1971 г. Март *Том 103, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.0:53

АННИГИЛЯЦИЯ ЭКСИТОНОВ И ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *)

Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, Б. С. Разбирин

В 1931 г. советским физиком Я. И. Френкелем [1] было высказано предположение о существовании в кристаллах особого типа электронных возбуждений, не связанных с появлением свободных электронов и дырок. Этот новый тип возбужденных состояний кристалла был назван Френкелем — *экситоном*. Вследствие идентичности элементарных ячеек кристалла это возбуждение резонансным путем может передаваться от узла к узлу в кристаллической решетке, и таким образом осуществляется движение экситона в кристалле. В дальнейшем идеи Френкеля получили широкое развитие в теоретических работах как в Советском Союзе, так и за границей. Физики-теоретики обращались к гипотезе об экситоне в связи с попытками объяснить те или иные явления. Однако вопрос о том, не является ли концепция об экситоне только лишь умозрительным, теоретически придуманным понятием и существует ли в кристаллах такая квазичастица в действительности,— этот вопрос оставался открытым в течение последующих двадцати лет.

В 1951 г. было получено прямое экспериментальное доказательство существования экситонов в кристаллической решетке [2]. Прямыми опытами был обнаружен водородоподобный оптический спектр экситона [3], спектр его образования и спектр его аннигиляции. Этими опытами было установлено, что в некоторых кристаллах (Cu_2O [3,7], CdS [3-6], CdSe [3,8-10] и др.) частоты линий спектра энергетических уровней экситонных возбужденных состояний образуют водородоподобные серии. Это показывало, что электрические заряды, входящие в состав образования (экситона), дающего водородоподобную серию линий в спектре, связаны силами Кулона. Отсюда следовало, что действительно в кристаллах экситон может существовать как водородоподобный квазиатом, состоящий наподобие позитрония из электрона и дырки, связанных кулоновским притяжением, как целое движущийся в кристаллической решетке.

В настоящее время представления об экситонных возбуждениях широко привлекаются при рассмотрении оптических, электрических, фотоэлектрических, тепловых, диффузионных и других явлений в кристаллах и в ряде явлений в химии и биологии. Созданы различные модели, описывающие экситонные возбуждения в ионных, ковалентных и молекулярных кристаллах.

Основным свойством экситона является его способность перемещаться в решетке. Именно благодаря этому важному свойству так велика роль экситонов в различных процессах, происходящих в кристаллах. Изучению движения экситонов посвящено большое число эксперимен-

*) В основу статьи положен доклад, прочитанный авторами на научной сессии Отделения общей физики и астрономии АН СССР 30 мая 1968 г.

тальных работ, выполненных различными методами. Эти работы касаются главным образом изучения переноса энергии экситонами в органических кристаллах (см., например, обзоры [11-13]). Перенос энергии экситонами в полупроводниковых кристаллах исследован менее подробно [14].

Наличие скорости у экситона было экспериментально установлено в опытах с инверсией магнитного поля в кристаллах CdS [15, 16], по спектрам поперечных и продольных экситонов в ZnO [17] и CdS [18], при исследовании спектра квадрупольного экситонного перехода в Cu_2O [19]. В этих опытах изучалось движение экситонов только с очень малыми волновыми векторами, порядка волнового вектора света. Однако экситоны в кристалле распределены на довольно существенную область волновых векторов и кинетических энергий, протяженность которой определяется температурой кристалла. Поэтому более полное представление о движении экситонов в зоне можно получить при исследовании распределения экситонов по кинетической энергии.

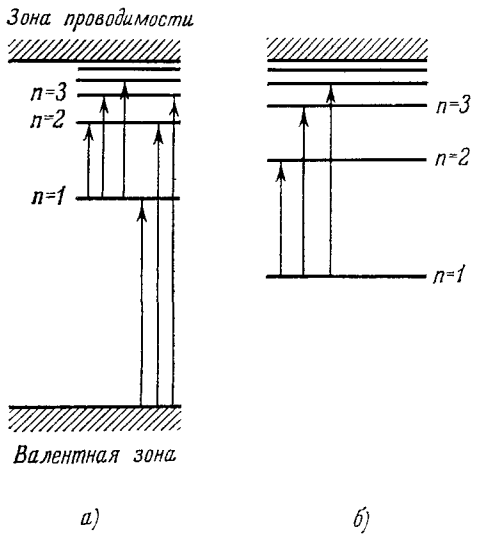

Рис. 1. Сопоставление оптических переходов для экситона (*а*) и атома водорода (*б*).

В этой работе мы расскажем о проявлении кинетической энергии экситонов в спектрах излучения некоторых кристаллов. Речь пойдет о кристаллах, для которых справедливо приближение эффективной массы и в которых каждое экситонное состояние характеризуется определенным волновым вектором и кинетической энергией. Такая ситуация характерна для ковалентных и слабо ионных кристаллов. В сильно ионных и молекулярных кристаллах движение экситона, как правило, не характеризуется волновым вектором и происходит «прыжками» между отдельными узлами кристалла.

Экситоны в кристаллах возникают различными способами. Они могут быть непосредственно возбуждены светом или ударами частиц, могут возникать при соединении свободных электронов и дырок, могут создаваться за счет других возбуждений в кристалле. Исчезновение экситонных возбуждений происходит также самыми различными способами. Экситоны могут диссоциировать на свободные электроны и дырки, создавая проводимость в кристалле, могут передавать свою энергию дефектам и примесям, вызывать различные элементарные возбуждения в кристаллической решетке. Наконец, возможна излучательная аннигиляция экситонов, когда энергия экситонного возбуждения излучается в виде света. Оптические процессы создания и исчезновения экситонов можно изучать непосредственно по спектрам экситонного поглощения и излучения кристаллов.

Рассмотрим схему, иллюстрирующую возникновение оптических спектров экситона. На рис. 1, *а* схематически представлен энергетический спектр кристалла. Заштрихованные области соответствуют зонам разрешенных энергий электрона. Свет может вызывать переходы электронов между зонами, и этому процессу соответствует сплошной спектр собственного поглощения. В зоне запрещенных энергетических состояний элек-

трона горизонтальными линиями показаны уровни экситонных возбуждений. Стрелками обозначены процессы создания экситонов в различных квантовых состояниях. Именно эти переходы, расположенные вблизи длинноволновой границы сплошного поглощения, и наблюдаются обычно в экспериментах. Помимо этого, возможны переходы под действием света между экситонными уровнями. Такие переходы показаны на рис. 1,*а* левыми стрелками от $n = 1$. Однако для наблюдения этих переходов необходимо, чтобы в кристалле уже имелось достаточное количество экситонов. Кроме того, имеется еще ряд экспериментальных трудностей, препятствующих наблюдению оптических переходов между экситонными уровнями. Поэтому до сих пор такие переходы экспериментально не наблюдались.

Как уже отмечалось, в ряде кристаллов спектры поглощения, соответствующие процессам создания экситонов, представляют собой группы

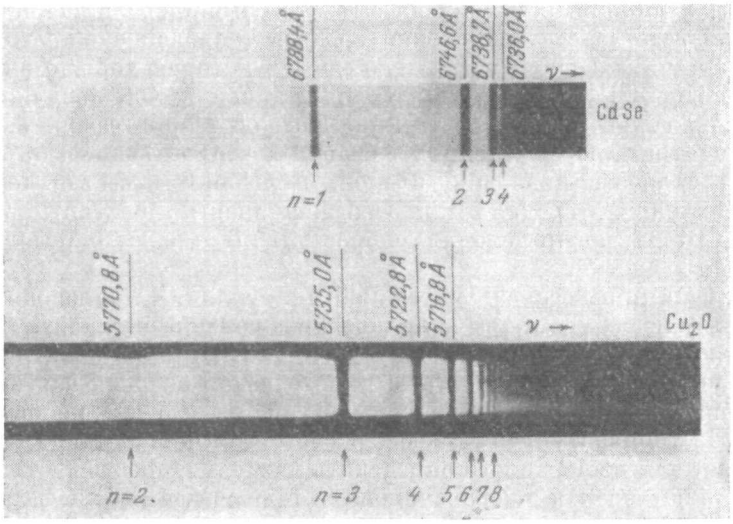

Рис. 2. Водородоподобные спектры поглощения экситонов в кристаллах CdSe и Cu_2O при 4,2° К.

узких линий, расположенных в виде водородоподобных серий. Примером могут служить спектры поглощения кристаллов Cu_2O и CdSe, представленные на рис. 2. Экспериментальное наблюдение водородоподобных спектров экситонного поглощения подтверждает аналогию между экситоном и атомом водорода.

Однако следует отметить принципиальную разницу, которая существует между оптическими спектрами атомов и экситонов. В случае атомов мы имеем дело с переходами внутри уже существующей системы, в случае же экситонов мы наблюдаем оптические процессы создания и исчезновения самой системы (экситона). Оптические переходы между энергетическими уровнями в атоме водорода схематически показаны на рис. 1, *б*. Как видно из сравнения рис. 1, *а* и *б*, аналогом оптических переходов в атоме являются переходы между экситонными уровнями, которые, как было отмечено выше, не наблюдались экспериментально. Наблюдаемые спектры экситонного поглощения и излучения не имеют аналогии в оптических спектрах атомов. Поэтому более правильно сопоставлять экситон не с атомом водорода, а с другой водородоподобной системой — с атомом

позитрония, который также может быть создан электромагнитным излучением. Излучательная аннигиляция экситонов, вызывающая экситонную люминесценцию, имеет много общего с излучательной аннигиляцией атомов позитрония.

Процесс излучательной аннигиляции имеет свои характерные особенности, отличающие его от других излучательных процессов, например от процесса люминесценции атомов в газе. В частности, в этих двух процессах по-разному проявляется движение излучающей системы.

Когда в атоме происходит излучательный переход, энергия испускаемого светового кванта определяется разностью энергий E_0 возбужденного и основного уровней атома. Кроме того, за счет теплового движения атома частота испущенного света будет испытывать допплеровское смещение, пропорциональное скорости атома. Наличие распределения по скоростям атомов в газе приводит к тому, что в спектре люминесценции наблюдается линия, центр которой соответствует энергии возбуждения атома E_0, а ширина обусловлена эффектом Допплера и меняется с температурой газа за счет изменения средней тепловой скорости движения атомов. Линия имеет симметричную форму, которая хорошо описывается распределением Гаусса. Изучение формы таких линий послужило одним из подтверждений правильности кинетической теории газов. Таким образом, в спектрах люминесценции свободных атомов непосредственно проявляется скорость движения атомов. Если нам известна температура (и следовательно, средняя кинетическая энергия частиц) излучающей системы, то из распределения скоростей мы можем определить массу излучающих частиц.

В случае процесса излучательной аннигиляции происходит исчезновение излучающей системы и полное превращение ее энергии, внутренней и кинетической, в энергию излучения. Поэтому в спектрах аннигиляции проявляется не скорость, а кинетическая энергия частиц. Из распределения кинетических энергий частиц мы можем непосредственно определить температуру излучающей системы. Однако такое распределение не дает нам возможности определить массу и скорость частиц порознь, так как кинетическая энергия является произведением массы на квадрат скорости частицы. Для определения этих величин по отдельности необходима постановка дополнительного опыта, позволяющего независимо определить одну из этих величин, например, скорость движения частицы. При аннигиляции атомов позитрония таким опытом служит непосредственное измерение импульса в схеме угловых совпадений. В случае экситона его скорость могла бы быть определена из спектра переходов между экситонными уровнями. Действительно, эти переходы полностью аналогичны оптическим переходам в атомах, и в форме линий таких переходов должно проявляться допплеровское уширение, позволяющее определить скорость.

Рассмотрим подробнее процесс излучательной аннигиляции экситонов. Если в кристалле выполняется приближение эффективной массы и экстремумы энергетических зон расположены в центре зоны Бриллюэна (точка $\mathbf{k} = 0$), то зависимость энергии экситона от величины его волнового вектора имеет вид

$$E_{\text{экс}} = E_0 + E = E_0 + (\hbar^2\mathbf{k}^2/2M), \tag{1}$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор экситона, а M — полная масса экситона, равная сумме масс электрона и дырки.

В этой формуле первое слагаемое E_0 соответствует внутренней энергии экситонного возбуждения, а второе, E, представляет собой кинетическую энергию экситона. Если газ экситонов находится в тепловом рав-

новесии с решеткой кристалла, то относительное число частиц с кинетической энергией E при температуре T будет выражаться формулой Максвелла

$$dN/N \sim E^{1/2} \exp(-E/kT)\, dE. \qquad (2)$$

В процессе излучательной аннигиляции исчезает экситон и испускается квант света. Кроме того, этот процесс может сопровождаться одновременным испусканием или поглощением фононов. Основные закономерности различных процессов аннигиляции определяются законами сохранения энергии и квазиимпульса.

При бесфононной аннигиляции энергия и импульс экситона полностью передаются фотону (рис. 3). Энергия экситонных возбуждений в кристаллах обычно составляет несколько электрон-вольт. Импульс фотонов с такой энергией очень мал по сравнению со средним импульсом теплового движения экситонов даже при очень низких температурах *). Поэтому в процессе излучательной бесфононной аннигиляции могут принимать участие только экситоны с очень маленькими импульсами. Кинетическая энергия E таких экситонов пренебрежимо мала, и энергия излучаемых квантов будет почти точно равняться внутренней энергии экситонного возбуждения E_0.

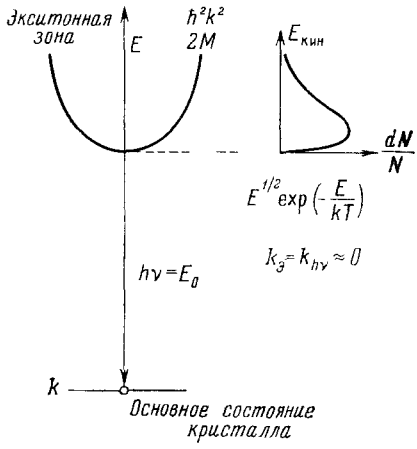

Рис. 3. Энергетическая диаграмма, поясняющая сохранение энергии и волнового вектора в процессе бесфононной аннигиляции экситона.

Обратный процесс создания экситонов светом подчиняется тем же законам сохранения, и поглощаться смогут только кванты света с энергией, почти точно соответствующей внутренней энергии экситонных возбуждений E_0. Таким образом, правила отбора по импульсу приводят к появлению в спектре прямого экситонного поглощения узких линий, энергия которых соответствует дну экситонных зон.

Интересно отметить, что в спектрах бесфононных переходов, соответствующих образованию или исчезновению экситонов, должно полностью отсутствовать допплеровское уширение. Закон сохранения импульса в бесфононных оптических переходах однозначно определяет волновой вектор аннигилирующих экситонов и по величине, и по направлению. Величина волнового вектора экситона определяется энергией фотона, удовлетворяющего закону сохранения энергии, а направление определяется направлением наблюдения, поскольку направления движения аннигилирующего экситона и излучаемого фотона совпадают. Поэтому все экситоны, принимающие участие в бесфононной аннигиляции, имеют одинаковую скорость. Как уже отмечалось выше, эффект Допплера должен проявляться лишь при оптических переходах между экситонными уровнями.

Ширина бесфононных линий в экситонных спектрах чистых кристаллов определяется нестационарностью экситонных состояний, обусловленной рассеянием экситонов на фононах. Это уширение аналогично уширению атомных линий в спектрах газов за счет столкновений. По мере

*) Действительно, волновые векторы фотонов в видимой области имеют порядок 10^5 *см*$^{-1}$, в то время как средний волновой вектор теплового движения экситонов имеет величину 10^6—10^7 *см*$^{-1}$.

повышения температуры вероятность рассеяния экситонов на фононах растет и бесфононные линии в экситонных спектрах расширяются [20]. Экспериментальные и теоретические исследования последних лет показали, что в кристаллах с заметной степенью ионности наиболее вероятным является рассеяние экситонов на продольных оптических фононах [21]. Энергия таких фононов составляет, как правило, несколько сотен обратных сантиметров, и число их в кристалле при низких температурах мало. Поэтому при температурах до $\approx 80°$ К бесфононные линии в спектре свободных экситонов большинства кристаллов расширяются незначительно. В кристаллах закиси меди, по измерению спектра поглощения линии $n = 2$ желтой серии, это уширение составляет 8 $см^{-1}$ [22], в кристаллах CdS уширение линий $n = 1$ серий A и B, измеренное нами по спектрам отражения, также невелико — около 10 $см^{-1}$ (в температурном интервале от 4,2 до 77° К).

В случае, если минимум экситонной зоны расположен не в точке $\mathbf{k} = 0$, процесс бесфононной аннигиляции экситонов вообще невозможен,

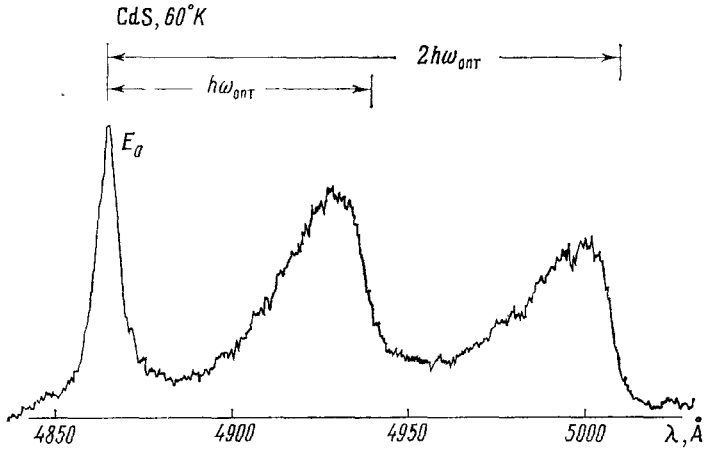

Рис. 4. Спектр экситонной люминесценции кристаллов CdS ($T = 60°$ К).

так же как и обратный процесс прямого поглощения [23]. В этом случае в оптическом спектре экситона отсутствуют узкие линии поглощения и резонансные им линии бесфононной аннигиляции.

Обратимся к результатам экспериментальных исследований спектров экситонной люминесценции некоторых кристаллов при низких температурах. На рис. 4 представлен спектр экситонной люминесценции кристаллов CdS при температуре 60° К *). В спектре отчетливо наблюдается линия излучения, вызванная бесфононной аннигиляцией экситонов в состоянии $n = 1$ серии $\Gamma_9 - \Gamma_7$. Положение этой линии в спектре почти совпадает с положением соответствующей линии экситонного поглощения.

Помимо бесфононной линии, в спектре экситонной люминесценции кристаллов CdS (см. рис. 4) наблюдаются также линии, сдвинутые в сторону меньших энергий относительно резонансного значения E_0 на величину одного или двух продольных оптических фононов ($\hbar\omega_{опт} = 305$ $см^{-1}$). Эти линии вызваны излучательной аннигиляцией экситонов с одновре-

*) При более низких температурах ($T \leqslant 30°$ К) в спектрах люминесценции кристаллов CdS в этой области содержится большое число узких и интенсивных линий излучения, обусловленных дефектами кристаллической решетки (так называемые «связанные экситоны»). При повышении температуры выше 40° К эти линии исчезают в спектре.

менным испусканием оптических фононов и имеют характерную асимметричную форму, напоминающую форму максвелловского распределения. Ширина этих линий сильно меняется с температурой и имеет порядок kT. Наоборот, бесфононная линия свободных экситонов и линии излучения неподвижных «связанных экситонов» при изменении температуры почти не меняют своей ширины. Естественно сделать вывод, что форма линий экситон-фононной аннигиляции отражает распределение экситонов по кинетическим энергиям, которое и проявляется в спектре излучательной аннигиляции при взаимодействии экситонов с фононами.

В спектрах экситонной люминесценции других кристаллов также наблюдаются подобные асимметричные линии излучения, сдвинутые на величину энергии оптических фононов относительно линии бесфононной аннигиляции экситонов. На рис. 5 представлен спектр излучения кристалла CdSe при температуре 50° K. Как видно из сравнения рис. 5 и 4, спектры экситонной люминесценции кристаллов CdSe и CdS аналогичны. Температурная зависимость этих спектров также одинакова. Энергия продольного оптического фонона ($\hbar\omega_{опт}$), проявляющегося в экситонной люминесценции CdSe, составляет 210 $см^{-1}$.

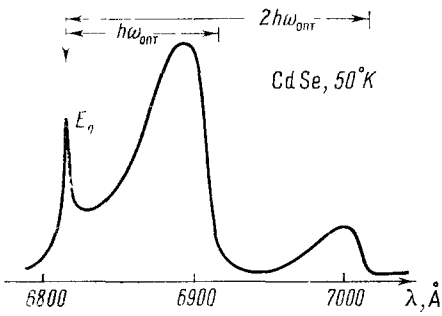

Рис. 5. Спектр экситонной люминесценции кристаллов CdSe (T = 50° K))

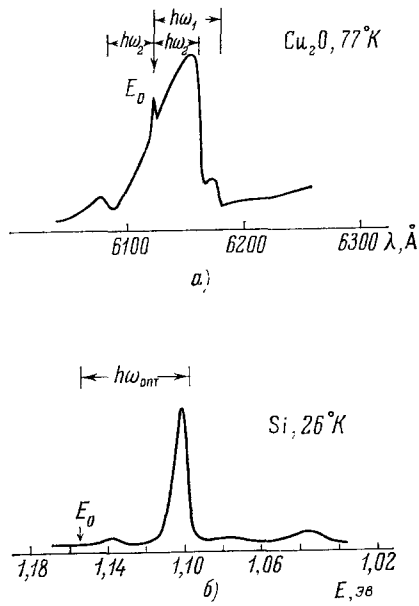

Рис. 6. Экситонная люминесценция кристаллов Cu_2O [7] (T = 77°K) и Si^{24} (T = 26° K).

В спектре люминесценции кристаллов Cu_2O при 77° K (рис. 6, *а*) наблюдается [7] слабая узкая линия бесфононной аннигиляции экситонов желтой серии, резонансно совпадающая с линией поглощения $n = 1$. Кроме того, с длинноволновой стороны от резонансной линии в спектре присутствуют две линии характерной формы, обусловленные излучательной аннигиляцией экситонов с одновременным возбуждением фононов в решетке. Эти линии сдвинуты относительно резонансной на величину энергии оптических фононов $\hbar\omega_1 = 145$ $см^{-1}$ и $\hbar\omega_2 = 105$ $см^{-1}$. В коротковолновой области спектра расположена линия, возникающая в результате аннигиляции экситонов с одновременным исчезновением фононов из решетки. Вероятность такого процесса при температуре 77° K достаточно велика, поскольку энергия фонона $\hbar\omega_2 = 105$ $см^{-1}$ сравнима со средней энергией теплового колебания решетки при этой температуре.

В кристаллах кремния минимум самой нижней экситонной зоны расположен в точке $\mathbf{k} \neq 0$, и процесс бесфононной излучательной аннигиляции экситонов запрещен законом сохранения импульса. Действительно,

в спектре излучения кремния линия бесфононной аннигиляции экситонов не проявляется, однако наблюдается процесс излучательной аннигиляции экситонов с одновременным возбуждением поперечного оптического фонона $\hbar\omega_{опт} = 465$ *см*$^{-1}$ (пик у 1,10 *эв*) [24] (см. рис. 6, *б*). Более внимательное изучение спектра экситонной люминесценции кристаллов кремния [25] позволяет заметить также линии, вызванные взаимодействием с другими фононами.

Излучение, обусловленное аннигиляцией экситонов с одновременным возбуждением фононов в кристаллической решетке, в последнее время наблюдались и во многих других кристаллах (SiC, Ge, ZnO, алмаз) [26–28].

Как можно видеть из приведенных примеров, явление излучательной аннигиляции экситонов с одновременным возбуждением фононов в решетке является общим для кристаллов. В этом процессе непосредственно

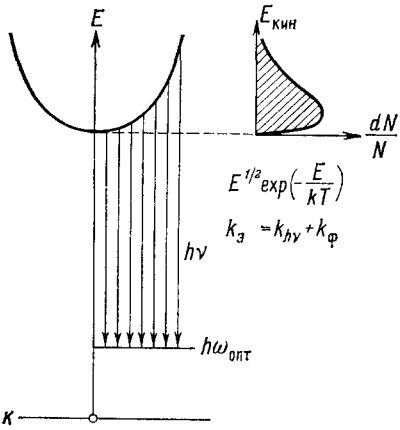

Рис. 7. Энергетическая схема, поясняющая сохранение энергии и волнового вектора при аннигиляции экситона с одновременным возбуждением фонона.

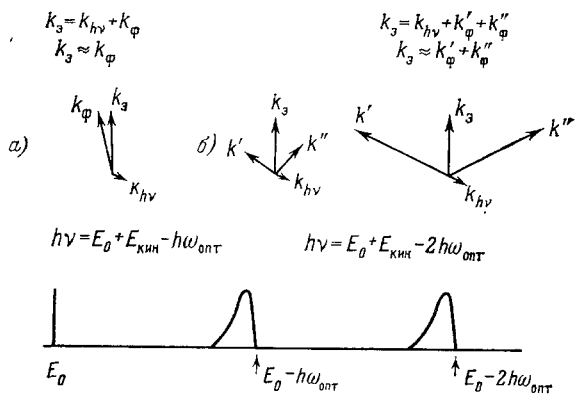

Рис. 8. Законы сохранения энергии и волнового вектора при однофононной (*а*) и двухфононной (*б*) аннигиляции экситона.

проявляется кинетическая энергия экситонов, и изучение таких процессов может дать прямую информацию о движении экситонов в кристаллах.

Рассмотрим процесс излучательной аннигиляции экситона с одновременным возбуждением оптического фонона. Именно такие фононы проявляются в спектрах экситонной люминесценции большинства кристаллов. При аннигиляции экситона с одновременным возбуждением одного или нескольких фононов импульс теплового движения экситона может быть передан фононам, и в таких процессах аннигиляции, в отличие от бесфононного процесса, могут принимать участие экситоны с любой кинетической энергией (рис. 7). Рис. 8 иллюстрирует законы сохранения импульса и энергии для однофононного и двухфононного процессов.

Из закона сохранения энергии (см. рис. 8) следует, что процессу аннигиляции экситона с возбуждением одного фонона в спектре излучения соответствует линия, сдвинутая в длинноволновую сторону относительно бесфононной линии излучения на энергию оптического фонона. Поскольку энергия оптических фононов почти не зависит от величины импульса, можно ожидать, что форма линии однофононной аннигиляции экситонов будет отражать максвелловское распределение экситонов по кинетическим энергиям.

Процесс аннигиляции экситона с возбуждением двух оптических фононов (см. рис. 8) подчиняется в основном тем же закономерностям, что и процесс однофононной аннигиляции. В спектре излучения, так же как и при однофононной аннигиляции, проявляется распределение экситонов по кинетическим энергиям, причем линия двухфононной аннигиляции экситонов сдвинута в длинноволновую сторону на энергию двух оптических фононов относительно бесфононной линии.

Есть, однако, существенное различие в формулировке закона сохранения импульса для однофононного и двухфононного процессов. При двухфононной аннигиляции экситона с импульсом $\mathbf{k}$ возбуждаются фононы с импульсами $\mathbf{k}'_ф$ и $\mathbf{k}''_ф$, удовлетворяющими равенству $\mathbf{k}_э = \mathbf{k}'_ф + \mathbf{k}''_ф$. Закон сохранения импульса при этом может выполняться многими способами, и импульсы $\mathbf{k}'_ф$ и $\mathbf{k}''_ф$ могут принимать различные значения. При однофононной же аннигиляции импульс рождаемого фонона может иметь только одно значение $\mathbf{k}_ф \approx \mathbf{k}_э$ (см. рис. 8).

Это обстоятельство приводит, как будет показано ниже, к существенному различию формы спектров однофононной и двухфононной аннигиляции. Кроме того, большое количество возможных комбинаций фононов в двухфононном процессе существенно увеличивает его вероятность. Несмотря на то, что этот процесс более высокого порядка, чем однофононный, интенсивность двухфононных линий излучения кристаллов CdS и CdSe, как видно из рис. 4 и 5, сравнима с интенсивностью однофононных линий.

Авторами, совместно с В. А. Абрамовым и А. И. Екимовым, было проведено детальное исследование формы линий излучения, возникающих в результате однофононной и двухфононной аннигиляции экситонов $n = 1$ серии $\Gamma_э - \Gamma_7$ в кристаллах CdS и CdSe при температурах от 4 до 77° К. Как показали исследования, форма линий и температурная зависимость спектра экситонной люминесценции совершенно одинаковы для этих двух кристаллов. Можно предполагать, что и в других кристаллах группы $A_{II}B_{VI}$ спектры экситонно-фононной аннигиляции будут подчиняться тем же самым закономерностям.

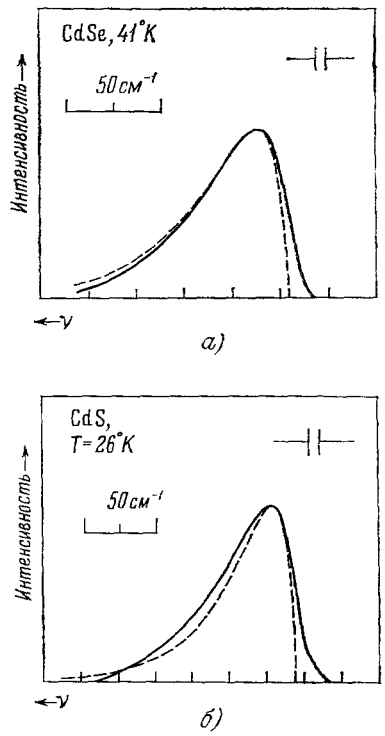

Рис. 9. Сравнение экспериментального контура (сплошная кривая) двухфононной линии экситонной аннигиляции в кристаллах CdS и CdSe с кривыми максвелловского распределения при тех же температурах (штриховая кривая).

Линии излучения, обусловленные экситонно-фононной аннигиляцией в спектрах кристаллов CdS и CdSe, имеют характерную форму, напоминающую форму максвелловского распределения по кинетическим энергиям (см. рис. 4 и 5). Сравнение контура спектральной линии, возникающей в результате двухфононной аннигиляции экситонов в этих кристаллах, с кривыми максвелловского распределения при тех же температурах (рис. 9), показывает, что распределение экситонов по кинетическим энергиям хорошо описывается формулой Максвелла. Форма линии двухфононной аннигиляции в кристаллах CdS и CdSe близка к максвелловской

во всем интервале исследованных температур. Как видно из рис. 10, полуширина двухфононной линии меняется с температурой приблизительно так же, как полуширина максвелловского распределения $dN/N \sim E^{1/2} \exp(-E/kT)\, dE$, которая растет с температурой как $1{,}9\, kT$.

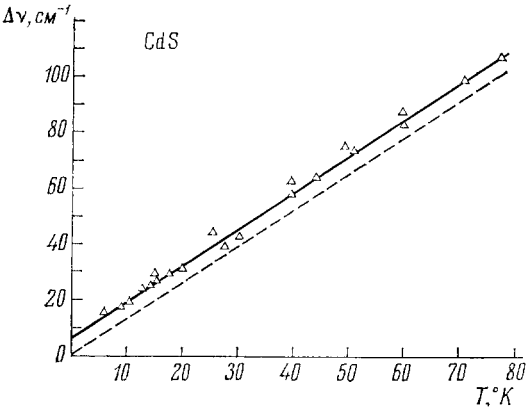

Рис. 10. Температурный рост полуширины Δν двухфононной линии аннигиляции экситонов в кристаллах CdS (сплошная прямая).

Штриховой кривой показан температурный рост полуширины максвелловского распределения $E^{1/2} \times \exp(-E/kT)\, dE$.

Полуширина линии однофононной аннигиляции растет с температурой быстрее, чем полуширина максвелловского распределения. На рис. 11 показана температурная зависимость полуширины однофононной экситонной линии в кристалле CdS. Температурный рост полуширины линии, наблюдаемой экспериментально, соответствует росту полуширины кривой $E^{3/2} \exp(-E/kT)$, которая увеличивается как $2{,}9\, kT$. Такую же зависимость от температуры имеет полуширина однофононной линии в кристаллах CdSe. Сравнение контура линий однофононной аннигиляции в кристаллах CdS и CdSe с кривыми $E^{3/2} \exp(-E/kT)$, построенными для тех же температур, показывает, что эта формула хорошо описывает форму наблюдаемой линии. На

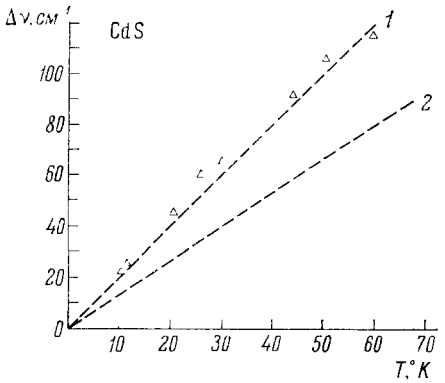

Рис. 11. Температурный рост полуширины Δν однофононной линии экситонной аннигиляции в кристаллах CdS (*1*).

Прямая *2* — температурный рост полуширины максвелловского распределения.

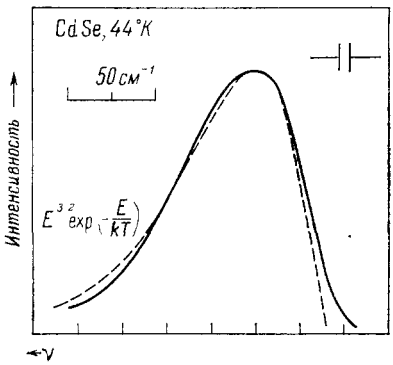

Рис. 12. Сравнение экспериментального контура (сплошная кривая) однофононной линии аннигиляции экситонов в кристаллах CdSe при $T = 44°$ K с кривой $E^{3/2} \exp(-E/kT)$, построенной для той же температуры (штриховая кривая).

рис. 12 такое сопоставление приведено для спектра кристаллов CdSe при температуре 44° K.

Ширина линий экситон-фононной аннигиляции должна определяться не только распределением кинетических энергий экситонов, но должна включать в себя также дополнительное уширение, обусловленное рассеянием экситонов на фононах. Однако, как уже упоминалось, иссле-

дование ширины бесфононных линий показывает, что это уширение при температурах ниже 80° К существенно меньше ширины распределения кинетических энергий. В пределах точности наших измерений мы не смогли обнаружить этого дополнительного уширения.

Экспериментально установленная форма линии однофононной аннигиляции $E^{3/2}\exp(-E/kT)$ отличается от формы максвелловского распределения $E^{1/2}\exp(-E/kT)$ множителем E. Этот дополнительный множитель появляется вследствие зависимости вероятности возбуждения оптического фонона экситоном от величины импульса экситона. В процессе однофононной аннигиляции экситон с импульсом $\mathbf{k}_э$ рождает фонон с примерно равным импульсом $\mathbf{k}_ф$. Вероятность этого процесса, как следует из наших экспериментальных результатов, пропорциональна E или $\mathbf{k}^2$.

Теоретическое рассмотрение вероятности взаимодействия экситонов с оптическими фононами было выполнено в работе Ансельма и Фирсова [29]. Согласно результатам этой работы вероятность экситонно-фононного взаимодействия приблизительно пропорциональна k^2 для малых значений импульса. Именно такие значения имеют импульсы экситонов, находящихся в тепловом равновесии с решеткой при низких температурах. Таким образом, определенная нами экспериментально зависимость вероятности экситон-фононного взаимодействия от величины импульса согласуется с теоретическими результатами Ансельма и Фирсова.

В случае двухфононного процесса, как следует из анализа спектра, вероятность взаимодействия экситона с фононом не зависит от величины волнового вектора экситона. Это объясняется тем, что каждый экситон при двухфононной аннигиляции может рождать различные фононные пары и наборы этих фононных пар примерно одинаковы для различных тепловых экситонов. В результате вероятность двухфононного процесса будет примерно одинакова для разных экситонов, и в спектре должно проявляться только распределение кинетических энергий экситонов. Действительно, опыт показывает, что двухфононные экситонные линии имеют максвелловскую форму. Простые качественные рассуждения, приведенные здесь, находят подтверждение в недавних теоретических работах, описывающих форму линий экситон-фононного излучения [30, 31].

Различная формулировка закона сохранения импульса для процессов одно- и двухфононной аннигиляции не только приводит к различию формы соответствующих линий излучения, но и вызывает изменение относительной интенсивности этих линий с температурой. Как отмечалось выше, вероятность однофононной аннигиляции экситона пропорциональна квадрату его импульса. При увеличении температуры кристалла увеличивается среднее значение теплового импульса экситонов. В результате увеличивается суммарная вероятность однофононной аннигиляции, интенсивность однофононной линии излучения растет. Вероятность двухфононной аннигиляции, как показывают исследования формы двухфононной линии, не зависит в первом приближении от величины импульса экситона. Зная выражения, описывающие контур одно- и двухфононной линии излучения, можно вычислить отношение их интегральных интенсивностей в зависимости от температуры:

$$S = \frac{I_{f=1}}{I_{f=2}} \sim \frac{\int\limits_0^\infty E^{3/2}\exp(-E/kT)\,dE}{\int\limits_0^\infty E^{1/2}\exp(-E/kT)\,dE} \sim T, \qquad (3)$$

где $I_{f=1}$ и $I_{f=2}$ — интегральные интенсивности линий одно- и двухфононной аннигиляции.

Из формулы (3) следует, что относительная интенсивность линий S должна изменяться линейно с температурой. Действительно, такой линейный рост относительной интенсивности линий экситон-фононной аннигиляции с температурой наблюдается в кристаллах CdS и CdSe. На рис. 13 показана экспериментальная температурная зависимость отношения интенсивностей одно- и двухфононной линий экситонной аннигиляции в кристалле CdS.

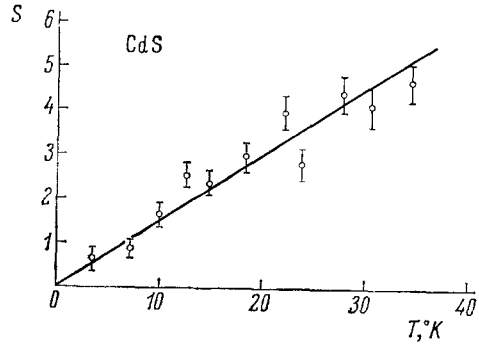

Рис. 13. Экспериментальная температурная зависимость отношения (S) интенсивности однофононной линии к интенсивности двухфононной линии в спектре экситонной люминесценции кристаллов CdS.

Таким образом, все различия, наблюдаемые между спектрами однофононной и двухфононной аннигиляции экситонов, обусловлены различной формулировкой закона сохранения импульса для этих процессов. Отчетливое проявление этих отличий в спектрах излучения свидетельствует о том, что наблюдаемое явление представляет собой процесс аннигиляции именно свободных экситонов, без передачи импульса примеси или дефекту.

Подробное изучение спектров экситонной люминесценции показывает, что излучение экситонов является типичным процессом аннигиляции свободных частиц. Аналогичным процессом, как уже отмечалось, является излучательная аннигиляция атомов позитрония. Различие между этими двумя процессами состоит в величине энергии, освобождающейся при аннигиляции.

Внутренняя энергия экситонных возбуждений в кристаллах составляет обычно несколько электрон-вольт. Если энергия экситона полностью

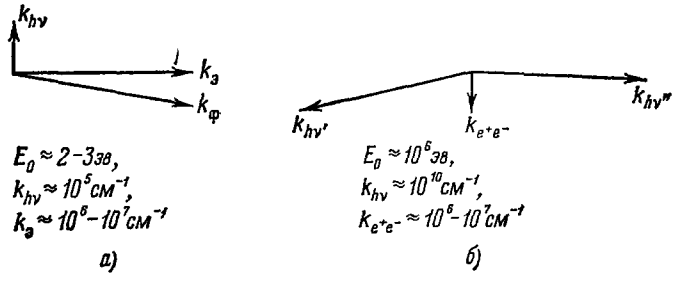

Рис. 14. Сохранение энергии и импульса при аннигиляции экситонов (*а*) и атомов позитрония (*б*).

превратится в энергию светового кванта, то волновой вектор такого кванта будет по порядку величины равен 10^5 *см*$^{-1}$. Наиболее вероятные тепловые импульсы экситонов даже при низких температурах, выраженные в тех же единицах, составляют 10^6 — 10^7 *см*$^{-1}$ и не могут быть унесены фотоном. Поэтому в бесфононной аннигиляции участвует только малая часть экситонов, те экситоны, которые имеют очень маленькие импульсы. Наоборот, в процессе излучательной аннигиляции с одновременным возбуждением фононов, уносящих тепловой импульс, могут принимать участие экситоны с любой кинетической энергией (рис. 14).

В случае атома позитрония полная внутренняя энергия системы электрон — позитрон составляет 10^6 *эв*. Волновой вектор светового кванта

с такой энергией имеет величину 10^{10} $см^{-1}$, и его импульс значительно превышает тепловые импульсы атомов позитрония. Поэтому однофотонная аннигиляция свободных атомов позитрония невозможна. В случае двухфотонной аннигиляции импульсы двух световых квантов взаимно компенсируются и их сумма становится равной тепловому импульсу позитрония. Поэтому излучательная аннигиляция свободных атомов позитрония идет всегда с испусканием двух или более фотонов.

Таким образом, для того чтобы в процессе аннигиляции могли принимать участие свободные частицы с любой кинетической энергией, необходимо испускание не менее двух частиц. В случае аннигиляции экситонов такими частицами являются фотон и фонон (или два фонона). В случае аннигиляции атомов позитрония испускаются два или три фотона.

Закон сохранения импульса является основным правилом отбора, определяющим характер процесса аннигиляции. Поэтому изменение формы этого закона сохранения может вызвать существенное изменение спектра аннигиляции. Например, при столкновении с тяжелым ядром может происходить однофотонная аннигиляция атомов позитрония. При этом импульс отдачи излучаемого фотона передается ядру. Этот процесс, однако, уже нельзя рассматривать как процесс аннигиляции свободных частиц.

Аналогичное явление наблюдалось в спектре экситонной люминесценции кристаллов кремния [25]. Как известно, абсолютный минимум зоны проводимости в кристаллах Si смещен из точки $\mathbf{k} = 0$ в направлении [1, 0, 0] и оптические переходы в экситонные состояния без участия фононов запрещены. Однако в спектрах экситонной люминесценции наблюдалась линия, возникающая при аннигиляции экситонов без возбуждения или исчезновения фононов в решетке. При этом в спектре излучения проявлялись экситоны с любыми кинематическими энергиями и линия излучения имела характерную максвелловскую форму. Было установлено, что интенсивность этой линии в различных образцах была пропорциональна концентрации изоэлектронной примеси атомов углерода. Причиной появления этой линии служит нарушение закона сохранения импульса в решетке в местах нарушения ее периодичности чужеродными, хотя и изоэлектронными атомами углерода. Таким образом, в этом процессе экситоны тоже нельзя считать свободными частицами.

Проявление кинетической энергии экситонов в спектре экситон-фононной аннигиляции является наиболее прямым доказательством движения экситонов в кристаллах. Форма наблюдаемых линий аннигиляции указывает, что в описанных случаях экситоны можно рассматривать как газ свободных квазичастиц, находящихся в тепловом равновесии с решеткой кристалла. Это значит, что экситонная зона является параболической в исследованном интервале кинетических энергий, а распределение экситонов по кинетическим энергиям хорошо подчиняется статистике Максвелла — Больцмана. Хотя экситоны и являются частицами с целым спином и должны подчиняться статистике Бозе, в условиях наших опытов, когда концентрации экситонов были малы, а температуры сравнительно высоки, мы не смогли заметить отклонения от статистики Больцмана. Изучение формы линий, обусловленных излучательной аннигиляцией экситонов с одновременным испусканием фононов, позволяет изучать структуру экситонных зон, статистическое распределение экситонов в зоне по кинетическим энергиям. Кроме того, эти линии дают возможность изучать процессы взаимодействия экситонов с фононами.

В заключение остановимся кратко на одном из интересных аспектов процесса экситон-фононной излучательной аннигиляции, на возможности использования этого процесса в качестве активного механизма для

получения стимулированного излучения. Вопрос о возможности оптической генерации на экситонных переходах в кристаллах, для которых край собственного поглощения образован непрямыми переходами, впервые был поднят в работах Басова с сотрудниками [32].

Рассмотрим бесфононные экситонные и экситон-фононные излучательные переходы с точки зрения стимулированного излучения. При возбуждении кристалла создаются электронно-дырочные пары, которые в дальнейшем частично связываются в экситоны и могут аннигилировать с излучением. Наиболее сильное излучение следует ожидать для экситонов в состоянии $n = 1$, так как в процессе установления теплового равновесия наибольшее число экситонов окажется именно на этом уровне.

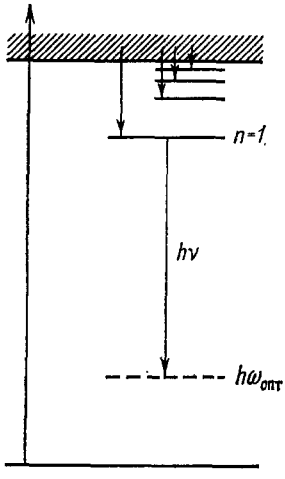

Рис. 15. Энергетическая схема возникновения экситон-фононного стимулированного излучения.

Бесфононной аннигиляции экситона в энергетической схеме кристалла соответствует излучательный переход с экситонного уровня в основное состояние кристалла *). Поскольку экситоны возбуждаются в рассматриваемом процессе через валентную зону и зону проводимости, бесфононное возбуждение и излучение экситона происходит по трехуровневой схеме. Однако одновременно с излучательными переходами в кристалле происходят обратные переходы из основного состояния на экситонный уровень, сопровождаемые поглощением излучаемого света. Это поглощение очень интенсивно и поэтому препятствует получению оптической генерации. Чтобы процесс излучения преобладал над поглощением, необходимо достижение инверсной заселенности основного состояния кристалла и экситонного уровня. Для этого нужно возбудить больше половины максимально возможного числа экситонов в кристалле (концентрации порядка 10^{22} *см*$^{-3}$). Такие большие концентрации свободных экситонов вряд ли достижимы, и экспериментально оптическая генерация на бесфононных линиях свободного экситона не наблюдается.

Наоборот, процесс экситон-фононной излучательной аннигиляции оказывается чрезвычайно выгодным для получения стимулированного излучения. Этому процессу соответствует переход с экситонного уровня на колебательный подуровень $\hbar\omega$ основного состояния кристалла. В случае взаимодействия экситонов с оптическими колебаниями решетки этот подуровень расположен выше валентной зоны на энергию $\hbar\omega_{опт}$ (рис. 15). Полный процесс возбуждения и излучения происходит по четырехуровневой схеме. Для большинства кристаллов $\hbar\omega_{опт} > kT$ вплоть до комнатных температур и, следовательно, колебательный подуровень $\hbar\omega_{опт}$ при низких температурах практически не заселен. Таким образом, для рассматриваемого экситон-фононного перехода всегда существует автоматическая инверсия заселенностей верхнего и нижнего уровней. Процесс поглощения, обратный излучательному, весьма маловероятен, что создает благоприятные условия для усиления и генерации света. Вынужденное излучение может происходить с участием более чем одного фонона.

Генерация на экситон-фононных переходах действительно наблюдается на опыте. На рис. 16 в качестве примера представлен спектр вынуж-

*) Такие переходы эффективно осуществляются в кристаллах с разрешенными вертикальными переходами.

денного излучения кристалла CdSe при возбуждении электронным пучком плотностью 15 *а/см*². Температура кристалла составляет 10° K (спектр взят из работы Курбатова, Мащенко, Мочалкина, Бритова и авторов [33]). Последовательное сопоставление спектров кристалла при постепенном повышении уровня возбуждения и сравнение с фотолюминесценцией позволило установить, что приведенная на рисунке полоса излучения представляет собой вынужденное излучение свободного экситона ($n = 1$, серии $\Gamma_9 - \Gamma_7$) с одновременным возбуждением одного продольного оптического фонона. Это излучение обладает всеми признаками вынужденного излучения: направленностью, порогом и модовой структурой (она отчетливо видна на рисунке). Интересно отметить, что в данном случае контур полосы фононного повторения экситона в вынужденном излучении весьма подобен контуру фононного повторения экситона в спонтанном излучении (см. рис. 16). Генерация может наблюдаться также и на втором фононном повторении [34, 35].

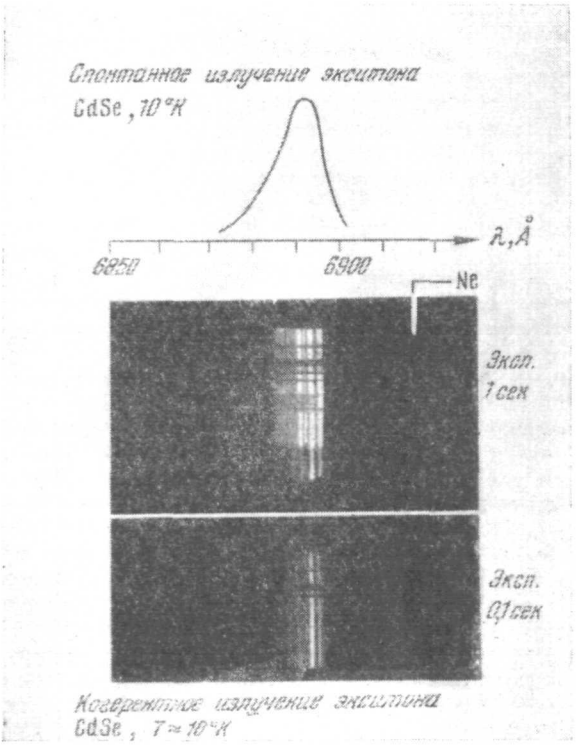

Рис. 16. Когерентное излучение свободного экситона с одновременным возбуждением продольного оптического фонона в кристаллах CdSe ($T \approx 10°$ K).

Экситон-фононный механизм вынужденного излучения является, по-видимому, общим для большинства полупроводников. Экситон-фононная природа когерентного излучения установлена в кристаллах CdS [34–37], CdSe [33, 37], ZnO [37], в смешанных кристаллах CdS — CdSe [38], ZnS — CdS [39].

Поскольку экситон-фононные процессы являются свойством основной решетки кристалла, генерация на экситон-фононных переходах имеет ряд преимуществ по сравнению с генерацией на примесном механизме. В полупроводниковых кристаллах с разумными концентрациями примесей и дефектов, для которых еще наблюдаются излучательные переходы, при высокой плотности возбуждения происходит насыщение интенсивности примесного излучения (в том числе и излучения связанных экситонов). В то же время для свободных экситонов такого насыщения не наблюдается. Это показывает, что при высоких интенсивностях возбуждения процесс свечения через свободные экситоны более эффективен, чем через примеси. Действительно, концентрации свободных экситонов могут достигать очень большой величины. Поскольку при интенсивном возбуждении кристалла в стимулированном излучении доминирующую роль играет собственное излучение решетки, нет необходимости жестко контролировать тип и концентрацию примесей. Достаточно лишь, чтобы доля безызлучательных переходов была не слишком большой. Для

получения подходящих кристаллов, таким образом, не требуется специального введения примесей.

Важным достоинством экситонного механизма излучения является также его устойчивость к температуре. И спонтанное, и вынужденное излучение экситона наблюдается в широком температурном интервале — от гелиевых вплоть до комнатных [34, 35]. Причина такой температурной устойчивости экситона, по-видимому, связана с его способностью перемещаться по кристаллу. Если для примеси тепловые колебания приводят к ее ионизации, то для экситона увеличение тепловой энергии может вызывать лишь увеличение его кинетической энергии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
2. Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН СССР **84**, 261, 471 (1952).
3. Е. Ф. Гросс, УФН **63**, 575 (1957); **76**, 433 (1962).
4. Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ЖТФ **25**, 364 (1955); E. Grillot, M. Grillot et al., Compt. red. **242**, 1794 (1956).
5. D. G. Thomas. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **116**, 573 (1959).
6. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, С. А. Пермогоров, ДАН СССР **147**, 338 (1962).
7. Е. Ф. Гросс, Ф. И. Крейнгольд, Письма ЖЭТФ **7**, 281 (1968).
8. Е. Ф. Гросс, В. В. Соболев, ЖТФ **26**, 1622 (1956).
9. R. C. Wheeler, J. O. Dimmock, Phys. Rev. **125**, 1805 (1962).
10. E. F. Gross, B. S. Razbirin и др., Phys. Stat. Sol. **30**, 485 (1968).
11. В. М. Агранович, Изв. АН СССР, сер. физ. **23**, 40 (1959).
12. H. C. Wolf, Solid State Physics **9**, 1 (1959).
13. P. Avakian, R. E. Merrifield, Molec. Cryst. **5**, 37 (1968).
14. C. E. Bleil, I. Broser, J. Phys. Chem. Sol. **25**, 11 (1964).
15. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, О. В. Константинов, ФТТ **3**, 305 (1961); Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Б. С. Разбирин, Доклад на XIII Всесоюзной конференции по спектроскопии, Л.-д, 1960; ФТТ **3**, 3083 (1961).
16. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **4**, 357 (1960); Phys. Rev. **124**, 657 (1961).
17. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Sol. **12**, 276 (1960).
18. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ФТТ **4**, 207 (1962).
19. E. F. Gross, Czech. J. Phys. **B11**, 617 (1961).
20. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966.
21. Proc. Int. Conf. II—VI Semicond. Comp., N. Y., 1967.
22. Л. П. Зверев, М. М. Носков, М. Ю. Шур, ФТТ **2**, 2643 (1960).
23. R. J. Elliot, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
24. J. R. Haynes, M. Lax, W. F. Flood, Proc. Intern. Conference on Physics of Semiconductors, Prague, 1960, стр. 423.
25. P. J. Dean, J. R. Haynes, W. F. Flood, Phys. Rev. **161**, 711 (1967).
26. R. L. Weiher, W. C. Tait, Phys. Rev. **166**, 791 (1968).
27. P. J. Dean, E. C. Lightowlers, D. R. Wight, Phys. Rev. **140**, A352 (1965).
28. Д. С. Недзвецкий, Б. В. Новиков и др., ФТП **2**, 1089 (1968).
29. А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ **30**, 719 (1956).
30. B. Segall, G. D. Mahan, Proc. Intern. Conference on II—VI Semiconductors, N.Y., 1967, стр. 349.
31. К. К. Ребане, В. Г. Федосеев, В. В. Хижняков, Труды IX Международной конференции по физике полупроводников, Москва, 1968, стр. 455.
32. Н. Г. Басов и др., ЖЭТФ **39**, 1486 (1960); **40**, 1203 (1961).
33. E. F. Gross, L. N. Kurbatov и др., Phys. Stat. Sol. **26**, K138 (1968).
34. Л. Н. Курбатов и др., Оптика и спектр. **22** (3), 429 (1967).
35. Е. Ф. Гросс, Л. Н. Курбатов и др., см. [19], стр. 444.
36. L. A. Kulewsky, A. M. Prokhorov, IEEE J. Quant. Electr. QE-2, 584, 1966.
37. J. R. Packard и др., J. Appl. Phys. **38**, 5255 (1967).
38. М. С. Бродин, В. С. Машкевич и др., ФТП **1**, 595 (1967).
39. М. С. Бродин, П. И. Будник и др., см. [19], стр. 645.