної взаємодії (ЕФЗ), можна обмежитись розглядом лінійної за фононними операторами взаємодії в одно-фононному наближенні. Нехтуючи екситон-фононною взаємодією за участі станів з різних зон, масовий оператор можна знайти, обмежившись наближенням другого порядку теорії збурень. Як наслідок, він набуває вигляду функції, залежної від частоти світла ω , квазіімпульсу екситону \vec{k} і температури T :

$$M(\omega, \vec{k}, T) = \frac{1}{N\hbar^2} \sum_{n, \vec{q}} |F_n(\vec{q})|^2 \left[\frac{1 + \nu_{\vec{q}}(T)}{\omega - \omega_{\vec{q}} - \Omega(\vec{q}) + i\gamma} + \frac{\nu_s(T)}{\omega - \omega_{\vec{q}} + \Omega(\vec{q}) + i\gamma} \right], \quad (3)$$

де

$$F_n(\vec{q}) = -\sqrt{\frac{2\pi \hbar e^2 \Omega}{V_0 \epsilon}} \cdot \frac{I_n^{(e)}(\vec{q}) - I_n^{(h)}(\vec{q})}{q} \quad (4)$$

– функція ЕФЗ;

$$I_n^{(p)}(\vec{q}) = \iiint e^{i(\vec{q}_p, \vec{r})} |\varphi_n(\vec{r})|^2 d^3 r \quad (5)$$

– фур'є-образ щільності розподілу електрона ($p = e$) або дірки ($p = h$) у n -му стані; \vec{q} та $\Omega(\vec{q})$ – хвильовий вектор і енергія фонона; $\vec{q}_e = m_h \vec{q} / m_{ex}$, $\vec{q}_h = m_e \vec{q} / m_{ex}$; m_e , m_h і $m_{ex} = m_e = m_h$ – маси відповідно електрона, дірки і екситону; γ – величина, що враховує поздовжню релаксацію екситонів [2].

Використовуючи набір ортонормованих хвильових функцій водневоподібної системи у nS -станах ($n = 1, 2, 3$) [17] та розвинення у ряд за сферичними функціями

$$e^{i(\vec{q}, \vec{r})} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(qr) P_l(\cos \theta_{qr}), \quad (6)$$

де $j_l(x)$ – сферичні функції Бесселя; $P(\cos \theta)$ – поліноми Лежандра l -го порядку; а θ_{qr} – кут між векторами \vec{q} і \vec{r} , отримуємо аналітич-

ний вигляд функцій (5). Унаслідок сферичної симетрії хвильових функцій S -станів, ненульовий внесок у інтеграл (5) дадуть лише доданки з $l = 0$. Тоді, за умови

$$P_0(\cos \theta_{qr}) = 1, \quad j_0(qr) = \frac{\sin qr}{qr},$$

одержуємо

$$\begin{aligned} I_1^{(p)}(\vec{q}) &= \frac{1}{\pi a_{ex}^3} \int \int \int \exp\left(-\frac{2r}{a_{ex}}\right) \frac{\sin qr}{qr} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (7) \\ &= \frac{4}{q a_{ex}^3} \int_0^\infty dr r \sin qr \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_{ex}}\right) \\ &= \left[1 + \frac{1}{4} q_p^2 a_{ex}^2\right]^{-2}, \end{aligned}$$

що збігається з виразом, наведеним у [2], та аналогічно

$$I_2^{(p)}(\vec{q}) = \frac{1 - 3q_p^2 a_{ex}^2 + 2q_p^4 a_{ex}^4}{(1 + q_p^2 a_{ex}^2)^4}, \quad (8)$$

і

$$I_3^{(p)}(\vec{q}) = \frac{1 - \frac{28}{3} \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^2 + 24 \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^4 - 16 \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^6 + 3 \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^8}{\left[1 + \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^2\right]^6}. \quad (9)$$

Аналіз дисперсійної залежності функцій зв'язку зручно виконати у безрозмірних змінних $y = qa/\pi$ (a – стала ґратки), записавши

$$\begin{aligned} F_n(y) &= \sqrt{\frac{2\pi \hbar e^2 \Omega}{V_0 \varepsilon}} \cdot \frac{a}{\pi y} [I_n^{(h)}(y) - I_n^{(e)}(y)] \quad (10) \\ &= \frac{\sqrt{f_0 \Omega}}{y} [I_n^{(h)}(y) - I_n^{(e)}(y)], \end{aligned}$$

де $f_0 = 4\hbar e^2 a^2 / (V_0 \varepsilon)$ – стала ЕФЗ.

Надалі відлік енергії екситонного переходу до n -ї зони

$$\hbar\omega_{n\vec{k}} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ex}}$$

вестимемо від найнижчого екситонного рівня $E_0 = E_g - R_{ex}$, так що

$$\hbar\omega_n(y) = E_0 + Ly^2 + R_{ex}(1 - 1/n^2), \quad (11)$$

де $L = \hbar^2 \pi^2 / (2m_{ex} a^2)$ – ширина екситонної зони. Усі енергетичні параметри зручно виразити в одиницях ширини екситонної зони L , ввести позначення $w = (\hbar\omega - E_0)/L$ і перейти в масовому операторі (3) від суми за квазіімпульсом \vec{q} до інтегрування за змінною y . Тоді реальна і уявна частини масового оператора екситонів n -ї зони, що взаємодіють з оптичними фононами, набувають вигляду

$$\Delta_n(w) = f_0 \Omega \int_0^1 \frac{i_n(y)}{y^2 - q_n^2(w)} dy, \quad \Gamma_n(w) = \gamma + \pi f_0 \Omega \frac{i_n[q_n(w)]}{q_n(w)}, \quad (12)$$

де $i_n(y) = [I_n^{(h)}(y) - I_n^{(e)}(y)]^2$; $q_n(w) = \Omega + w - R_{ex}(1 - 1/n^2)$; Ω – енергія фонона, а інтеграл береться у сенсі головного значення.

За відомими значеннями дійсної і уявної частин масового оператора можна дослідити частотну залежність функції форми смуги поглинання, пов'язаного з екситонним переходом у n -й стан:

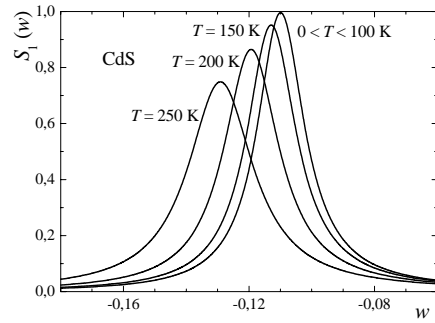
$$S_n(w) = \frac{\Gamma_n(w)}{[w - R_{ex}(1 - 1/n^2) - \Delta(w)]^2 + \Gamma^2(w)}. \quad (13)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

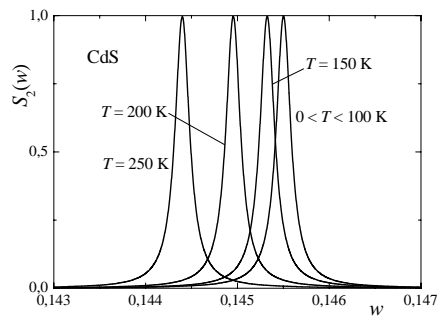
Конкретні розрахунки виконані на прикладі напівпровідникової сполуки CdS, з використанням відомих значень її фізичних параметрів: постійна ґратки $a = 5,818$ (Å), відносні діелектричні проникності $\epsilon_0 = 9,1$ і $\epsilon_\infty = 5,5$, ефективні маси електрона $m_e = 0,2 m_0$ і дірки $m_h = 0,7 m_0$ (m_0 – маса вільного електрона), енергія оптичних фононів $\Omega = 57,2$ меВ; ширина забороненої зони $E_g = 2,5$ еВ, та розрахованих значень ефективної сталої Рідберга $R_{ex} = 25,56$ меВ, ширини зони $L = 0,125$ еВ та константи ЕФЗ $f_0 = 0,903$. Їх результати свідчать про наявність довгохвильового зміщення смуг поглинання, пов'язаного з переходами як у основний, так і у вищі екситонні стани.

Смуга поглинання, пов'язаного з переходом у основний стан екситону, зміщена в довгохвильову область (рис. 1а) приблизно на 14 меВ. При $T = 0$ К ці смуги трохи асиметричні – праве крило затягнуте у бік короткохвильового діапазону. Підвищення температури спричиняє зростання зміщення максимуму смуги в область довгих хвиль, її розширення та відповідно зменшення висоти в максимумі поглинання. Зменшується також короткохвильова асиметрія смуги. Суттєві прояви температурних змін починаються при $T \geq 100$ К. Верхня межа їх спостереження визначається умовою $k_B T \leq R_{ex}$ і становить 250 К. Змінюючи температуру у вказаних межах, можна досягти зміни положення головного екситонного піку на 2,5 меВ.

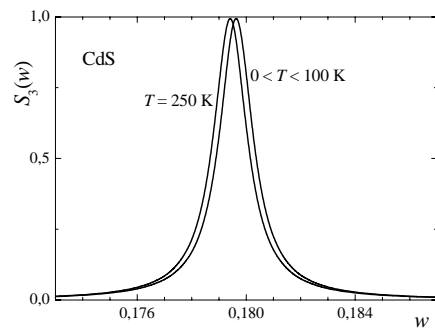
Переходи у 2S- стан екситону характеризуються майже симетричною смугою, зміщеною при $T = 0$ К у довгохвильову область приблизно на 0,9 меВ. Підвищення температури спричиняє незначне (близько 0,1 меВ) зростання зміщення максимуму смуги в область довгих хвиль і практично не змінює її ширину й висоту в максимумі поглинання (рис. 1б). Аналогічно і смуга, сформована переходами у 3S- стан, симетрична, зміщена в той самий бік, лише на значно меншу



а)



б)



в)

Рис. 1. Функції форми смуг поглинання $S_n(w)$ екситонних переходів у nS - стани ($n = 1, 2, 3$).

величину $-0,13$ меВ. Положення, ширина та висота піка екситонного переходу в $3S$ -стан практично не залежать від температури (рис. 1в).

Вважаючи, що сила осцилятора екситонного переходу обернено

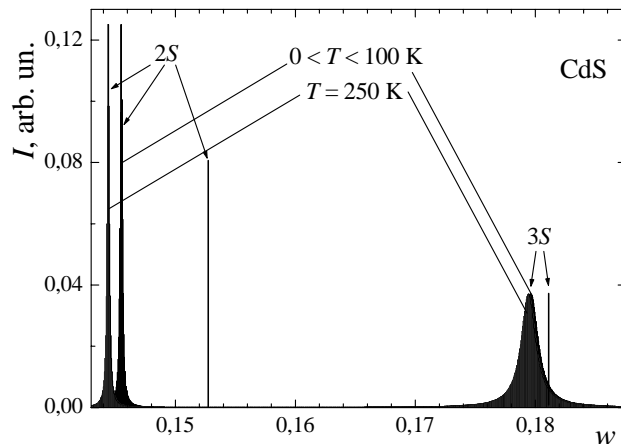


Рис. 2. Температурні зміни взаємного розташування спектральних смуг екситонних переходів у nS -стани відносно положень, визначених без урахування екситон-фононої взаємодії (вертикальні відрізки)

пропорційна до n^3 [5], можна побудувати схематично спектр поглинання в області переходів у вищі екситонні стани (рис. 2). Як бачимо, спектральні смуги $n = 2$ і $n = 3$ вузькі й добре розділені, що дає змогу спостерігати їх окремо.

Різниці хвильових чисел $(k_2 - k_1)$ і $(k_3 - k_1)$ досліджуваних переходів, визначені на основі наведених розрахунків у вказаних кристалах, перевищують обчислені за формулою (1) у 1,67 і 1,60 раз, а їх відношення $(k_2 - k_1)/(k_3 - k_1)$ – у 1,04 раз. Цей факт свідчить про наявність порушення серіальних закономірностей та відмінність ефективності екситон-фононої взаємодії у $1S$ -, $2S$ - і $3S$ - станах досліджуваного кристала.

4. ВИСНОВКИ

На підставі наведених розрахунків можна стверджувати, таке:

1. Суттєвою причиною експериментально спостережуваного відхилення від серіальних закономірностей екситонних смуг поглинання може бути екситон-фононна взаємодія, роль якої посилюватиметься при зростанні температури.
2. Відмінності впливу екситон-фононої взаємодії на положення смуг, викликаних переходами у основний та вищі екситонні стани, пояснюється відмінностями залежності відповідних функції ЕФЗ (10) від квазіімпульсу. Як наслідок, зміщення і розширення смуги визначаються не лише значенням сталої ЕФЗ f_0 , а й значенням енергії зв'язку екситону R_{ex} та ширини забороненої зони E_g .

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Экситоны. Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стреджа. М.: Наука, 1985. 616 с.
- [2] *Давыдов А.С.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 639 с.
- [3] *Бродин М.С., Блонский И.В.* Экситонные процессы в слоистых кристаллах. К.: Наук. Думка, 1986. 253 с.
- [4] *Гросс Е.Ф.* Успехи физ. наук. 1962. **76**, № 5. 433–442.
- [5] *Фэн Г.* Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах в отсутствие внешних полей. М.: Мир, 1969. 126 с.
- [6] *Elliott R.* Phys. Rev. 1957. **108**. № 6. 1384–1389.
- [7] *Москаленко С., Шмиглюк М. Чиник Б.* В кн.: Экситонное поглощение света и кинетика экситонов в полупроводниках. Кишинев, Изд-во АН МССР, 1968. 3–6.
- [8] *Лубченко А.Ф., Ницович В.М., Ткач Н.В.* Теор. мат. физ. 1974. **21**. № 3. 415–423.
- [9] *Лубченко А.Ф., Ницович В.М., Ткач Н.В.* Укр. физ. журн. 1975. **20**. № 10. 1695–1706.
- [10] *Ткач Н.В.* Укр. физ. журн. 1979. **24**. № 12. 1785–1789.
- [11] *Ткач Н.В., Ницович В.М., Вороняк Я.М.* Укр. физ. журн. 1979. **24**. № 1. 58–73.
- [12] *Ницович В.М.* Физ. тв. тела. 1986. **28**. № 8. 2424–2427.
- [13] *Курик М.В., Савчук А.И., Раренко И.М.* Оптика и спектроскопия. 1968. **24**. № 6. 999–1001.
- [14] *Креживский О.В., Ницович В.М., Фаленчук В.Д.* Препринт № 27, Ин-т физики АН УССР, Киев, 987, 18 с.
- [15] *Nitsovich V.M., Krehivskii O.V., Pestryakov G.M.* Phys. Stat. Sol. (b). 1988. **150**. № 2. 561–565.
- [16] *Гиббс Х.* Оптическая бистабильность. М.: Мир, 1988. 520 с.
- [17] *Вакарчук І.О.* Квантова механіка. Львів: ЛДУ ім. І. Франка, 1998. 616 с.

**TEMPERATURE-DEPENDENT CHANGES OF THE EXCITON
ABSORPTION SPECTRA IN POLAR SEMICONDUCTOR
WITH WEAK ELECTRON-PHONON COUPLING**

Aleksandr DEREVYANCHUK, Natalia KRAMAR, Valeriy KRAMAR

Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University,
2 Kotsyubynsky Str., Chernivtsi 58012
e-mail: kramar@itf.cv.ua

In the approximations of dielectric continuum for phonons and within the effective masses for electrons, the effect of longitudinal optical phonons on the formation of exciton spectra in polar semiconductors is determined by the Green's function method. The calculations have been made using the Mott-Vannier model of exciton in n S-states ($n = 1, 2, 3$) for a semiconductor compound CdS as an example. The results obtained make it possible to confirm that interaction of exciton with the longitudinal optical phonons manifest itself in the shift of absorption band peaks to low-energy region. The value of the shift varies for different states and depends on the temperature. This may be the cause of the violation of serial regularities of exciton absorption bands. Unlike the main one ($n = 1$), the temperature change of the position of the peaks and of the width of higher exciton bands as a result of interaction with optical phonons is considered to be non-essential.