

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

621.315.592

ЭКСИТОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В. Д. Кулаковский, В. Г. Лысенко, В. Б. Тимофеев

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Энергия связи экситонных молекул (ЭМ).	4
3. Экситонные молекулы в полупроводниках с непрямой запрещенной зоной (Si и Ge)	7
а) Излучательный распад ЭМ в одноосно сжатых кристаллах Si и Ge	7
б) Форма спектра излучения ЭМ при непрямой аннигиляции	10
в) Энергия связи ЭМ в Si и Ge (экспериментальные методы)	11
г) Ударная диссоциация ЭМ свободными носителями в слабом электрическом поле	13
д) ЭМ в полупроводниках с различным числом электронных долин	14
е) Многоэкситонные молекулы	15
4. Экситонные молекулы в магнитном поле (Si и Ge)	16
а) Краткое введение	16
б) Непрямые экситоны в магнитном поле	18
в) Диамагнитная восприимчивость ЭМ	23
г) ЭМ в сильном магнитном поле	27
5. Экситонные молекулы в прямозонных полупроводниках	27
а) Индуцированное светом превращение экситона в биэкситон	28
б) Гигантское двухфотонное поглощение с рождением биэкситона	30
в) Поляритонные эффекты	31
г) Индуцированная биэкситонами реабсорбция. Дисперсия биэкситонов	33
д) Гиперкомбинационное рассеяние через промежуточное биэкситонное состояние	34
е) Перестройка диэлектрической функции вблизи двухфотонного биэкситонного резонанса	38
ж) Четырехволновое смешивание в спектральной области двухфотонного поглощения с рождением биэкситона	42
6. Заключение	43
Список литературы	43

1. ВВЕДЕНИЕ

Принципиальная возможность связывания в вакууме четырех легких частиц (двух электронов и двух позитронов) силами кулоновского происхождения в нейтральную молекулу была впервые показана Хиллераасом и Оре ^{1,2} на основании вариационных расчетов. Из расчетов следовало, что такой четырехчастичный комплекс устойчив относительно диссоциации на два атома позитрония. Близким аналогом молекулы позитрония в полупроводниках является экситонная молекула — ЭМ (или биэкситон) — связанный комплекс из двух электронов и двух дырок. Концепция биэкситона в физике твердого тела была введена Лампертом ³ и независимо Москаленко ⁴. Прогресс в экспериментальных исследованиях свойств ЭМ наиболее очевиден за последние годы как в полупроводниках с прямой щелью (см., например, обзоры Ханамуры, Хауга и др. ⁵, Грюна и др. ⁶), так и в непрямозонных полупроводниках (см., например, ⁷).

В отличие от обычных газов, электронно-дырочный газ в полупроводниках (электроны, дырки, экситоны, молекулы и т. д.) является принципиаль-

по неравновесной системой из-за процессов рекомбинации. В прямозонных полупроводниках, где оптические межзонные переходы дипольно разрешены и времена прямой рекомбинации чрезвычайно малы (при ширинах щели $E_g > 1$ эВ эти времена имеют наносекундный масштаб), 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 этих кристаллах были развиты нелинейно-оптические методы, оказавшиеся наиболее эффективными в условиях такой неравновесности. К их числу относятся двухфотонное резонансное возбуждение биэкситона⁸, индуцированное однофотонное превращение экситона в биэкситон^{9,10}, а также двухфотонное резонансное комбинационное рассеяние (или гиперкомбинационное рассеяние) с участием биэкситонных состояний¹¹. Эффективность этих процессов в прямозонных полупроводниках связана с гигантской величиной нелинейной восприимчивости в условиях двухфотонного резонанса в соответствующее биэкситонное состояние. Отсюда происходят начатые недавно исследования нелинейных эффектов по многоволновому смешиванию и бистабильности с участием биэкситонов¹².

Использование перечисленных методов нелинейной оптики в непрямозонных полупроводниках менее эффективно из-за малой вероятности оптических переходов. В таких полупроводниках рекомбинация носит непрямой характер с участием фонона, который уносит бриллюэновский импульс, и поэтому отличается большими временами (в Si и Ge, например, времена рекомбинации имеют микросекундный масштаб). Естественно ожидать, что 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. Поэтому ценную информацию о свойствах ЭМ в таких материалах можно почерпнуть, анализируя их спектры излучательного распада.

К настоящему времени наиболее всесторонне изучены свойства ЭМ в одноосно деформированных кристаллах Si и Ge. Поэтому в данном обзоре в основном используются результаты исследований биэкситонов в этих полупроводниках. При обсуждении нелинейно-оптических методов исследования биэкситонных состояний в полупроводниках с прямой щелью мы используем главным образом результаты для CdS, учитывая относительную простоту энергетического спектра (невыврожденные зоны) в этих кристаллах и достаточно высокую точность сведений о необходимых экспериментальных параметрах.

По обсуждаемому предмету имеется очень обширная библиография. Авторы заранее приносят свои извинения, если какие-то из работ оказались непротитированными в данном обзоре.

2. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ЭКСИТОННЫХ МОЛЕКУЛ

В полупроводниках отношение эффективных масс электрона m_e и дырки m_h много больше отношения масс свободного электрона и протона. В связи с этим возникал вопрос об устойчивости ЭМ по отношению к диссоциации на два экситона при произвольном значении параметра $\sigma = m_e/m_h$.

Когда эффективные массы электрона и дырки не сильно отличаются, в задаче об устойчивости четырех тел отсутствует малый параметр, по которому можно вести разложение. Поэтому здесь неприменимо широко используемое в молекулярной спектроскопии адиабатическое приближение. Иными словами, при $m_e \sim m_h$ амплитуда нулевых колебаний оказывается масштаба самой молекулы, и поэтому сама концепция «равновесных координат ядер» теряет смысл.

В пределе $\sigma = 1$ задача о стабильности ЭМ полностью адекватна задаче о молекуле позитрония, которая впервые решалась Хиллераасом и Оре ^{1,2}. В условиях, когда $m_e = m_h$, из соображений симметрии задачи потенциал притяжения оказывается максимальным, когда и электроны, и дырки находятся в синглетных состояниях. Однако на синглетной волновой функции, взятой в форме Гайтлера — Лондона, устойчивое молекулярное состояние не возникает. Хиллераас и Оре предложили использовать волновую функцию в виде ^{1,2}

$$\Psi_{HO} = 2 \exp \left[-\frac{1}{2} \alpha (r_{1a} + r_{1b} + r_{2a} + r_{2b}) \right] \operatorname{ch} \left[\frac{1}{2} \beta \alpha (r_{1a} - r_{1b} - r_{2a} + r_{2b}) \right], \quad (1)$$

где индексы 1, 2 и a, b отвечают электронам и дыркам, а α и β — варьируемые параметры. С помощью вариационных расчетов на волновой функции (1) было найдено, что энергия связи молекулы позитрония составляет всего 0,017 от величины ридберга позитрониевого атома Ry. Столь малая величина энергии связи по сравнению со случаем молекулы водорода H_2 связана с тем, что из-за близости масс m_e и m_h существенно возрастает вклад кинетической энергии относительного движения внутри молекулы.

Энергии связи ЭМ Δ_M в полупроводниках с различной структурой энергетических зон рассчитывалась в работах ¹³⁻¹⁷. В вариационных расчетах волновая функция обычно выбирается в виде произведения функции Хиллерааса — Оре (Ψ_{HO}) и оболочечной функции для дырок $F(R_h)$:

$$\Psi = \frac{\Psi_{HO}(r)}{S(R_h)} F(R_h), \quad (2)$$

где $S^2(R_h) \equiv \int \Psi_{HO}^2(r) d^3r$, а R_h — характеризует расстояние между дырками. В пределе $\sigma \rightarrow 1$ при замене в выражении (2) $F(R_h)$ на δ -функцию получается пробная функция, которая ранее использовалась для вариационных расчетов молекулы H_2 ¹⁸. В этом пределе вариационные вычисления дают для отношения $\Delta_M/Ry = 0,3$, тогда как точный результат равен 0,35. В пределе $\sigma = 1$ $F(R_h) = 1$, и волновая функция (2) совпадает с функцией Хиллерааса — Оре для молекулы позитрония. Зависимость энергии основного состояния $E_M(\sigma)$ находилась с помощью стандартной вариационной процедуры — минимизации среднего значения гамильтониана на пробной волновой функции вида (2). Энергия связи ЭМ определяется по отношению к диссоциации на два свободных экситона, а именно, $\Delta_M = -E_M - 2Ry$.

Теоретический анализ зависимости $\Delta_M(\sigma)$ показал, что: 1) $\Delta_M(\sigma)$ является симметричной по отношению к $\sigma = 1$ ¹⁵, 2) Δ_M монотонно уменьшается в области $0 < \sigma < 1$ ¹⁵ и 3) при $\sigma \rightarrow 1$ $\partial \Delta_M / \partial \sigma \rightarrow 0$ ¹⁹. Результаты вариационного расчета зависимости $\Delta_M(\sigma)$ представлены на рис. 1.

В работе ¹⁷ для расчета энергии связи ЭМ был использован метод Монте-Карло и формализм функций Грина, основанный на формальной аналогии между уравнением Шрёдингера и уравнением диффузии. Электроны и дырки рассматривались на одинаковой основе. Результаты расчета также приведены на рис. 1 (кривая 2). Из рис. 1 видно, что в отличие от вариационных расчетов данный метод приводит к правильным значениям Δ_M при $\sigma \rightarrow 0$ ($\Delta_M \rightarrow 0,35 Ry$). Далее, во всей области значений σ ($0 < \sigma < 1$) расчет с использованием метода Монте-Карло и формализма функций Грина приводит к заметно большим значениям Δ_M , чем вариационный расчет ¹⁴; при $\sigma \rightarrow 1$ различие достигает двух раз. Как будет показано ниже, расчеты с использованием метода Монте-Карло и формализма функций Грина дают значения Δ_M , которые согласуются с экспериментально найденными значительно лучше, чем вычисленные вариационным способом.

Молекула водорода является достаточно компактным образованием: расстояние между двумя протонами составляет всего $1,44a_H$, где a_H — бо-

ровский радиус атома водорода. По мере увеличения отношения масс m_e/m_h возрастает кинетическая энергия дырок, что приводит к их делокализации и возрастанию среднего межчастичного расстояния $\langle R_h \rangle$ между ними, которое вычисляется по формуле

$$\langle R_h \rangle = \int \Psi^2 R_h d^3r \left(\alpha \int \Psi^2 d^3r \right)^{-1} \quad (3)$$

Расчет $\langle R_h \rangle$ как функции параметра σ выполнен в работе ¹³. Результат расчета иллюстрирует рис. 1, из которого видно, что в интервале $0 < \sigma < 1$ отношение $\langle R_h \rangle/a_{ex}$, где a_{ex} — боровский радиус экситона, монотонно возрастает от 1,44 до 3,47. Таким образом, в общем случае экситонная молекула является более рыхлым образованием, чем молекула водорода.

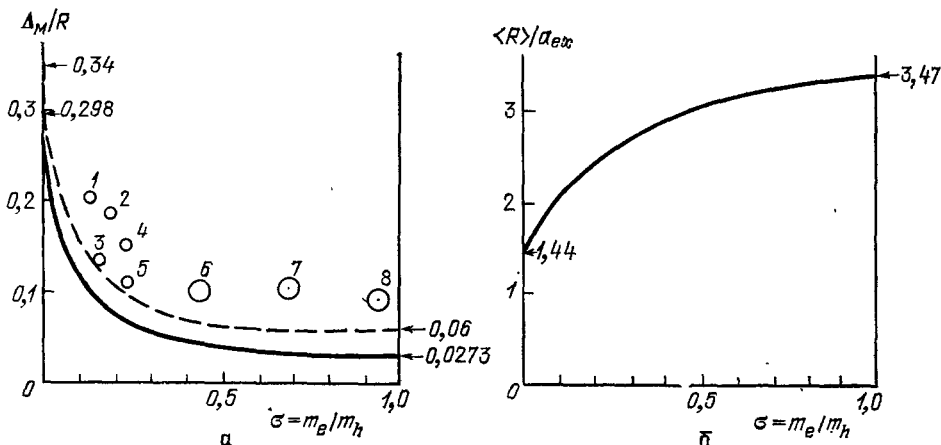


Рис. 1. Зависимость энергии связи ЭМ (а) и отношения среднего расстояния между дырками в ЭМ (б) от отношения эффективных масс электрона и дырки.

Сплошные линии — расчет вариационным методом ¹³, штриховая — расчет методом Монте-Карло с использованием функций Грина ¹². Кружки — эксперимент: 1 — CdS ⁶, 2 — CuBr ⁶, 3 — ZnTe ⁶, 4 — CuCl ⁶, 5 — ZnSe ⁶, 6 — Ge $\langle \sim 100 \rangle$ ²⁰, 7 — Si $\langle 100 \rangle$ ²⁶, 8 — Si ⁴⁴.

Несколькими теоретическими группами рассматривалось влияние анизотропии эффективных масс дырок (электронов) на величину энергии связи экситонной молекулы ^{14, 15}. Было найдено, что энергия связи ЭМ слабо зависит от параметра анизотропии для наиболее типичных полупроводниковых структур $\gamma_{e,h} = m_{\perp}^{e,h}/m_{\parallel}^{e,h}$ и, в общем случае, имеет тенденцию к уменьшению при возрастании анизотропии масс.

Наконец, в работе ²⁰ рассматривался также вопрос о влиянии сложной структуры зонного спектра на энергию основного состояния экситонной молекулы. Так, в прямозонных полупроводниках со структурой сфалерита зона проводимости в Γ -точке простая и имеет симметрию Γ_6 , а четырехкратно вырожденная по спину валентная зона имеет симметрию Γ_8 . В этом случае возникают два типа экситонов с угловыми моментами $J_{ex} = 1$ (Γ_5) и $J_{ex} = 2$ ($\Gamma_3 + \Gamma_4$). Триpletное состояние экситона с $J_{ex} = 2$ оптически неактивно. В качестве базисных спиновых функций ЭМ можно выбрать произведения состояния двух электронов с $J_e = 0$ и состояний двух дырок с $J_h = 0$ и $J_h = 2$, а именно: $|J_M, m_M\rangle = |0, 0\rangle_e |J_h, m_h\rangle_h$, где $J_M = J_h = 0; 2$. Тогда волновую функцию ЭМ можно записать в виде

$$|\Psi_M(J_M, m_M)\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(ikR_0) \Psi(r_{1a}, r_{2b}, R_0) |J_M, m_M\rangle, \quad (4)$$

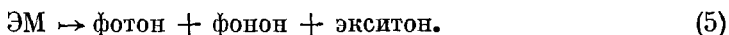
где R_0 — координата центра масс молекулы. Молекулярные состояния типа (4) в рамках приближения эффективной массы шестикратно вырождены и при учете обменного взаимодействия расщепляются на три терма Γ_1 , Γ_3 и Γ_5 .

Эффекты обменного взаимодействия могут заметно повлиять на энергию основного состояния ЭМ. Ярким примером служат кристаллы Cu_2O , где из-за эффектов обменного взаимодействия связанной молекулярной орбитали не возникает и ЭМ нестабильны²⁰. В непрямых полупроводниках Si и Ge влияние обменного взаимодействия на энергию связи ЭМ пренебрежимо мало из-за большого радиуса боровских орбит.

3. ЭКСИТОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С НЕПРЯМОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ (Si и Ge)

а) Излучательный распад ЭМ в одноосно сжатых кристаллах Si и Ge

Наиболее прямым методом обнаружения и исследования свойств ЭМ является анализ спектров их излучательной рекомбинации. Ввиду сильных парных электронно-дырочных ($e - h$) корреляций в ЭМ самым вероятным процессом излучательного распада ЭМ оказывается рекомбинация одной $e - h$ -пары с испусканием фотона и рождением экситона отдачи. В непрямых полупроводниках такой процесс сопровождается одновременным испусканием фонона, уносящего бриллюэновский квазиимпульс. Соответствующая реакция записывается в виде



Первые попытки обнаружить излучательную аннигиляцию ЭМ были сделаны в непрямых полупроводниках Si и Ge. Благодаря возможности получения Si и Ge с очень малой концентрацией мелких примесей в этих кристаллах удается избежать сложностей, связанных с наличием интенсивного излучения экситонно-примесных комплексов, имеющих существенно большую энергию связи, чем ЭМ³. Исследования в этом направлении стимулировала известная работа Хейнса²¹, обнаружившего в чистом кремнии новый излучательный канал при больших плотностях возбуждения экситонов. Однако позднее было показано, что обнаруженное им явление связано с конденсацией экситонов в плотную металлическую электронно-дырочную жидкость²²⁻²⁴. Из-за сильного вырождения электронной и дырочной зон энергия связи электронно-дырочной жидкости ϕ в кристаллах Si и Ge оказывается очень большой: $\phi \sim 0,5 \text{ Ry}$ ²⁴, в то время как энергия связи ЭМ, как обсуждалось выше, лежит в пределах $0,1 \text{ Ry}$. Из-за относительно малой энергии связи ЭМ в Si и Ge парциальная доля ЭМ в неравновесном $e - h$ -газе оказывается невысокой даже вблизи порога конденсации в электронно-дырочную жидкость. Оценки парциальной доли ЭМ в газовой фазе, выполненные в рамках принципа детального равновесия, дают для отношения концентраций молекул (n_M) и экситонов (n_{ex}) значения $n_M/n_{ex} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$. Отсюда становится понятным, почему в течение долгого времени в недеформированных Si и Ge не удавалось обнаружить излучения ЭМ, несмотря на интенсивные поиски этого излучательного канала.

Парциальную долю ЭМ можно заметно увеличить и тем самым создать более предпочтительную ситуацию для их экспериментального обнаружения, если использовать одноосную деформацию кристаллов^{*)}. При одноосной деформации кристаллов Si и Ge энергия связи электронно-дырочной жидкости уменьшается из-за увеличения вклада от кинетической энергии вследствие снятия орбитального вырождения в электронной и дырочной зонах^{24, 26-28}. В результате этого возрастает плотность газовой фазы и, как следствие, парциальная доля ЭМ, поскольку $n_M/n_{ex} \sim n_{ex}$. Наиболее благоприятная

*) Отметим, что до настоящего времени практически все исследования ЭМ в непрямых полупроводниках выполнялись в кремнии и германии. Исключением является только работа²⁵, в которой сообщалось о наблюдении излучения ЭМ в AgBr. Исследования свойств ЭМ в этих кристаллах пока не проводилось.

ситуация имеет место в кристаллах Si и Ge, сжатых вдоль оси, близкой к $\langle 100 \rangle$, когда энергия связи жидкости уменьшается в четыре-пять раз, а плотность газовой фазы возрастает больше чем на порядок^{27,29,30}. Энергия связи ЭМ, так же как и экситонный ридберг, мало изменяется при снятии вырождения зон. В результате излучательной рекомбинации ЭМ часть ее энергии передается остающемуся экситону. Поэтому линия излучения ЭМ должна располагаться с длинноволновой стороны от линии излучения свободных экситонов (FE). Такая линия (M) была обнаружена при исследовании кинетики спектров рекомбинационного излучения высокочистых кристаллов кремния

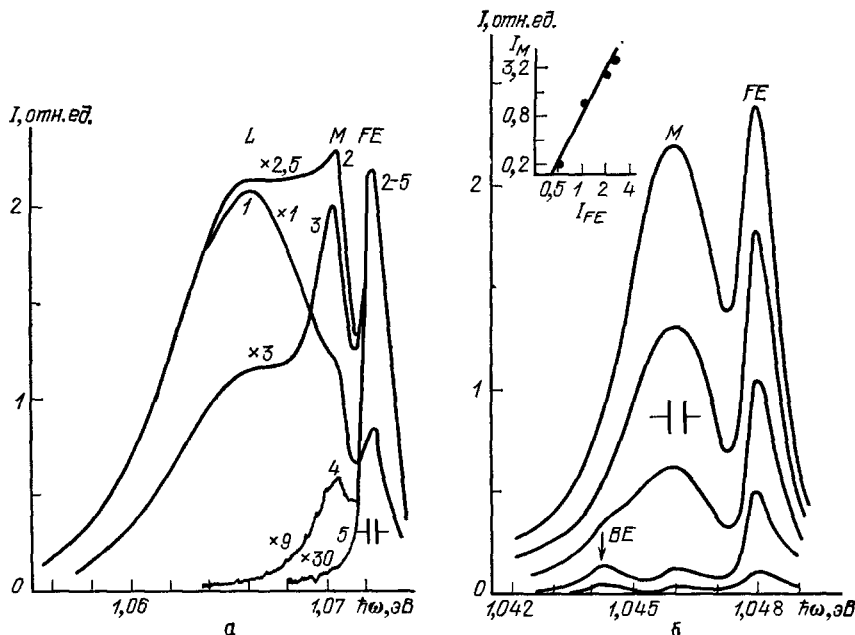


Рис. 2. Спектры излучения одноосно сжатых кристаллов Si $\langle 100 \rangle$ при $T = 1,8 \text{ К}$ и различных условиях возбуждения.

а — Импульсное возбуждение ($\bar{n} \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; спектры 1—5 отвечают задержкам относительно импульса возбуждения соответственно 0; 0,25; 0,35; 0,7 и 1,1 мкс³¹); б — объемное стационарное возбуждение, средняя плотность \bar{n} изменяется от $\sim 10^{14}$ до $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$; на вставке показана зависимость интенсивности излучения ЭМ от интенсивности излучения свободных экситонов в логарифмическом масштабе; прямая отвечает зависимости $I_M \propto I_{FE}^2$ ²⁹

(концентрация остаточных мелких примесей меньше 10^{12} см^{-3}), сильно сжатых вдоль оси $\langle 100 \rangle$ (Si $\langle 100 \rangle$) (давление $P < 200 \text{ МПа}$), при импульсном возбуждении, обеспечивающем среднюю плотность $e - h$ -пар $\bar{n} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2, а)³¹. После затухания излучения электронно-дырочной жидкости (линия L) форма длинноволнового края линии M остается неизменной. Расстояние между максимумами линий M и FE, как и следовало ожидать, не зависит от величины деформации и составляет в Si примерно 2 мэВ.

Молекулярная природа линии M подтверждается экспериментами, выполненными в сильно одноосно сжатых кристаллах Si ($P > 500 \text{ МПа}$) в условиях стационарного объемного возбуждения²⁹. Рис. 2, б иллюстрирует изменение спектров излучения сильно сжатых кристаллов Si $\langle 100 \rangle$ при увеличении плотности возбуждения. При малых плотностях возбуждения в спектре наблюдается излучение свободных (линия FE) и связанных на остаточных акцепторах (линия BE) экситонов. Канал, связанный с рекомбинацией экситонно-примесных комплексов, быстро насыщается. При этом в спектре появляется линия излучения ЭМ, интенсивность которой, как и следовало ожидать при молекулярном происхождении этой линии, увеличивается пропорционально квадрату интенсивности экситонной линии (вставка на рис. 2, б). При больших

плотностях ($\bar{n} > 10^{15} \text{ см}^{-3}$) интенсивность линии М, так же как и линии FE, насыщается из-за конденсации газа экситонов и ЭМ в электронно-дырочную жидкость.

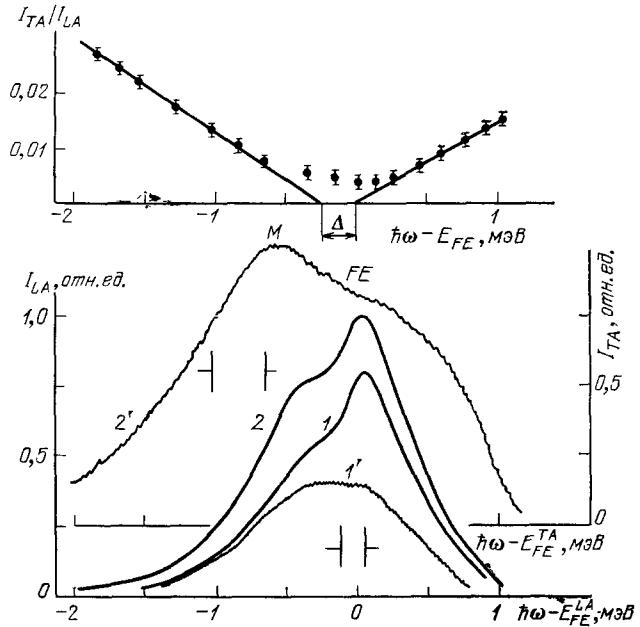


Рис. 3. Спектры излучения экситонов и ЭМ в Ge $\langle \sim 100 \rangle$ при $T = 1,8 \text{ К}$ с испусканием LA- и TA-фононов ³⁰.

Спектры LA 1, 1' записаны при 100 и 13 %-ной модуляции интенсивности возбуждающего света ($W = 20 \text{ Вт/см}^2$): 1 — интегральный, 1' — дифференциальный спектры (увеличение $\times 6$). Спектры TA (2') и LA (2) записаны при $W = 25 \text{ Вт/см}^2$; спектр TA дан с увеличением $\times 42$; отношение интенсивностей TA- и LA-компонент показано в верхней части рисунка

В кристаллах Ge экспериментальное обнаружение ЭМ связано с дополнительными трудностями, во-первых, из-за меньшего (\sim в 5 раз) масштаба энергий связи экситонов и ЭМ, и, во-вторых, из-за большей стабильности (e-h)-жидкости вследствие сильной анизотропии зон ²⁸. Так, в Ge, сжатом вдоль оси $\langle 111 \rangle$ ($P \sim 150 \text{ МПа}$), энергия связи e-h-жидкости, несмотря на полное снятие вырождения зон, остается еще достаточно большой ($\phi \sim 0,27 \text{ Ry}$) ³². Только при деформации Ge вдоль несимметричного направления, близкого к $\langle 100 \rangle$ ($P \nparallel \langle 100 \rangle$) (Ge $\langle \sim 100 \rangle$), когда анизотропия валентной зоны оказывается относительно небольшой, и, как следствие, плотность дырочных состояний минимальной, энергию связи электронно-дырочной жидкости удастся уменьшить до $\sim 0,1 \text{ Ry}$ ³³. В этих условиях в спектре излучения Ge наблюдается интенсивная линия излучения ЭМ ^{30,34} (рис. 3). Ее интенсивность пропорциональна квадрату интенсивности линии FE, что хорошо видно из сравнения записей спектров с использованием 100 и 13 %-ной модуляции интенсивности возбуждающего лазера. Найденная величина показателя степенной зависимости $I_M \sim I_{FE}^k$ ($k = (I_M/I_{FE})_{\text{диф}} / (I_M/I_{FE})_{\text{инт}}$) составляет $1,9 \pm 0,1$.

На рис. 4 показан результат сравнения формы линий М и FE в Ge $\langle \sim 100 \rangle$ и Si $\langle 100 \rangle$, записанных при одинаковых отношениях kT/Ry и интенсивностей

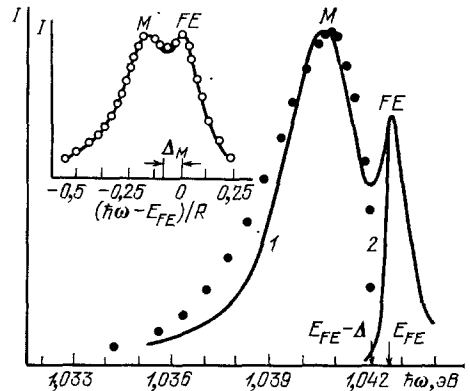


Рис. 4. Сравнение экспериментального контура линии излучения ЭМ в Si $\langle 100 \rangle$ с рассчитанным (значки) и с контуром линии излучения ЭМ в Ge $\langle \sim 100 \rangle$ (на вставке).

Спектры излучения Si 1, 2 записаны при $T = 1,8 \text{ К}$ и плотностях возбуждения $\bar{n} \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ соответственно ²⁹. Спектры излучения Si (кружки) и Ge (сплошная линия), показанные на вставке, для удобства сравнения записаны при одинаковых отношениях $I_M/I_{FE} = 1$ и $kT/Ry = 0,05$ ⁴²

линий М и FE. На вставке к этому рисунку приведены спектры излучения ЭМ и экситонов в Ge при $T = 1,5 \text{ K} = 0,05R$ (Ge) и в Si $\langle 100 \rangle$ при $T = 7 \text{ K} = 0,05R$ (Si). Энергетический масштаб обезразмерен в единицах соответствующих ридбергов. Существенно, что при таком сравнении не используется никаких подгоночных параметров. Хорошее совпадение формы спектров излучения для Si и Ge подтверждает одинаковую (молекулярную) природу линии М в этих кристаллах.

б) Форма спектра излучения ЭМ при не прямой аннигиляции

При непрямом излучательном распаде ЭМ соответствующая линия излучения должна иметь конечную ширину даже при $T = 0 \text{ K}$, так как часть энергии ЭМ передается при рекомбинации остающемуся экситону отдачи. Оценить ширину линии излучения ЭМ можно из следующих соображений³¹. Поскольку волновые функции экситона и ЭМ имеют размер порядка боровского радиуса экситона, a_{ex} , матричный элемент излучательного перехода M должен быть существенным в области волновых векторов экситона отдачи $k_{ex} \lesssim a_{ex}^{-1}$. Следовательно, энергия, которую забирает экситон отдачи при рекомбинации ЭМ, лежит в пределах

$$\frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M_{ex}} \lesssim \frac{\hbar^2}{2m_{ex}a_{ex}^2} = \frac{m_{ex}}{M_{ex}} Ry, \quad (6)$$

где m_{ex} и M_{ex} — соответственно приведенная и трансляционная эффективные массы экситонов. Оценки по формуле (6) дают для ширины линии М значения около 3 мэВ в Si и 0,5 мэВ в Ge, что хорошо согласуется с экспериментальными величинами. Из приведенных выше рассуждений, также очевидно, что при достаточно низких температурах $kT \ll (m_{ex}/M_{ex}) R$ чувствительным к температуре должен быть только «фиолетовый» край линии М (из-за изменения распределения ЭМ по энергиям), а форма «красного края», определяемая эффектами отдачи, должна мало меняться. Этот вывод хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований влияния температуры на форму линии М, выполненных в работах^{31,35,36}.

Тот факт, что «красный» край линии М связан с эффектами отдачи, в случае Ge можно показать непосредственно. Из группового анализа следует, что в Ge-переходы с испусканием LA-фононов являются разрешенными, а с испусканием TA-фононов — запрещенными в нулевом порядке по k ²⁵. Поэтому при рекомбинации экситонов с рождением TA-фонона в матричном элементе появляется дополнительный множитель, пропорциональный их квазиимпульсу³⁷, а спектральные зависимости TA- и LA-компонент линии излучения экситонов связаны соотношением

$$I_{FE}^{TA}(E) \sim \beta I_{FE}^{LA}(E), \quad (7)$$

где энергия $E \sim k_{ex}^2$ отсчитывается от низкочастотной границы спектра ($E = 0$ отвечает излучению покоящегося экситона). В случае излучательного распада ЭМ квазиимпульс уносится экситоном отдачи. Поэтому при $T \approx 0 \text{ K}$ отношение интенсивностей TA- и LA-компонент должно возрастать с уменьшением энергии испускаемого кванта:

$$I_M^{TA}(E + \Delta_M) \sim (-E - \Delta_M) I_M^{LA}(E + \Delta_M) \quad (8)$$

Сравнение спектров излучения экситонов и ЭМ с испусканием TA- и LA-фононов показано на рис. 3 (кривые 2' и 2 соответственно)³⁰. В верхней части рисунка представлено отношение интенсивностей I^{TA}/I^{LA} . Видно, что в согласии с формулами (7) и (8) отношение I^{TA}/I^{LA} возрастает при рекомбинации экситонов с увеличением $\hbar\omega$ пропорционально их тепловой энергии, а при рекомбинации ЭМ — с уменьшением $\hbar\omega$ пропорционально энергии отдачи

экситона ($-E - \Delta_M$). Вблизи фиолетовой границы линии М соотношение (8) нарушается из-за теплового распределения ЭМ по энергиям.

Для аналитического описания формы линии излучения непрямого биэкситона нужно знать матричный элемент перехода. Подробный расчет амплитуды аннигиляции биэкситона выполнен в работе ²⁹. Матричный элемент перехода находился во втором порядке теории возмущений и после преобразований приводился к виду

$$M(P|p, q) \sim \int d^3r d^3r_e d^3r_h \Psi^P(r_e, r_e|r, r_h) \exp(-iqr) \psi^{*p}(r_e|r_h), \quad (9)$$

где Ψ^P , e^{-iqr} и ψ^p — волновые функции молекулы, фонона и экситона. Эта формула является обобщением известной формулы Эллиотта ³⁸ для амплитуды аннигиляции экситона, пропорциональной $\psi_{ex}(0)$, и также имеет прозрачный физический смысл. Из формулы (9) видно, что это есть амплитуда вероятности найти в биэкситоне один из электронов и одну из дырок в одном месте, а другим — электрону и дырке — образовать экситон с волновой функцией ψ^p . Авторы ²⁹ вычислили матричный элемент $M(P|p, q)$ численным интегрированием выражения (9), используя волновую функцию биэкситона, соответствующую лучшему из известных вариационных приближений ¹⁴. Как и ожидалось, практически вся функция $M(P|p, q)$ сосредоточена в области $pa_{ex}/\hbar < 1$.

Если пренебречь дисперсией фонона, то для вероятности испускания света с частотой ω можно получить выражение

$$I(\hbar\omega) \sim \int d^3P d^3p \exp\left(-\frac{P^2}{8M_{ex}kT}\right) M^2\left(\left|p - \frac{1}{2}P\right|\right) \times \\ \times \delta(E_M^p - E_{ex}^p - \hbar\omega - \hbar\Omega_q). \quad (10)$$

При столь низких температурах, когда средний тепловой импульс биэкситона P удовлетворяет неравенству $(1/\hbar) \langle P \rangle a_{ex} \ll 1$, из (10) видно, что форма линии дается выражением

$$I(\hbar\omega) \sim |p| M^2(p) \quad (11)$$

при $p^2 = 4M_{ex}(E_{ex} - \hbar\omega - \Delta_M^* - \hbar\Omega_q)$. На рис. 4 представлен экспериментальный контур линии излучения биэкситона в Si при $T = 1,8$ К и аппроксимация контура, рассчитанная по формуле (10). При построении принята энергия связи экситона 12 мэВ, $a_{ex} = 52,5$ Å и $\Delta_M = 0,4$ мэВ ²⁹. Согласие теории и эксперимента представляется удовлетворительным тем более, если учесть, что при такой аппроксимации не были использованы какие-либо подгоночные параметры. Здесь важно подчеркнуть, что и форма линии, и энергия связи однозначно определяются волновой функцией биэкситона и, следовательно, не являются независимыми величинами. Поэтому с помощью анализа формы линии трудно определить энергию связи экситонной молекулы с высокой точностью.

в) Энергия связи ЭМ в Si и Ge (экспериментальные методы)

Для определения энергии связи ЭМ можно воспользоваться следующими двумя методами: во-первых, величину Δ_M можно извлечь из анализа спектрального расположения линий излучения ЭМ и свободных экситонов, а во-вторых, ее можно определить на основании измерения изменения относительных интенсивностей этих линий (пропорциональных концентрации) с температурой. Оба метода не лишены недостатков. Так, при конечной температуре линия излучения ЭМ не имеет четко определенной коротковолновой гра-

ницы, отвечающей переходу из основного состояния ЭМ ($\epsilon P = 0$) в основное состояние свободного экситона ($\epsilon p = 0$). Второй же метод справедлив только при наличии теплового равновесия между экситонами и ЭМ.

В работе³⁹ Чо предложил простое модельное описание для амплитуды не прямой аннигиляции ЭМ следующего вида:

$$M(P|p) \sim \left[\left(\frac{1}{2} P - p \right)^2 + a_M^2 \right]^{-2}. \quad (12)$$

При выборе параметра $a_M \approx 1,2 a_{ex}$ удается удовлетворительно описать «красный» хвост линии излучения M . С использованием такой аппроксимации контура линии излучения ЭМ в работах^{31,35,36,40} было найдено, что

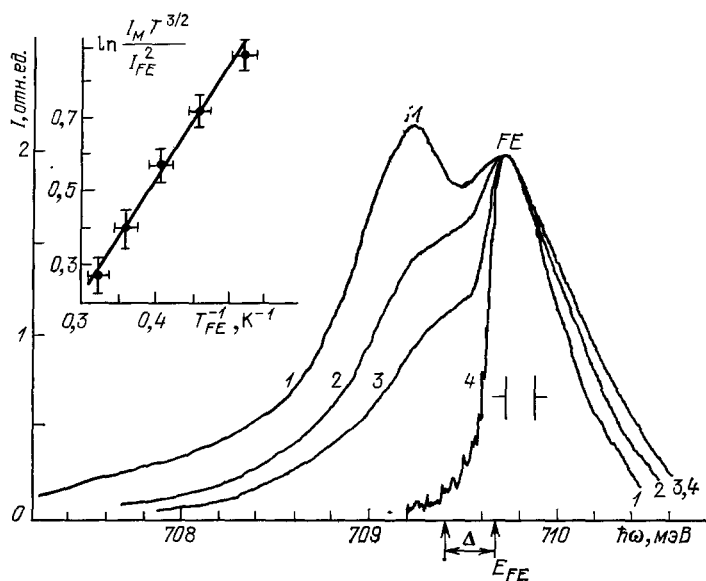


Рис. 5. Спектры излучения экситонов и ЭМ в Ge $\langle \sim 100 \rangle$ ³⁰. 1—3 — $W = 25$ Вт/см²; T_b (К) = 1,47 (1), 1,74 (2) и 2,1 (3); 4 — $W = 3$ Вт/см²; $T_b = 2,1$ К. На вставке показана полулогарифмическая зависимость $\ln(I_M T^{3/2} / I_{FE}^2)$ от T_{ex}^{-1} , из которой определялась энергия связи ЭМ

энергия связи ЭМ в Si $\langle 100 \rangle$ составляет $1,3—1,4$ мэВ $\approx 0,1$ Ry. Однако в свете изложенного в предыдущем параграфе неясно, какова истинная погрешность в оценке энергии связи ЭМ, основанной на использовании выражения (12).

В работах^{29,35,40,41} для определения энергии связи ЭМ в кристаллах Si был применен термодинамический метод, основанный на использовании соотношения Саха

$$n_M = n_{ex}^2 \left(\frac{4\pi\hbar^2}{M_{ex}kT} \right)^{3/2} \frac{v_M}{v_{ex}^2} \exp \frac{\Delta_M}{kT}, \quad (13)$$

вытекающего из условия равенства химических потенциалов экситонов и ЭМ (в расчете на одну $e - h$ -пару)

$$\mu_M = 2\mu_{ex}; \quad (14)$$

здесь $v_{M(ex)}$ — кратность вырождения уровней ЭМ (экситонов) и учтено, что трансляционная масса молекулы равна двум экситонным. Как отмечалось выше, этот метод должен давать достоверный результат, если между компонентами газовой фазы — экситонами и ЭМ — за время их жизни успевает установиться квазиравновесие. Измерения температурной зависимости отно-

шения I_M/I_{FE}^2 в Si $\langle 100 \rangle$ в условиях объемного возбуждения в области температур 1,8—4 К, выполненные в работе ²⁹, привели к значению $\Delta_M = 0,6$ мэВ. В работах Горли и Вольфа ^{35,40} были реализованы условия специального неоднородного сжатия кристаллов Si, когда газ экситонов и ЭМ оказывается помещенным в параболическую деформационную потенциальную яму и не соприкасается с поверхностью образца. В этих условиях время жизни ЭМ τ_M достигало $\sim 10^{-5}$ с и авторам удалось измерить зависимость I_M/I_{FE}^2 в области температур 4,2—9 К. Найденное значение для Δ_M оказалось равным 1,1 мэВ. Измерения энергии связи ЭМ в германии, выполненные в однородно сжатых кристаллах ^{30,42} на основании измерения зависимости I_M/I_{FE}^2 в области температур 1,5—3 К (рис. 5) привели к значению $\Delta_M = 0,27 \pm 0,06$ мэВ $\approx 0,1$ Ry. Это значение по отношению к экситонному ридбергу ближе к полученному в Si Вольфом и Горли ⁴⁰. Не исключено, что в экспериментах с однородно сжатым Si ²⁹ из-за очень малого времени жизни ЭМ при $T < 4,2$ ($\tau_M \sim 10^{-7}$ с) в экситонной системе не успевало установиться равновесие и, как следствие, оценка Δ_M оказалась заниженной.

В заключение этого раздела обратим внимание, что экспериментальные значения энергии связи ЭМ в Si и в Ge ($\Delta_M \sim 0,10 \pm 0,02$ Ry) оказываются существенно больше ожидаемых как из вариационных расчетов, согласно которым при $m_e \sim m_h$ $\Delta_M \approx 0,03$ Ry ¹⁴, так и из расчетов, основанных на методе Монте-Карло и формализме функций Грина ($\Delta_M \sim 0,06$ Ry) ¹⁷. Не исключено, что заметный вклад в увеличение стабильности ЭМ в Si и Ge вносят деформационные акустические фононы.

г) Ударная диссоциация ЭМ свободными носителями в слабом электрическом поле

При больших плотностях экситонов в газовой фазе возникают опасения, что в спектральную область излучения ЭМ (полоса М) может дать вклад излучательная рекомбинация, связанная с экситон-экситонными столкновениями. В рамках такого процесса, интенсивность излучения пропорциональна n_{ex}^2 , а ширина линии излучения определяется кинетической энергией экситона отдачи, как и в случае излучения ЭМ. Вклад в спектры излучения из-за процессов неупругих экситон-экситонных соударений можно выделить с помощью экспериментов по ударной диссоциации слабо связанных состояний свободными носителями. Учитывая, что энергии связи ЭМ и экситона отличаются более чем на порядок, в достаточно слабых электрических полях носители будут разрушать в основном молекулярные состояния. В результате диссоциации ЭМ на свободные экситоны излучение ЭМ исчезнет, тогда как скорость неупругих экситон-экситонных соударений (и соответствующий канал излучения в спектрах) в этих условиях только возрастет. Действие ударной ионизации на спектры излучения ЭМ и экситонов иллюстрирует рис. 6 ⁴³. Видно, что в Si $\langle 100 \rangle$ при средней плотности $e - h$ -пар $\sim 4 \cdot 10^{15}$ см⁻³ интенсивность линии М уже заметно уменьшается в полях $E = 10$ В/см, а в полях $E = 50$ —60 В/см линия М полностью исчезает из спектра. Линия излучения свободных экситонов в таких малых полях, наоборот, даже несколько возрастает из-за смещения равновесия между экситонами и ЭМ в сторону экситонов. Аналогичный результат был получен и при исследовании ЭМ в Ge ³⁴. При небольших плотностях возбуждения, когда в спектре наблюдается также и линия излучения связанных экситонов, включение электрического поля в первую очередь приводит к исчезновению линии ЭМ (рис. 6). Этот результат подтверждает, что энергия связи ЭМ существенно меньше энергии связи экситонно-примесных комплексов.

Таким образом, исследования в условиях ударной диссоциации позволяют исключить из рассмотрения процессы экситон-экситонных столкновений и подтверждают, что линия М обусловлена рекомбинацией очень слабо свя-

занных экситонных состояний. Отметим еще, что поведение линии М в слабом электрическом поле противоречит также интерпретации этой линии в терминах

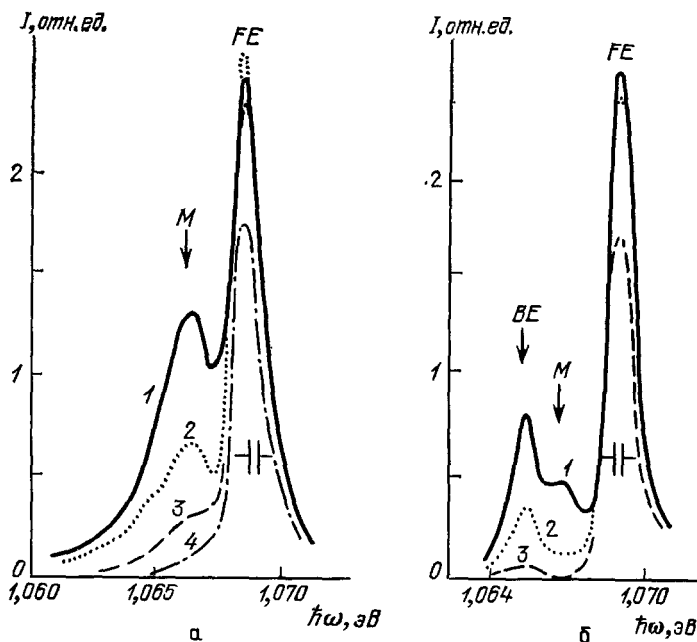


Рис. 6. Спектры излучения Si <100> при $T = 2$ К и плотностях возбуждения $\bar{n} \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (а) и $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (б) ⁴³.

Спектры 1—4 записаны при напряженностях внешнего электрического поля 0, 20, 40 и 60 В/см соответственно

излучательной рекомбинации ионизованной $e-h$ -плазмы малой плотности. Действительно, в этом случае в слабом электрическом поле интенсивность линии М могла бы только увеличиваться за счет ионизации экситонов.

д) ЭМ в полупроводниках с различным числом электронных долин

В одноосно сжатых кристаллах Ge < ~ 100 > как электронная, так и дырочная зоны не вырождены. Поэтому оба электрона (дырки) в ЭМ принадлежат одному и тому же электронному (дырочному) экстремуму. В Si <100> в зоне проводимости имеется две долины x и \bar{x} , расположенные на оси сжатия <100>. Поэтому два электрона в ЭМ в Si <100> могут принадлежать либо одной долине (состояния типа xx), либо разным, но лежащим на одной оси (состояния типа $x\bar{x}$).

После обнаружения и идентификации линии излучения ЭМ в сильно сжатых кристаллах Si <100>, в работе ⁴⁴ была выявлена очень слабая линия М в очень чистых недеформированных кристаллах Si при $T = 1,4$ К (рис. 7). Каминский и Покровский ⁴⁵ обнаружили также линию М вблизи линии излучения «горячих» экситонов в относительно слабо сжатых кристаллах Si <100> и связали эту линию с излучением «горячих» ЭМ, включающих один «холодный» и один «горячий» экситон *). В работе ⁴⁶ обнаружены также линии излу-

*) В слабо сжатых кристаллах Si с расщеплением зоны проводимости ΔE_c , меньшим энергии наименьшего междолинного (ТА) фонона ($\hbar\Omega_{TA} = 18 \text{ мэВ}$), время междолинной релаксации оказывается много больше времени жизни экситонов ^{48,49}. Под «горячими» здесь подразумеваются экситоны с электроном из отщепленной долины ⁴⁸. Во избежание недоразумений отметим, что тепловое распределение по энергиям в пределах одной долины успевает установиться в каждой долине за время $\tau \ll \tau_{ex}$.

чения ЭМ в кристаллах Si, сжатых вдоль оси $\langle 110 \rangle$. В отличие от «холодных» ЭМ в Si $\langle 100 \rangle$, для электронов в ЭМ в недеформированном Si и в Si $\langle 110 \rangle$ возможны как состояния типа xx и $x\bar{x}$, так и состояния типа xu (с электронами из долин, главные оси которых взаимно перпендикулярны). В «горячих» ЭМ в Si $\langle 100 \rangle$ и Si $\langle 110 \rangle$ электронные состояния только типа xu . Из-за ослабления кулоновского отталкивания в случае электронных состояний типа xu (благодаря анизотропии электронных эллипсоидов) можно было ожидать, что энергия связи ЭМ с электронными состояниями типа xu окажется несколько больше, чем с состояниями типа xx ($x\bar{x}$), как у D^- -центров в Ge⁴⁷. В⁴⁶ было изучено изменение отношений интенсивностей линий излучения «горячих» ЭМ и «горячих» экситонов, «холодных» ЭМ и «холодных» экситонов, а также «горячих» и «холодных» ЭМ в Si $\langle 100 \rangle$ при вариации в широких пределах как полной плотности экситонов, так и соотношения между плотностями «горячих» и «холодных» экситонов. В согласии с молекулярной природой линии M_h ее интенсивность оказалась пропорциональной произведению интенсивностей линий излучения «холодных» и «горячих» экситонов. Для сравнения энергий связи «горячих» и «холодных» ЭМ с электронными состояниями типа xu и xx ($x\bar{x}$) был использован термодинамический метод. Поскольку «холодные» и «горячие» экситоны и ЭМ находятся в одном объеме, исходя из условий равенства химических потенциалов (квазиравновесная ситуация),

$$\begin{aligned} \mu_M^h &= \mu_{ex}^c + \mu_{ex}^{h1}, \\ \mu_M^c &= 2\mu_{ex}^c, \end{aligned} \quad (15)$$

при $n_M^h \ll n_M^c$ можно написать⁴⁸

$$\frac{I_M^h}{I_{FE}^h} \left(\frac{I_M^c}{I_{FE}^c} \right)^{-1} = \frac{1}{2} \left(\frac{M_M^h}{M_M^c} \right)^{3/2} \frac{v_M^h}{v_M^c} \frac{v_{ex}^c}{v_{ex}^h} \exp \frac{\Delta_M^h - \Delta_M^c}{kT}; \quad (16)$$

здесь индексы h относятся к горячим, а индексы c — к холодным экситонам (ЭМ). Коэффициент $1/2$ появляется вследствие того, что в линию M_h дает вклад аннигиляция только одного (горячего) экситона в ЭМ. В Si $\langle 100 \rangle$ с двумя основными и четырьмя отщепленными долинами $v_{ex}^c = 8$, $v_{ex}^{h1} = 16$, $v_M^c = 6$, $v_M^h = 32$. Экспериментально найдено, что энергия связи Δ_M^h в противоположность ожидаемому, оказалась несколько меньше, чем Δ_M^c : $\Delta_M^h = \Delta_M^c - 0,15$ мэВ⁴⁶. Абсолютное же изменение величины Δ_M , как и ожидалось, оказалось небольшим.

е) Многоэкситонные молекулы

Образованию ЭМ с числом связанных экситонов больше двух в полупроводниках с простыми зонами препятствует обменное отталкивание. В многодолинных полупроводниках с четырехкратно вырожденной по спину валентной зоной (типа Ge и Si) это препятствие отсутствует из-за большого вырож-

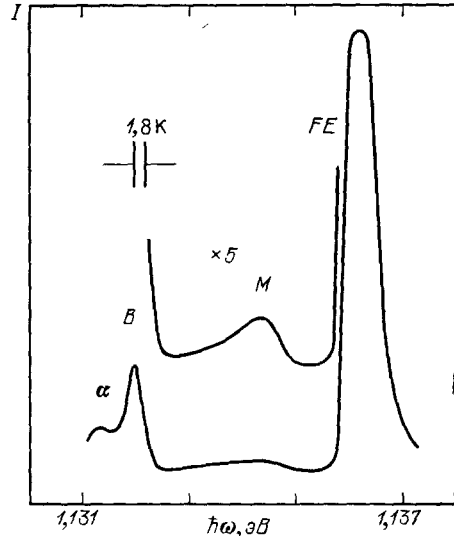


Рис. 7. ТА-компонента спектра излучения ЭМ и экситонов в недеформированном Si при 1,8 К⁴⁴.

α - и β -излучение экситонно-примесных комплексов на фосфоре и боре соответственно

дения зон. В работе Ванга и Киттеля⁵⁰ было найдено, что в предельном случае $m_e/m_h \rightarrow 0$ стабильны ЭМ с числом экситонов, меньшим кратности вырождения зоны проводимости, причем энергия связи растет с увеличением числа связанных экситонов. Причиной сильного связывания является относительно малый вклад от кинетической энергии электронов благодаря отсутствию узлов у электронной волновой функции. В Si и Ge можно ожидать существования четырехэкситонных молекул, поскольку наименьшая кратность вырождения зон (валентной) равна четырем. Такие молекулы должны включать экситоны с «легкой» и «тяжелой» массой. Поэтому возникает вопрос об их устойчивости относительно распада на две ЭМ из экситонов с «тяжелой» массой. Более предпочтительной является ситуация в Si, где соответствующее расщепление экситонного терма мало ($\sim 0,02$ Ry²⁴). Такие многоэкситонные молекулы пока не обнаружены. Их экспериментальное обнаружение по спектрам излучательной рекомбинации является крайне сложной задачей, учитывая чрезвычайно малую парциальную долю таких свободных многоэкситонных комплексов в экситонном газе.

4. ЭКСИТОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ (Si и Ge)

а) К р а т к о е в в е д е н и е

Рассмотрим свойства ЭМ в магнитном поле. Благодаря чрезвычайно малым масштабам энергий связи, ЭМ в одноосно деформированных кристаллах Si и Ge с экспериментальной точки зрения оказываются удобной моделью для исследований магнитных свойств. Так, например, предел сильного магнитного поля, при котором энергии парамагнитного расщепления соответствующих спиновых состояний электрона (дырки) и диамагнитного сдвига в экситоне начинают превышать энергию диссоциации ЭМ, достигается в легко реализуемых полях $H \sim 8$ Тл для Si и $H \sim 1$ Тл для Ge. Для молекулы водорода такая ситуация возникает в магнитных полях астрономического масштаба ($H > 10^6$ Тл).

Возникает вопрос о стабильности ЭМ при достижении таких магнитных полей. В этой связи интересны два случая, отличающиеся соотношениями между временами жизни τ_{ex} и спиновой релаксации τ_s . При $\tau_s \gg \tau_{ex}$ равновесие между экситонами в различных спиновых состояниях отсутствует. Поэтому, несмотря на то, что молекулы образуют два экситона, находящиеся в различных спиновых состояниях, парамагнитное расщепление в этом случае не затрагивает стабильность ЭМ в магнитном поле. Стабильность ЭМ с ростом магнитного поля будет уменьшаться только при условии, что диамагнитный вклад в его энергию δE_M^d больше удвоенного экситонного (δE_{ex}^d). Соотношение $\tau_{ex} \ll \tau_s$ реализуется в одноосно деформированных кристаллах Si⁵¹.

В противоположном случае ($\tau_{ex} \gg \tau_s$) экситоны равновесно распределены по спиновым подуровням, и энергия диссоциации ЭМ чувствительна к парамагнитному расщеплению и уменьшается с ростом магнитного поля. Такая ситуация наблюдается в одноосно деформированных кристаллах Ge³⁰. Исследования ЭМ в одноосно деформированных кристаллах Si и Ge в магнитном поле, удачно дополняющие друг друга, позволяют однозначно разделить диамагнитный и парамагнитный вклады. Эта задача представляет определенный интерес, поскольку априори относительно величины диамагнитной восприимчивости ЭМ, аналогичной молекуле позитрония, можно сделать два противоположных заключения. С одной стороны, учитывая, что $a_M \sim 3a_{ex}$ ¹³, по аналогии с атомами, где согласно Ланжевэну диамагнитная восприимчивость пропорциональна квадрату расстояния электронов от ядра, можно было бы ожидать, что диамагнитная восприимчивость ЭМ χ_M на порядок больше экситонной: $\chi_M \sim 10\chi_{ex}$. С другой стороны, малая энергия связи ЭМ указывает, что парные $e-h$ -корреляции в ЭМ, по-видимому, такие же, как в экситоне, и поэтому χ_M может мало отличаться от двух экситонных.

Правила отбора для непрямых переходов в Si и Ge

j_z, s_z	3/2, -1/2	-3/2, 1/2	1/2, 1/2	-1/2, -1/2	1/2, -1/2	-1/2, 1/2
а) Si, $\Gamma_8^+ - \Delta_6$						
Фононы:						
LA	$-\gamma e_+ u_{LA}$	$-\gamma e_- u_{LA}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \gamma e_+ u_{LA}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \gamma e_- u_{LA}$	0	0
LO	$-\eta e_- u_{LO}$	$\eta e_+ u_{LO}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \eta e_- u_{LO}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \eta e_+ u_{LO}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \lambda e_z u_{LO}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} \lambda e_z u_{LO}$
TO, TA	$-\alpha e_z u_-$	$\alpha e_z u_+$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \alpha e_z u_-$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \alpha e_z u_+$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} \beta (e_+ u_- + e_- u_+)$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \beta (e_+ u_- + e_- u_+)$
б) Ge, $\Gamma_8^+ - L_6$						
Фононы:						
LA	$-\eta e_- u_{LA}$	$\eta e_+ u_{LA}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \eta e_- u_{LA}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \eta e_+ u_{LA}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \lambda e_z u_{LA}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} \lambda e_z u_{LA}$
TO	$-(\alpha e_z u_- + \gamma e_+ u_+)$	$(\alpha e_z u_+ - \gamma e_- u_-)$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha e_z u_- + \gamma e_+ u_+)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha e_z u_+ + \gamma e_- u_-)$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} \beta (e_+ u_- + e_- u_+)$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \beta (e_+ u_- + e_- u_+)$
Здесь ось z направлена вдоль главной оси соответствующего экстремума, для Ge ось x выбрана в одной из плоскостей σ_v , в Si направление осей x, y произвольно; значения j_z, s_z указывают проекции моментов дырок ($j_z = \pm 3/2, \pm 1/2$) и электронов ($s_z = \pm 1/2$); величины u_i означают амплитуды смещений, α, β, γ и η — константы, e — вектор поляризации, $e_{\pm} = e_x \pm i e_y$.						

б) Непрямые экситоны в магнитном поле

В реакции излучательного распада биэкситона экситонное состояние оказывается конечным. Поэтому о свойствах ЭМ в магнитном поле можно судить, анализируя относительное расположение и спектральные сдвиги соответствующих зеемановских компонент в спектрах излучения экситонов и ЭМ, их поляризацию и относительные интенсивности. В связи с этим остановимся прежде всего на спектроскопических свойствах не прямых экситонов в магнитном поле на примере одноосно деформированных кристаллов Si и Ge *). В магнитном поле основное состояние экситона в этих кристаллах расщепляется на четыре спиновых подуровня. В малых магнитных полях, когда циклотронная энергия $\hbar\omega_c = eH/mc \ll R_y$, энергию расщепленных экситонных термов можно записать в виде

$$E_{ex}(H) = E_{ex}(0) + (s_z g_e + j_z g_h) \mu_0 H + \frac{1}{2} \chi_{ex} H^2, \quad (17)$$

где s_z (j_z) — проекции спина электрона (дырки), $g_{e(h)}$ — g -факторы электрона (дырки), μ_0 — магнетон Бора. Правила отбора для не прямых переходов в Si и Ge были получены в работах ⁵³. Они приведены в табл. I.

1) g -факторы

Из формулы (17) видно, что величины g -факторов электрона и дырки, связанных в не прямом экситоне, можно определить экспериментально по расщеплению соответствующих зеемановских компонент в спектрах не прямой излучательной аннигиляции экситонов. Наиболее просто это удастся сделать в одноосно сжатых кристаллах Si, в спектрах излучения которых наблюдаются все четыре зеемановские компоненты ($s_z, j_z = \pm 1/2$) ⁵¹. Как и следовало ожидать, g -фактор электрона в экситоне оказался изотропным и близким к двум. g -фактор дырки существенно анизотропен ⁵⁴. В интересном для нас случае одноосно сжатого Si для геометрии $H \parallel P \parallel \langle 001 \rangle$ $g_{h\parallel} = 1,1$ ⁵¹ (табл. II).

Таблица II

g -факторы электронов и дырок в экситонах и диамагнитные восприимчивости экситонов и ЭМ в одноосно сжатых кристаллах Si $\langle 100 \rangle$, Ge $\langle 111 \rangle$ и Ge $\langle \sim 100 \rangle$. Для сравнения приведены также g -факторы свободных электронов (g_e^*) и дырок ($g_{h\parallel}^*$)

	Si $\langle 100 \rangle$	Ge $\langle \sim 100 \rangle$	Ge $\langle 111 \rangle$
g_e , эксперимент	$1,9 \pm 0,1$ ⁵¹	$1,6 \pm 0,1$ ³⁰	$1,0 \pm 0,2$ ³⁰
g_e^* , »	$2,0$ ⁵⁴	$1,57$ ⁵⁹	$0,9$ ⁵⁹
$g_{h\parallel}$, »	$1,2 \pm 0,2$ ⁵¹	$4,5 \pm 1,0$ ³⁰	$4,5 \pm 1,0$ ³⁰
$g_{h\parallel}^*$, »		$6,8$ ⁵⁸	$6,8$ ⁵⁸
χ_{ex} , мэВ/Тл:			
расчет	$0,0045$ ⁵¹	$0,18$ ⁶⁴	$0,27$ ⁶⁴
эксперимент	$0,004 \pm 0,0015$ ⁵¹	$0,15 \pm 0,03$ ³⁰	$0,25 \pm 0,05$ ³⁰
χ_M , мэВ/Тл ² , эксперимент	$0,010 \pm 0,002$ ⁵¹	$0,50 \pm 0,08$ ³⁰	—
χ_M/χ_{ex} :			
эксперимент	$2,5 \pm 0,5$ ⁵¹	$2,7 \pm 0,5$ ³⁰	—
расчет	$< 3,8$ ⁷²	$< 3,8$ ⁷²	—

Большая интенсивность зеемановских компонент спектра излучения, отвечающих переходам из возбужденных спиновых состояний экситонов,

*) Информация о пара- и диамагнитных свойствах прямых экситонов в недеформированном Ge содержится в обзоре Захарчени и Сейсяна ⁵².

в условиях, когда величина парамагнитного расщепления составляет несколько kT , указывает на отсутствие теплового равновесия в распределении непрямых экситонов в одноосно сжатом кремнии по спиновым подуровням. Это означает, что времена спиновой релаксации в одноосно сжатом кремнии существенно больше времени их жизни τ_{ex} ($\tau_{ex} \approx 10^{-8}$ с²⁹). Отметим, что в недеформированном Si $\tau_s \approx 10^{-8}$ с $\ll \tau_{ex}$ ⁵⁵. Сильное увеличение времени спиновой релаксации при одноосном сжатии кремния наблюдается также и в экситонно-примесных комплексах⁵⁶. В недеформированных кристаллах спин дырки в основном состоянии (Γ_8) быстро релаксирует из-за смешивания спин-орбита, а время релаксации спина электрона с изотропным g -фактором определяется электронно-дырочным обменным взаимодействием⁵⁶. В одноосно сжатых кристаллах время релаксации спина дырок резко возрастает из-за снятия вырождения в валентной зоне⁵⁷. Увеличение τ_s для дырок, в свою очередь, ведет к возрастанию и τ_s для электронов. Как будет показано ниже, учет больших времен спиновой релаксации, приводящих к отсутствию термодинамического равновесия между экситонами в различных спиновых состояниях, является весьма важным для понимания проблемы ЭМ в Si $\langle 100 \rangle$ в магнитном поле.

В кристаллах Ge интенсивность излучения из возбужденных спиновых состояний быстро уменьшается с ростом спинового расщепления, и отдельные зеемановские компоненты в спектре излучения экситонов разрешить не удается. Следовательно, в Ge время спиновой релаксации оказывается существенно меньше времени жизни экситонов, которое, так же как и в Si, составляет $\sim 10^{-6}$ с. Столь сильное различие в величинах τ_s в кристаллах Si и Ge связано с тем, что в Ge, в отличие от Si, g -фактор электрона сильно анизотропен и рассеяние по импульсу приводит к рассеянию по спину.

Величины g -факторов электрона и дырки в экситоне в сильно сжатом Ge при $H \parallel P \parallel \langle 100 \rangle$ ($P \approx 400$ МПа) были определены в работе³⁰ на основании анализа спектрального распределения излучения непрямых экситонов в π - и σ -поляризациях в магнитных полях $H = 1 - 4$ Тл. При $H \parallel P \parallel \langle 100 \rangle$ g -фактор электрона ($g_e \approx 1,6$) оказался близким к g -фактору свободного электрона ($g_e = 1,57$ ⁵⁸), а g -фактор дырки $g_h = -4,5 \pm 1$, существенно больше g -фактора дырки в экситоне в недеформированном ($g_h = -1,6$ ⁵³) и несколько меньше g -фактора свободной дырки в предельно сильно сжатом Ge ($g_h = -6,8$ ⁵⁹). Полная информация о g -факторах электрона и дырки в непрямом экситоне в одноосно деформированных кристаллах Si и Ge содержится в табл. II.

2) Диамагнитная восприимчивость непрямых экситонов в Si и Ge

Величина диамагнитного сдвига экситонного терма может быть определена экспериментально с помощью анализа отклонения зависимости $E_{ex}(H)$ от линейной. С этой целью удобно представить зависимость сдвига экситонной линии в спектре от величины магнитного поля $\delta E_{FE} \equiv E_{FE}(s_z, j_z, H) - E_{FE}(H = 0)$ в координатах $\delta E_{FE}/H$, H . В области слабых магнитных полей зависимость $\delta E_{FE}/H$ аппроксимируется прямой линией, наклон которой дает диамагнитную восприимчивость, а точка пересечения с осью ординат — величину суммарного g -фактора электрона и дырки в экситоне. На рис. 8 показаны экспериментальные зависимости $\delta E_{FE} \cdot H^{-1}(H)$, измеренные по спектральным сдвигам линии излучения свободного экситона в Ge $\langle \sim 001 \rangle$ и Ge $\langle 111 \rangle$ ³⁰. Видно, что отклонение зависимости от линейной наступает в достаточно сильных магнитных полях $H \sim 1,5$ Тл, когда $\hbar\omega_c \sim Ry/2$. Как и следовало ожидать, вследствие сильной анизотропии эффективных масс электронов и дырок величина χ_{ex} оказывается существенно анизотропной. Аналогичная ситуация наблюдается и в Si⁵¹. Найденные значения χ_{ex} для разных направлений магнитного поля и одноосного сжатия в Si и Ge приведены в табл. II.

В области малых магнитных полей диамагнитную восприимчивость непрямых экситонов можно с достаточной точностью вычислить в рамках теории возмущений, если учесть анизотропию спектра масс электронов и дырок. Хорошо известно, что гамильтониан электрона с изотропным спектром, движущегося в центральном поле (без учета спинного движения), содержит поправку к энергии основного состояния вида $(e^2/8mc^2) [Hr]^2$ (так называемое

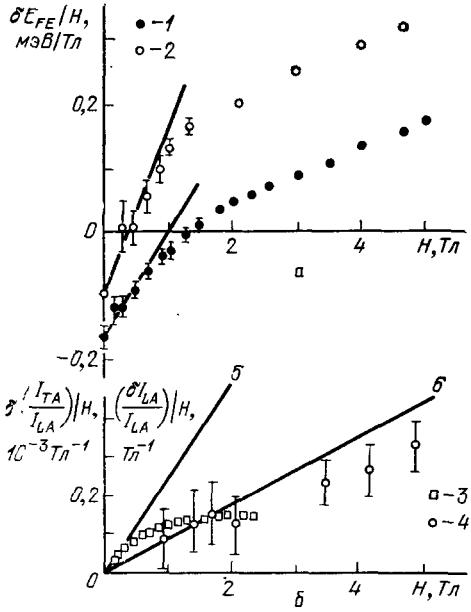


Рис. 8. Сдвиг линии излучения свободных экситонов (а) и изменение ее интенсивности (б) в сильно одноосно сжатых кристаллах Ge в зависимости от магнитного поля.

а — Значки — эксперимент в условиях $H \parallel P \parallel (1.1.16)$ (1) и $H \parallel P \parallel (111)$ (2)³⁰, сплошные линии — результат расчета⁴⁴; б — $H \parallel P \parallel (1.1.16)$, значки — экспериментальные измерения интегральной интенсивности линии FE в разрешенной (LA) компоненте: $(\delta I_{LA}/I_{LA})/H$ (3), и изменения отношений интенсивностей запрещенной (ТА) и разрешенной (LA) компонент линии FE: $\delta(I_{TA}/I_{LA})/H$ (4); рассчитанные зависимости показаны соответственно прямыми 5 и 6^{40,48}. Для выделения квадратичных по магнитному полю членов, по оси ординат отложена измеряемая величина, деленная на величину магнитного поля.

Ланжевеновское слагаемое)⁶⁰. Если эффективные массы электронов и дырок оказываются тензорами, то гамильтониан, описывающий относительное движение электрона и дырки в экситоне с нулевым импульсом центра тяжести, имеет вид⁶¹

$$\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (18)$$

где

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} p m_{ex}^{-1} p - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (19)$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e}{c} [A^e(r) m_e^{-1} - A^h(r) m_h^{-1}] p, \quad (20)$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e^2}{2c^2} [A^e(r) m_e^{-1} A^e(r) + A^h(r) m_h^{-1} A^h(r)] + \frac{3e^2}{c^2} A(r) M_{ex}^{-1} A(r), \quad (21)$$

$$A^{e,h}(r) = \frac{1}{2} [H m_{ex} m_{e,h}^{-1} r], \quad A = A^e + A^h,$$

$$m_{ex}^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}, \quad M_{ex} = m_e + m_h,$$

и считается, что в \mathcal{H}_1 симметризованы произведения координат и импульсов. Из этих выражений видно, что квадратичная по магнитному полю поправка к энергии возникает не только от \mathcal{H}_2 в первом порядке теории возмущений (диамагнетизм Ланжевена), но и от \mathcal{H}_1 во втором порядке (орбитальный парамагнетизм Ван-Флека). В случае изотропных масс \mathcal{H}_1 переходит в^{62,63}

$$\frac{e\hbar}{2m_{ex}c} \frac{m_h - m_e}{m_h + m_e} \mathbf{H} \mathbf{L}. \quad (22)$$

Момент относительного движения \mathbf{L} сохраняется. В основном состоянии $\mathbf{L} = 0$, поэтому в изотропном пределе орбитального парамагнетизма нет.

Вычисления χ_{ex} для экситонов в одноосно сжатом Ge были выполнены в работе ⁶⁴. В таких кристаллах с невырожденной валентной зоной спиновое движение с хорошей точностью отделяется от орбитального, которое описывается гамильтонианом (18). Оказалось, что, несмотря на большую анизотропию эффективных масс, основной вклад в χ_{ex} проистекает от ланжевендовского слагаемого. В частности, и в Ge $\langle 100 \rangle$, и в Ge $\langle 111 \rangle$ ван-флековская поправка не превышает нескольких процентов, и ею можно пренебречь. Для тензора диамагнитной восприимчивости не прямых экситонов в Ge в системе координат кристалла (т. е. $x \parallel \langle 100 \rangle$, $y \parallel \langle 010 \rangle$ и $z \parallel \langle 001 \rangle$) авторы ⁶⁴ получили следующее выражение:

$$\chi_{ik} = - \begin{vmatrix} 0,26 & 0,05 & 0,06 \\ 0,05 & 0,26 & 0,06 \\ 0,06 & 0,06 & 0,18 \end{vmatrix} \text{ МэВ/Тл}^2. \quad (23)$$

Этот тензор определяет диамагнитную поправку к энергии, которая дается формулой

$$\delta E_{ex}^d = -\frac{1}{2} \chi_{ik} H_i H_k, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (24)$$

где для электронных долин, направленных вдоль осей $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ поле \mathbf{H} соответственно равно

$$(H_x, H_y, H_z), (H_y, -H_x, H_z), (H_y, H_x, H_z) \text{ и } (-H_x, -H_y, H_z);$$

все компоненты H_i определены относительно кристаллографических осей.

При сжатии Ge вдоль направления $\langle 111 \rangle$ тензор диамагнитной восприимчивости содержит две компоненты $\chi_{ex\parallel}$ и $\chi_{ex\perp}$ — продольную и поперечную относительно H . Они равны

$$\chi_{ex\perp} = -0,46 \text{ МэВ/Тл}^2, \quad \chi_{ex\parallel} = -0,52 \text{ МэВ/Тл}^2 \text{ }^{64}.$$

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений диамагнитных восприимчивостей приводится на рис. 8 и в табл. II. Видно, что они хорошо согласуются между собой. Сравнение диамагнитных восприимчивостей экситонов в Ge и Si и в атомах водорода, у которого $\chi_H = 8,1 \cdot 10^{-17} \text{ МэВ/Тл}^2$, показывает, что χ_{ex} (Si) на 8 порядков, а χ_{ex} (Ge) на 10 порядков больше χ_H .

3) Магнито-штарк-эффект не прямых экситонов

При трансляционном движении свободного экситона в поперечном магнитном поле в системе координат, связанной с центром масс экситона, возникает электрическое поле $\vec{\mathcal{E}} = [(\mathbf{p}/M_{ex}c) \mathbf{H}]$ (M_{ex} и \mathbf{p} — трансляционная масса и импульс экситона). Возникновение электрического поля обусловлено тем, что в двухчастичном гамильтониане (18) появляется лоренцевское слагаемое $(2e/M_{ex}c) \mathbf{pA}(\mathbf{r})$, которое в комбинации с \mathcal{H}^0 и $P^2/2M_{ex}$ определяет оператор полного возмущения. Это электрическое поле поляризует экситон и приводит к подмешиванию к его основному состоянию антисимметричных состояний p -типа. Благодаря такому подмешиванию результирующая волновая функция свободного экситона теряет свойство симметрии относительно инверсии координат. Данное явление, получившее название магнито-штарк-эффекта, использовалось для изучения внутренней структуры и свойств трансляционной симметрии прямых экситонов на примере кристаллов CdS ⁶⁵⁻⁶⁷.

Здесь будет рассмотрено одно из интересных проявлений магнито-штарк-эффекта в спектрах не прямой аннигиляции экситона в одноосно деформированных кристаллах Ge ⁶⁸. Экситон-фоонные переходы в Ge могут быть как разрешенными (с участием нечетных ТО- и ЛА-фоонов), для которых матричный элемент перехода $g_{al}(\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h) \neq 0$ при $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h = 0$, так и запрещенными

ми (с участием четных ТА- и LO-фононов), для которых $g_t = 0$ при $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h = 0$ ³⁷. В первом приближении $g_{al} = g_0$, $g_t = \eta_e \mathbf{k}_e + \eta_h \mathbf{k}_h$. Амплитуды не прямой аннигиляции экситона с импульсом \mathbf{p} , сопровождающейся испусканием фонона с импульсом \mathbf{q} , отсчитанным от минимума электронной долины, для разрешенных и запрещенных переходов в изотропном случае соответственно равны

$$A_{al} = g_0 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \psi_{ex}^p(0), \quad (25)$$

$$A_t = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}) [b \mathbf{p} \psi_{ex}^p(0) - ic \nabla \psi_{ex}^p(0)], \quad (26)$$

где $b = (\eta_e m_e + \eta_h m_h) M_{ex}^{-1}$, $c = \eta_e - \eta_h$. В отсутствие магнитного поля волновая функция основного состояния экситона центросимметрична даже при анизотропном спектре эффективных масс. Поэтому $\nabla \psi_{ex}^p(0) = 0$ и вклад как в разрешенную, так и в запрещенную компоненты определяется только величиной $\psi_{ex}^p(0)$. Включение магнитного поля, прежде всего, влечет за собой поперечное сжатие волновой функции основного состояния экситона $\psi_{ex}^0(\mathbf{r})$ ⁶⁹:

$$\psi_{ex}^0(\mathbf{r}) = \frac{\exp(-r/a_{ex})}{\pi^{1/2}} \left\{ 1 + \left(\frac{\hbar \omega_c}{4R} \right)^2 \left[\frac{11}{6} - \frac{r}{6a_{ex}} \left(1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) - \frac{r^3}{6a_{ex}^3} \sin^3 \theta \right] \right\} \quad (27)$$

(θ — угол между \mathbf{r} и \mathbf{H}), которое приводит к одинаковому возрастанию амплитуд не прямой аннигиляции экситона как для разрешенных, так и для запрещенных переходов. Ситуация радикально изменяется для экситонов, движущихся поперек магнитного поля, для которых из-за лоренцевского слагаемого в гамильтониане, поляризующего экситон ^{*}), к собственной волновой функции $\psi_{ex}^0(\mathbf{r})$ оператора \mathcal{H}^0 добавляется еще одно слагаемое:

$$\psi_{ex}^p(\mathbf{r}) = \psi_{ex}^0(\mathbf{r}) - \psi_{ex}^0(\mathbf{r}) \frac{e a_{ex}}{e} \vec{\mathcal{E}} r \left(1 + \frac{r}{2a_{ex}} \right). \quad (28)$$

Волновая функция экситона при этом теряет свойство центральной симметрии, поскольку $\nabla \psi_{ex}^p(0)$ отличен от нуля и равен

$$\nabla \psi_{ex}^p(0) = -\psi_{ex}^0(0) \frac{e a_{ex}}{e} \vec{\mathcal{E}}. \quad (29)$$

При этом возникает добавка к кинетической энергии

$$- \frac{9}{4} e a_{ex}^3 \mathcal{E}^2 = \frac{p_{\perp}^2}{2M_{ex}} \frac{9m_{ex}}{8M_{ex}} \left(\frac{\hbar \omega_c}{R} \right)^2, \quad (30)$$

означающая увеличение в магнитном поле трансляционной массы экситона в направлениях, перпендикулярных \mathbf{H} .

Из формул (25), (26), (28) и (29) получается следующее выражение для отношения интенсивностей запрещенной и разрешенной компонент экситон-фононной люминесценции ⁶⁸:

$$\frac{I_t}{I_{al}}(H) = \left\langle \mathbf{b} \mathbf{p} + \mathbf{c} \frac{e \vec{\mathcal{E}} a_{ex}}{e} \right\rangle, \quad (31)$$

где скобки означают усреднение по бoльцмановскому распределению экситонов. Зависимость от магнитного поля возникает в выражении (31) дважды: во-первых, $\mathcal{E} \sim H$ и, во-вторых, вследствие перераспределения экситонов в импульсном пространстве из-за изменения трансляционной массы. Таким образом, более быстрый рост интенсивности запрещенной компоненты по сравнению с разрешенной вызван исключительно магнито-штарк-эффектом.

^{*}) Поляризация экситона из-за движения в пределе сильных магнитных полей $\hbar \omega_c \gg \gamma$ была отмечена и вычислена в работе ⁷⁰.

На рис. 8 проводится сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей отношения интенсивностей запрещенной и разрешенной компонент I_f/I_{al} для экситонов в Ge (~ 100). При расчете использовались значения $m_{ex}/M_{ex} = 1/8$, $a_{ex} = 160 \text{ \AA}$ ⁶⁴ и отношение параметров $|c|/|b| = 2$, которое вытекает из экспериментально найденного в работах^{37,71} отношения $\eta_e^2/\eta_h^2 \leq 1/10$. Приближение слабого поля $\hbar\omega_c \ll R_y$, в рамках которого проводился расчет, справедливо в полях $H < 0,7-1$ Тл. В работе⁶⁹ было найдено, что зависимость $I_{al}(H)$ именно в этих полях начинает отличаться от квадратичной. Из рис. 8 видно, что отношение I_f/I_{al} , где фактор $\psi_{ex}^0(0)$ сократился, хорошо описывается в более широком интервале полей (до $H \sim 3$ Тл).

Следует подчеркнуть различие между магнитными свойствами атомарных газов и экситонов в полупроводниках. Поправки к волновой функции покоящегося экситона, пропорциональные H^2 , определяются приведенной массой и, следовательно, аналогичны соответствующим поправкам в атомах. Поправки же от магнито-штарк-эффекта определяются трансляционной массой M и, вследствие этого, более существенны для экситонов, так как $M_{at} \gg M_{ex}$.

в) Д и а м а г н и т н а я в о с п р и м ч и в о с т ь Э М

По аналогии с молекулой водорода следует ожидать, что в сильно сжатых кристаллах Ge с простыми электронной и дырочной зонами ЭМ в основном состоянии имеют нулевой результирующий спиновый момент. В этом случае энергию ЭМ в области слабых магнитных полей можно записать в виде

$$E_M(H) = E_M(0) + \frac{1}{2} \chi_M H^2. \quad (32)$$

С учетом выражения (17) для энергии экситонного терма находим, что изменение энергии связи ЭМ в магнитном поле при $s_z, j_z = \pm 1/2$ равно

$$\Delta_M(H) - \Delta_M(0) = (|g_e| + |g_h|) \mu_0 H + \frac{1}{2} \delta\chi \cdot H^2, \quad (33)$$

где $\delta\chi = 2\chi_{ex} - \chi_M$.

Несколько иная ситуация имеет место в Si, односторонне деформированном вдоль оси $\langle 001 \rangle$, где электроны в основном состоянии ЭМ могут находиться в разных долинах и иметь суммарный спин $S = 1$. Для таких ЭМ энергия связи вообще не зависит от расщепления, связанного со спином электрона. Более того, как отмечалось выше, в сильно сжатых кристаллах Si отсутствует тепловое равновесие между различными парамагнитно расщепленными экситонными термами. Поэтому с термодинамической точки зрения экситоны в различных спиновых состояниях являются независимыми компонентами, а изменение эффективной энергии связи ЭМ определяется только разностью диамагнитных восприимчивостей χ_M и $2\chi_{ex}$:

$$\Delta_M(H) - \Delta_M(0) = \frac{1}{2} \delta\chi \cdot H^2. \quad (34)$$

Используя уравнения (32)–(34) и указанные выше значения для χ_{ex} , $g_{e,h}$ и $\Delta_M(0)$, можно оценить величину критического поля, в котором должно происходить разрушение ЭМ. При $\chi_M = 10\chi_{ex}$ ЭМ должны были бы разрушаться только вследствие их большого диамагнетизма: в Si при $H = 1$ Тл, а в Ge уже при $H \sim 0,2$ Тл. При $\chi_M = 2\chi_{ex}$ ЭМ в Si должны были бы оставаться стабильными в любых полях, а ЭМ в Ge разрушались бы из-за спинового расщепления электронов и дырок при $H \sim 1,5$ Тл.

Диамагнитная восприимчивость экситонных молекул рассчитывалась Эдельштейном⁷². Он рассмотрел поправки к энергии, пропорциональные квадрату магнитного поля, возникающие как в первом (диамагнетизм Ланде-Вана), так и во втором (орбитальный парамагнетизм Ван-Флека) порядках тео-

рии возмущений. В частности, было установлено, что в случае биэкситона ланжевенновская поправка к энергии не сводится к среднему значению от квадрата какого-либо расстояния, как это имеет место в многоэлектронном атоме. В расчетах использовалась вариационная волновая функция ЭМ, взятая из ¹⁴. Величины ланжевенновской и ван-флековской поправок зависят от выбора системы координат, в то время как их сумма является константой. Наименьшая величина ланжевенновской поправки к энергии, найденная в ⁷² численным интегрированием, оказалась равной

$$\delta E_M^d \approx 11,4 \frac{e^2 H^2}{6 m_{ex} c^2} a_{ex}^2. \quad (35)$$

Напомним, что для одного экситона диамагнитный сдвиг энергии равен

$$\delta E_{ex}^d \approx 3 \frac{e^2 H^2}{6 m_{ex} c^2} a_{ex}^2. \quad (36)$$

Отсюда с учетом, что ван-флековский парамагнитный член дает отрицательный вклад в энергию основного состояния ЭМ, для отношения диамагнитных восприимчивостей биэкситона и экситона следует оценка ⁷²

$$\frac{\chi_M}{2\chi_{ex}} < 1,9, \quad (37)$$

согласно которой χ_M незначительно отличается от удвоенной восприимчивости свободного экситона.

Экспериментальные исследования влияния магнитного поля на стабильность ЭМ были проведены для Si ^{41,51} и для Ge ^{30,42}. ЭМ в Si сохраняют стабильность во всем исследованном интервале полей $H \leq 8$ Тл. Линия излучения ЭМ в магнитном поле уширяется из-за зеемановского расщепления конечного состояния — экситона.

Рис. 9. Влияние магнитного поля на спектры излучения экситонов и ЭМ в Ge (~ 001) ³⁰

Спектры 1—4 записаны при $T_B = 1,5$ К. $H = 0, 0,4, 0,8$ и $1,2$ Тл соответственно. На вставке показано изменение в магнитном поле отношения интенсивностей линий излучения ЭМ и экситонов I_M/I_{FE}^2 . Эксперимент — кривая F ; расчет без учета диамагнитных сдвигов линий FE и M (т. е. при $\delta E_M = 2\delta E_{ex}$) — кривая f . Полученное из отношения экспериментальных значений F и f изменение энергии связи ЭМ — кривая $\Delta - \Delta_H$

Оценка изменения энергии связи ЭМ в Si в магнитном поле была сделана в работе ⁴¹ по изменению отношения интенсивностей линий излучения ЭМ и экситонов при фиксированной температуре. При увеличении H до 8 Тл при 2 К I_M/I_{FE} уменьшается меньше чем в три раза, откуда следует, что $\chi_M < 2,7\chi_{ex}$.

В германии, в отличие от кремния, интенсивность линии излучения ЭМ в магнитном поле быстро уменьшается, и эта линия практически исчезает в спектре уже в полях $H \sim 1,5$ Тл даже при $T = 1,6$ К (рис. 9). Линия FE при этом возрастает из-за увеличения числа экситонов вследствие диссоциации ЭМ. Интегральная интенсивность излучения изменяется слабо, так как квантовые выходы ЭМ и экситонов близки. Найденная экспериментально величина критического магнитного поля для ЭМ близка к оцененной выше исходя только из величин спинового расщепления электронов и дырок. Следовательно, и в Ge χ_M близка к $2\chi_{ex}$. Величина χ_M была определена из анализа зависимости отношения интенсивностей линий экситонов и ЭМ — I_M/I_{FE}^2 — от магнитного поля ³⁰. В условиях термодинамического равновесия из равенства химических потенциалов $\mu_M = 2\mu_{ex}$ вытекает, что в газовой фазе изменение отношения n_M/n_{ex}^2 в магнитном должно описываться соотношением ³⁰

$$F(H) \equiv \frac{n_M(H)}{n_{ex}^2(H)} \left(\frac{n_M(0)}{n_{ex}^2(0)} \right)^{-1} = \exp \left(-\frac{H^2 \delta \chi / 2}{kT} \right) f(g_e, g_h, H, T), \quad (38)$$

где плотность экситонов и ЭМ при $H = 0$ связаны соотношением (13). Функция f описывает уменьшение доли ЭМ из-за парамагнитного расщепления:

$$f = 4 \left[\operatorname{ch} \frac{(g_e + g_h) \mu_0 H}{2kT} + \operatorname{ch} \frac{(g_e - g_h) \mu_0 H}{kT} \right]^{-2}. \quad (39)$$

Из экспериментальной зависимости I_M/I_{FE}^2 (см. вставку на рис. 9) следует, что в Ge, так же как и в Si, $\chi_M = (2,5 \pm 0,5) \chi_{ex}$.

Интересно отметить, что при фиксированном магнитном поле, таком, что спиновое расщепление $(|g_e| + |g_h|) \mu_0 H$ больше энергии связи ЭМ $\Delta_M(0)$, относительная доля ЭМ в Ge не уменьшается, а, наоборот, возрастает с увеличением температуры из-за перераспределения экситонов по спиновым подуровням и заполнения возбужденных спиновых состояний. Такое возрастание доли ЭМ наблюдается экспериментально в кристаллах Ge (~ 100) при $H = 1 - 1,2$ Тл в интервале температур 1,5–2,5 К.

Таким образом, из исследований ЭМ в Ge (~ 100) и Si (~ 100) в магнитном поле следует, что, несмотря на большой размер ЭМ, их диамагнитная восприимчивость близка к двум экситонным. Этот результат согласуется с измерениями χ_M в прямозонном полупроводнике CdS, выполненными в работе ⁷³, в которой было найдено, что $\chi_M = 2,4\chi_{ex}$. Следовательно, парные электрон-дырочные корреляции в ЭМ столь же сильные, как и в свободном экситоне. Дестабилизация ЭМ в германии связана главным образом с тем, что экситоны с ориентированными по спину электронами и дырками не могут образовать устойчивого молекулярного состояния из-за сильного обменного отталкивания. Обратим внимание, что мы рассматривали выше только предел достаточно слабых магнитных полей $\hbar\omega_c < R_y$, когда экситоны еще не являются диамагнитными.

Спин-ориентированный газ экситонов в одноосно деформированном Ge

Известная теоретическая концепция, основанная на целочисленности экситонного спина, предсказывает квантовое статистическое поведение системы экситонов большой плотности в полупроводниках при низких температурах и возможность бозе-эйнштейновской конденсации экситонов, если отталкивание между экситонами на близких расстояниях преобладает над вандер-ваальсовым притяжением ⁷⁴⁻⁷⁷. Между обычными экситонами в полупроводниках, как обсуждалось выше, преобладают силы притяжения, и они связываются в ЭМ или в плотную металлическую электронно-дырочную жидкость. Качественно иная ситуация возникает в экспериментах с экситонами в сильно одноосно сжатых кристаллах Ge (~ 001). В этом случае при $T \ll 2$ К и $H > 1$ Тл, когда парамагнитное расщепление в экситоне становится больше $\Delta_M(0)$ и средней тепловой энергии экситонов, ЭМ оказываются диссоциированными из-за обменного отталкивания между спин-ориентированными экситонами. Экспериментально также было найдено, что магнитные поля до 5 Тл не стабилизируют электронно-дырочную жидкость (из-за большой величины диамагнитного вклада в энергию основного состояния жидкой фазы, связанного с диамагнетизмом Ландау³³). Поэтому в Ge (~ 001) в магнитных полях $H = 2-5$ Тл при низких температурах возникает уникальная возможность исследовать квантовое статистическое поведение спин-ориентированного экситонного газа вплоть до плотностей, когда наступает их ионизационное разрушение ^{78,79}.

Информацию о статистическом поведении экситонного газа при изменении его плотности удастся почерпнуть из анализа формы экситон-фоонных спектров излучения. Соответствующий эксперимент выполнялся в работах ^{78,79} (рис. 10). С ростом концентрации экситонов экситонная линия сначала сужается в соответствии с изменением распределения экситонов в зоне согласно

статистике Бозе — Эйнштейна:

$$I_{\text{FE}}(E) \sim V \bar{E} f_{\text{BE}} = V \bar{E} \left[\exp \left(\frac{E - \mu_{\text{ex}}}{kT} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (40)$$

При больших n_{ex} начинает сказываться взаимодействие между экситонами и линия излучения экситонов начинает упирается (см. рис. 10). В условиях, когда взаимодействие между экситонами невелико, в этих экспериментах на основании аппроксимации формы линий излучения экситонов выражением (40) удается независимо определить их химический потенциал μ_{ex} и, следовательно, плотность экситонов. Вплоть до концентраций экситонов, отвечающих безразмерному параметру $r_s = 3$, газ экситонов еще остается слабо

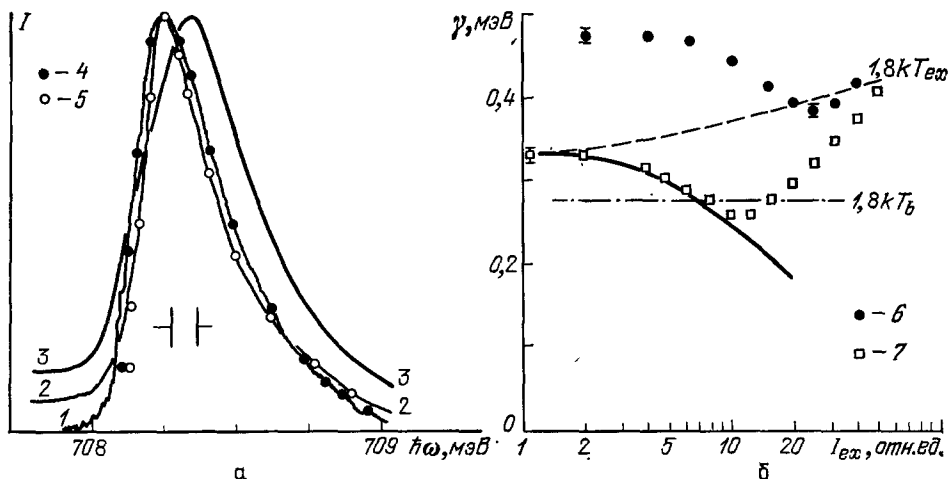


Рис. 10. Изменение ЛА-компоненты спектра (π -поляризация) излучения спин-ориентированных экситонов в Ge ($\sim 100^\circ$) с ростом плотности возбуждения ^{78,79}.

a — $H = 5$ Тл, $T_b = 1,75$ К, W (Вт/см²) = 3 (1), 40 (2) и 200 (3), значками показана аппроксимация формы спектра в рамках бальмановского (4) и бозе-эйнштейновского распределения экситонов (5); b — зависимости полуширины линии излучения экситонов от ее интегральной интенсивности, значки — эксперимент при $T_b = 1,75$ К (7) и 2,15 К (6), ожидаемая зависимость $\gamma(T_{\text{ex}})$ для идеального бозе-газа экситонов показана сплошной линией, а для бальмановского распределения экситонов — штрихпунктирной (без учета разогрева экситонной системы) и штриховой (с учетом такого разогрева)

взаимодействующим. (Параметр r_s характеризует плотность экситонов в единицах боровского радиуса $r_s = [(3/4\pi) n_{\text{ex}}^3]^{1/3}$.) Из рис. 10 видно, что взаимодействие между экситонами приводит в первую очередь к уширению красного края линии излучения экситонов и к сдвигу ее максимума в фиолетовую сторону. По этому уширению впервые была экспериментально оценена эффективная длина рассеяния экситонов, которая оказалась равной $a_s^{\text{ex}} \approx a_{\text{ex}}$. Это значение a_s близко к известному для водорода $a_s^H \sim 0,8 a_H$ ⁸⁰ и существенно меньше ожидаемого из расчетов $a_s^{\text{ex}} \sim 8 a_{\text{ex}}$ ^{81,82}. В случае спин-ориентированного газа экситонов в Ge ($\sim 001^\circ$) пока не удалось реализовать условий, соответствующих бозе-эйнштейновской конденсации. Как известно, для идеального бозе-газа критическая концентрация для конденсации в импульсном пространстве связана с температурой соотношением⁸³

$$n_c = \frac{\nu (MT)^{3/2}}{(3,31)^{3/2} \hbar^2}, \quad (41)$$

где ν — кратность вырождения, M — масса. Из формулы (41) следует, что для спин-ориентированного газа экситонов в Ge критическая плотность есть $r_s^c \approx 3,2 T^{-1/2}$ (К). В области реализованных экспериментально температур $T \gtrsim 2$ К r_s^c оказывается меньше 2,3, т.е. попадает в область плотностей, где экситоны разрушаются из-за экранировки кулоновского взаимодействия

в столь плотной экситонной системе ^{79,84-86}. Дальнейшее понижение температуры связано со значительными экспериментальными трудностями из-за неравновесной природы экситонной системы. Тем не менее очевидно, что спин-ориентированный газ экситонов на примере Ge $\langle \sim 001 \rangle$ является новым нетривиальным квантовым объектом.

Отметим также, что исследования формы линии излучения очень плотного экситонного газа были выполнены недавно в прямозонном полупроводнике Cu_2O с дипольно запрещенными прямыми переходами ^{87,88}. В этих кристаллах образование ЭМ невозможно из-за сильного обменного взаимодействия ⁸⁹. Вследствие этого в Cu_2O удастся получать большие плотности экситонов. В работах ^{87,88} не было обнаружено сужения с ростом плотности возбуждения линий излучения как синглетных, так и триплетных экситонов, однако было найдено, во-первых, что возрастание полуширины линии триплетных экситонов с ростом W происходит медленнее, чем ожидалось исходя из оценок разогрева экситонной системы возбуждающим излучением, и, во-вторых, что при больших W у этой линии оказывается очень широким длинноволновый край. Эти результаты хорошо согласуются с полученными для непрямых экситонов в Ge $\langle \sim 100 \rangle$.

г) ЭМ в сильном магнитном поле

До сих пор мы рассматривали влияние на ЭМ слабых магнитных полей, когда магнитная энергия является слабым возмущением по сравнению с кулоновской, т.е. в условиях $\hbar\omega_c < Ry$. В этих условиях нижним состоянием является синглетный терм с $S = J = 0$, а триплетный терм (S и/или $J = 1$) является отталкивательным. Здесь S характеризует суммарный спин электронов, а J — дырок. В случае водорода отталкивательный характер у триплетного терма сохраняется на расстояниях $R \lesssim 8a_H$, где a_H — боровский радиус атома водорода ⁹⁰. Магнитное поле расщепляет этот терм, и в случае больших полей ($\hbar\omega_c \gg Ry$) может оказаться, что не только его нижняя ветвь опустится ниже синглетного терма, но и глубина потенциальной ямы у этой ветви будет достаточной для образования связанного состояния ⁹⁰⁻⁹³.

Обнаруженная в германии диссоциация ЭМ в магнитном поле $H \sim 1-5$ Тл связана с тем, что в этих полях ориентированные по спину электроны и дырки еще не могут образовать устойчивой молекулярной орбитали с триплетными состояниями электронов и дырок. Область экспериментально исследованных до настоящего времени полей $H \leq 8$ Тл и в Si, и в Ge еще далека от предела сильного магнитного поля, рассмотренного в работах ⁹⁰⁻⁹³, в котором ожидается стабилизация молекулярных состояний. Для реализации такого предела в случае германия нужны поля порядка нескольких десятков тесла.

5. ЭКСИТОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ В ПРЯМОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Рассмотрим теперь оптические явления, связанные с экситонными молекулами в прямозонных полупроводниках. В этих полупроводниках резонансное возбуждение и излучательный распад биэкситонов могут происходить без участия фононов. Вероятности прямых, разрешенных в нулевом порядке по волновому вектору переходов, сопровождающихся рождением или излучением биэкситонов, на много порядков превышают соответствующие вероятности для непрямозонных полупроводников. Времена жизни биэкситонов при прямой бесфононной рекомбинации столь коротки, что в системе экситонов и биэкситонов, как правило, не устанавливается термодинамическое равновесие. Поэтому для экспериментального изучения свойств биэкситонов в таких полупроводниках были развиты нелинейно-оптические методы — двухфотонное возбуждение, двухфотонное комбинационное рассеяние и др. — оказавшиеся наиболее эффективными в условиях такой нерав-

новесности. Методы нелинейной оптики менее пригодны для изучения спектра биэкситонов в непрямозонных полупроводниках из-за малой вероятности соответствующих переходов.

Далее, прямые дипольно-разрешенные переходы в экситонные состояния происходят, как известно, при сильном свето-экситонном смешивании⁹⁴, поэтому при достаточно низких температурах и в условиях, близких к резонансному двухфотонному возбуждению или рассеянию с участием биэкситонов, становятся существенными поляритонные эффекты. Эти эффекты отсутствуют при непрямой рекомбинации с участием бриллюэновских фононов.

Основные свойства биэкситонов и методы их исследования рассмотрим на примере сульфида кадмия, прямозонного полупроводника с вюрцитной решеткой (группа симметрии C_{6v}), где экстремумы зоны проводимости и высшей валентной зоны имеют симметрии Γ_7 и Γ_9 соответственно и расположены в центре зоны Бриллюэна. Зависимости энергий экситонов E_{ex} и биэкситонов E_M от их волновых векторов \mathbf{k}_x и \mathbf{K} описываются, в пренебрежении анизотропией кристалла, соотношениями

$$E_{ex}(\mathbf{k}_x) = E_{ex}(0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_x^2}{2M_{ex}},$$

$$E_M(\mathbf{K}) = E_M(0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M},$$

где $M_{ex} = m_e + m_h$, $M = 2M_{ex}$ — трансляционные массы экситона и биэкситона соответственно. В CdS $m_e \approx 0,2 m_0$ изотропна, а m_h анизотропна; главные значения тензора массы для дырок $m_{h\perp} \approx 0,7 m_0$, $m_{h\parallel} \approx 5 m_0$. Энергия связи Δ_M ЭМ в CdS определяется как $\Delta_M = 2E_{ex}^t(0) - E_M(0)$, где $E_{ex}^t(0)$ — энергия нижайшего состояния триплетного экситона.

а) И н д у ц и р о в а н н о е с в е т о м п р е в р а щ е н и е э к с и т о н а в б и э к с и т о н

Гамильтониан взаимодействующих со светом экситонов и ЭМ в представлении вторичного квантования можно записать в виде⁹⁵

$$H = H_{ex} + H_M + H_p + H_{exp} + H_{pM};$$

здесь

$$H_{ex} = \sum_{\mathbf{k}_x} E_{ex}(\mathbf{k}_x) b_{\mathbf{k}_x}^+ b_{\mathbf{k}_x}, \quad H_M = \sum_{\mathbf{K}} E_M(\mathbf{K}) C_{\mathbf{K}}^+ C_{\mathbf{K}},$$

$$H_p = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}},$$

где H_{ex} , H_M и H_p — гамильтонианы невзаимодействующих экситонов, ЭМ и фотонов, а $b_{\mathbf{k}_x}^+$, $b_{\mathbf{k}_x}$, $C_{\mathbf{K}}^+$, $C_{\mathbf{K}}$ и $a_{\mathbf{q}}^+$, $a_{\mathbf{q}}$ — соответствующие им операторы рождения и уничтожения. Процесс однофотонного поглощения с рождением экситона определяется гамильтонианом

$$H_{exp} = \sum_{\mathbf{k}} g b_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ + a_{-\mathbf{k}}) + \text{к. с.};$$

здесь g — константа экситон-фотонной связи, а сила осциллятора дипольно-разрешенного перехода в основное состояние f_{ex} пропорциональна квадрату радиальной части волновой функции экситона в нуле $|\psi_{ex}(0)|^2$ ⁹⁶.

Гамильтониан H_{pM} описывает интересующий нас процесс поглощения фотона с энергией $\hbar \omega(\mathbf{q})$ в присутствии экситона с энергией $E_{ex}(\mathbf{k}_x)$, в результате чего образуется биэкситон с энергией $E_M = E_{ex} + \hbar \omega$ и импульсом $\hbar \mathbf{K} = \hbar \mathbf{k}_x + \hbar \mathbf{q} \simeq \hbar \mathbf{k}_x$ ($\mathbf{q} = 2\pi/\lambda$ — волновое число фотона):

$$H_{pM} = \sum_{\mathbf{K}} G_M(\mathbf{K}) C_{\mathbf{K}}^+ (b_{\mathbf{k}_x} + b_{-\mathbf{k}_x}^+) (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^+) \delta(\mathbf{K} - \mathbf{k}_x - \mathbf{q}) + \text{к. с.},$$

где $G_M(K)$ — константа связи с полем фотонов. Вероятность этого процесса записывается в виде ⁹⁵

$$P_1(K; \mathbf{k}_x, \mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle K | H_{pM} | \mathbf{k}_x, \mathbf{q} \rangle|^2 \delta(E_M - E_{ex} - \hbar\omega) = \\ = \frac{2\pi}{\hbar} |G_M(K)|^2 \delta(K - \mathbf{k}_x - \mathbf{q}) \delta \left[E_{ex}(0) - \Delta_M + \frac{\hbar^2 K^2}{4M_{ex}} - \hbar\omega \right]; \quad (42)$$

$G_M(K)$ определяется волновой функцией биэкситона, которая в общем случае может быть достаточно сложной ^{13,14}. Для оценки силы осциллятора перехода в простейшем приближении, когда $\Delta_M \ll R_y$, биэкситон можно рассматривать как образование, состоящее из двух слабо связанных экситонов. Тогда волновые функции экситонов слабо деформируются при объединении в биэкситон, и волновую функцию ЭМ можно представить в виде симметризованного произведения волновой функции экситонов ψ_{ex} и функции $F(R_h)$, описывающей относительное движение экситонов в биэкситоне ^{9,96}. В этом случае матричный элемент $G_M(K)$ будет пропорционален фурье-образу волновой функции $F(R_h)$, а сила осциллятора перехода в пересчете на один экситон определяется выражением

$$f_M(K) = f_M(0) \left[1 + \left(\frac{a_M K^2}{2} \right)^2 \right]^{-2},$$

где $a_M = \sqrt{\hbar^2 / M \Delta_M}$ — величина порядка размера биэкситона, а

$$\frac{f_M(0)}{f_{ex}} = \frac{16\pi a_M^3}{\Omega} \gg 1, \quad (43)$$

где Ω — объем элементарной ячейки кристалла.

Соотношение (43), впервые полученное Рашбой и др. ^{9,97}, показывает, что процесс индуцированного светом превращения экситона в ЭМ в прямозонных полупроводниках характеризуется гигантскими силами осциллятора.

Помножив (42) на функцию распределения экситонов в зоне и суммируя по всем \mathbf{k}_x , можно рассчитать форму линии индуцированного поглощения, что было сделано в ряде работ ^{96,98,99}.

При экспериментальном исследовании индуцированного превращения экситонов в биэкситоны образец обычно возбуждается лазерным излучением в области межзонных переходов, в результате чего в экситонной зоне образуется некоторое распределение экситонов, которое в случае квазиравновесия может описываться бальцовским распределением с температурой T_{ex} . Сквозь возбуждаемый объем образца пропускается слабое широкополосное зондирующее излучение и регистрируется спектр его пропускания в зависимости от плотности или распределения экситонов. При этом наблюдаются довольно широкие полосы однофотонного поглощения, свидетельствующие об образовании биэкситонов. Индуцированное превращение экситонов в биэкситон проявляется также в других экспериментах ¹⁰⁰, например по четырехволновому смешиванию вблизи двухфотонного биэкситонного резонанса (см. ниже).

Однако пока отсутствуют удовлетворительные теоретические аппроксимации экспериментально наблюдаемых полос индуцированного поглощения. Дело в том, что при расчете индуцированного поглощения необходимо знать распределение экситонов в зоне. В случае CdS возникают и другие трудности, связанные с анизотропией его зонного спектра, зависимостью энергии экситонов и биэкситонов не только от абсолютной величины, но и направления их волновых векторов. Кроме того, энергия связи биэкситона сравнима с величиной продольно-поперечного расщепления Δ_{LT} , поэтому при расчете биэкситонного поглощения необходимо учитывать поляритонные эффекты.

б) Гигантское двухфотонное поглощение
с рождением биэкситона

Простейшим нелинейно-оптическим эффектом, в котором проявляется аномально большая сила осциллятора перехода, является двухфотонное поглощение⁸. Процесс двухфотонного поглощения, рассматриваемый во втором порядке теории возмущения, идет через промежуточное экситонное состояние, для которого матричный элемент перехода g пропорционален $\psi_{ex}(0)$. Второй этап процесса состоит в присоединении к виртуальному экситону второго экситона и характеризуется матричным элементом $G_M(K)$. В результате поглощения двух фотонов с энергиями $\hbar\omega(q)$ образуется биэкситон с энергией $E_M = 2\hbar\omega$ и волновым вектором $K = 2q$. Результирующая вероятность перехода имеет вид⁹⁵

$$P_2(K; q) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{k_x} \frac{\langle K | H_{pm} | k_x, q \rangle \langle k_x, q | H_{exp} | q, q \rangle}{E_{ex}(k_x) - \hbar\omega(q)} \right|^2 \delta(E_M(K) - 2\hbar\omega(q)) =$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{G_M(0)g}{\Delta_M} \right|^2 \delta(K - 2q) \delta(E_M - 2\hbar\omega). \quad (44)$$

Вероятность двухфотонного поглощения легко сравнить с вероятностью P_{ex} однофотонного экситонного поглощения в рамках модели слабо связанных экситонов в биэкситоне. В этом приближении несложно показать⁹⁷, что их отношение равно

$$\frac{P_2}{P_{ex}} \sim \left(\frac{Ry}{\Delta_M} \right)^{3/2} \left(\frac{E_0}{\Delta_M} \right)^2,$$

где E_0 — величина порядка ширины экситонной зоны. Здесь левый множитель получился в результате интегрирования числителя (44) и имеет порядок 10^2 – 10^3 . Правый множитель порядка 10^4 возник из-за резонансного знаменателя в (44). Таким образом, результирующая вероятность рассмотренного двухфотонного поглощения аномально велика, в связи с чем процесс был назван «гигантским двухфотонным поглощением». Интенсивность этого поглощения пропорциональна плотности фотонов и, согласно⁸, может даже сравниться с однофотонным экситонным поглощением при разумных уровнях возбуждения (например, при 10^7 Вт·см⁻² для CuCl).

Резонансное возбуждение биэкситонов в процессе гигантского двухфотонного поглощения было обнаружено экспериментально в кубических кристаллах CuCl и CuBr в спектрах пропускания¹⁰¹ и спектрах возбуждения полосы излучательной рекомбинации биэкситонов M_L ¹⁰². В CdS долгое время не удавалось обнаружить проявлений гигантского двухфотонного поглощения^{103,104}. Возникавшие экспериментальные трудности частично были связаны с тем, что линии двухфотонного поглощения в CdS маскировались интенсивными полосами поглощения экситонно-примесных комплексов (ЭПК), наблюдаемых в спектрах пропускания и возбуждения исследуемых образцов^{105,106}. Поэтому достоверные исследования гигантского двухфотонного поглощения были выполнены на обособистых образцах CdS с содержанием мелких примесей менее 10^{15} см⁻³, в которых линии экситонно-примесных комплексов были слабее линий двухфотонного поглощения^{107,108}.

Приведем примеры спектров пропускания CdS при лазерном возбуждении. На рис. 11 представлены спектральные зависимости прошедшего сквозь образец CdS лазерного излучения в поляризации $E \perp C$, $q \perp C$. Кривым 1–5 соответствуют плотности мощности от 10 до 10^5 Вт/см² возбуждающего излучения. Как видно из рисунка, на фоне пологого хвоста полосы экситонного поглощения, сдвигающегося с ростом уровня возбуждения в длинноволновую сторону, отчетливо наблюдаются узкие линии поглощения с энергиями 2,5499 эВ (486,102 нм); 2,5488 эВ (486,312 нм) и 2,5470 эВ (486,665 нм). Последние две линии связаны с образованием ЭПК I_{1B} и I_B , их интенсивность

убывает с ростом уровня возбуждения из-за насыщения поглощения. Линия 2,5499 эВ, интенсивность которой сверхлинейно возрастает в интервале накачек от 10^2 до $3 \cdot 10^4$ Вт/см² и насыщается при более высоких уровнях возбуждения, связана с резонансным двухфотонным поглощением с рождением биэкситона. Она наблюдается

только при зондировании образца узкополосным лазерным излучением и не проявляется в спектрах пропускания образца при любых плотностях мощности, если зондирующее излучение широкополосное. Действительно, при зондировании образца излучением с малой полушириной лазерной линии γ_1 поглощение возникает только на частоте $\hbar\omega = E_M/2$, а полуширина линии поглощения равна $2\gamma_1$ ¹⁰⁹. При зондировании образца широкополосным излучением возможно, как

будет показано ниже, рождение биэкситонов с поглощением любых двух фотонов с энергиями $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$, удовлетворяющих условию $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = E_M$. В этом случае вместо

ярко выраженной линии поглощения наблюдается рост связанного с биэкситонами поглощения в довольно широкой спектральной области ниже экситонного резонанса^{110,111}. Гигантское двухфотонное поглощение проявляется в спектрах возбуждения М- и Р-полос излучения биэкситонов^{110,111}, при исследовании модуляционных спектров пропускания CdS¹¹⁴ и в ряде других косвенных экспериментов. С помощью гигантского двухфотонного поглощения можно достаточно точно определить энергию связи Δ_M и энергию возбуждения биэкситона $E_M(0)$. Для CdS эти величины оказались следующими^{107,108,112}: $\Delta_M = 4,4 \pm 0,2$ мэВ, $E_M = 5,0998$ эВ при $T \lesssim 2$ К.

в) Поляритонные эффекты

Использованный выше элементарный подход к рассмотрению явлений индуцированного и двухфотонного поглощения позволил доказать существование биэкситона в прямозонных полупроводниках и определить их характерные параметры. Однако количественное согласие между экспериментально наблюдаемой формой полосы биэкситонного поглощения и теоретическими предсказаниями было неудовлетворительным. Различные усовершенствования теории типа введения затуханий γ_{ex} и γ_M экситонного и биэкситонного состояний, учета продольно-поперечного расщепления экситонных состояний и их неравновесного заполнения не привели к заметному прогрессу в описании эксперимента.

Дело в том, что процессы индуцированного и гигантского двухфотонного поглощения с рождением биэкситона отличаются большими вероятностями только при сильном экситон-фотонном взаимодействии. Поэтому в рассматриваемой области спектра требуется более строгий учет смешивания экситонных и фотонных состояний, т. е. переход к поляритонному представлению. При этом автоматически учитывается различие между продольными, попе-

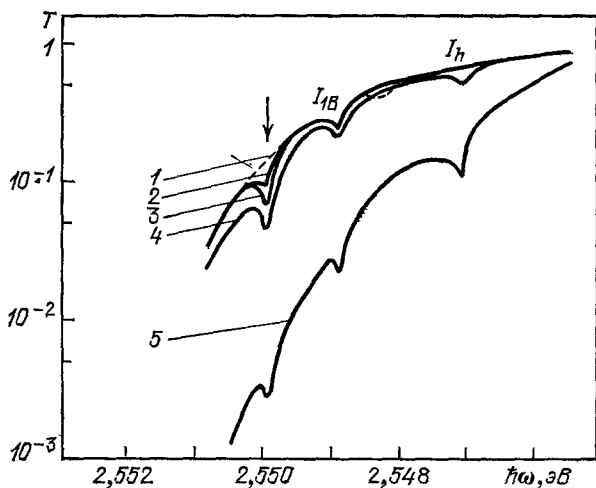


Рис. 11. Спектральная зависимость интенсивности прошедшего сквозь CdS монохроматического лазерного излучения, поляризованного $E \perp C$ при температуре 2 К¹⁰⁷.

Кривым 1—5 соответствуют накачки $10, 10^2, 10^3, 10^4$ и 10^5 Вт/см²

речными и смешанными экситонными состояниями, эффекты пространственной дисперсии и запаздывания.

При переходе к поляритонному представлению вместо поперечных экситонов и фотонов в среде возникают новые одночастичные состояния — экситонные поляритоны, соответствующие связанным экситон-фотонным состояниям¹¹⁵⁻¹¹⁷. Энергия поляритона $\hbar\omega_p$ и его волновой вектор \mathbf{k} связаны дисперсионным соотношением следующего вида¹¹⁸⁻¹²⁰:

$$\epsilon_b + \frac{4\pi\beta (\hbar\omega)^2}{[E_{ex}(\mathbf{k}) - i\gamma_{ex}]^2 - (\hbar\omega)^2} = \frac{c^2 k^2}{\omega^2}, \quad (45)$$

где ϵ_b — фоновая диэлектрическая проницаемость, $4\pi\beta$ — экситонная поляризуемость, γ_{ex} — константа затухания экситона.

На рис. 12 сплошными кривыми представлены решения уравнения (45), отвечающие нижней и верхней поляритонным ветвям. Пунктирной линией проведена кривая дисперсии фотонов $\hbar\omega_T = \hbar kc/n$, а штриховой — поперечных экситонов $E_{ex}^T(k_x^T)$. Штрихпунктирной линией проведена кривая $E_{ex}^L(k_x^L)$, которая является решением уравнения $\epsilon = (k_x^L)^2 c^2/\omega^2 = 0$ и отвечает продольным экситонам, не взаимодействующим со светом. Из рисунка видно, что только вблизи экситонного резонанса (т. е. при \mathbf{k} , близком к световым) кривые дисперсии поляритонов значительно отличаются от соответствующих кривых дисперсии фотонов и поперечных экситонов. Вдали от экситонного

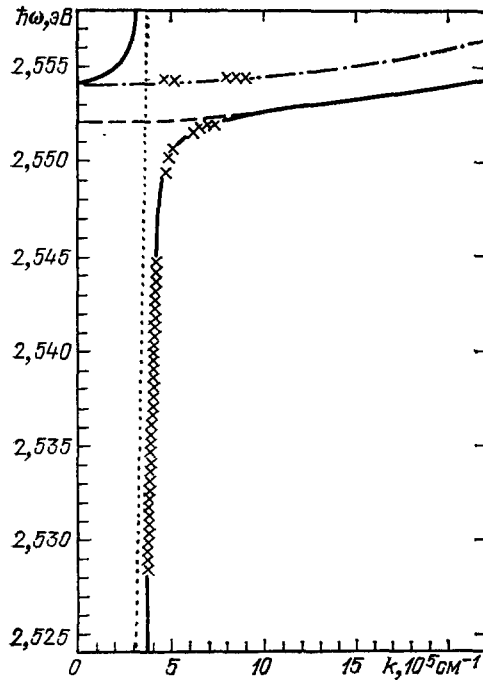


Рис. 12. Кривые дисперсии экситонов, фотонов и поляритонов вблизи экситонного резонанса в CdS при комнатной температуре¹²⁶.

Крестиками приведены полученные методом ГКР экспериментальные значения $\hbar\omega_p(k)$

резонанса, где кривые дисперсии поляритонов практически совпадают с кривыми дисперсии фотонов и экситонов, говорят соответственно о «фотоподобных» и «экситоподобных» поляритонах. Вклад «фотонной» и «экситонной» компонент в поляритонное состояние определяется коэффициентами $A(k)$ и $B(k)$ ^{96,121}:

$$A = (1 - x^2) [1 + 4\pi\beta (1 - x^2)]^{1/4} (\sqrt{(1 - x^2)^2 + 4\pi\beta})^{-1},$$

$$B = \sqrt{4\pi\beta / [(1 - x^2)^2 + 4\pi\beta]},$$

где $x = \hbar\omega(k)/E_{ex}^T(k)$.

В работах^{20,122} определена энергетическая структура биэкситонных состояний и рассмотрены правила отбора для процесса двухфотонного поглощения с образованием биэкситонов в прямозонных полупроводниках. В частности, для CdS матричный элемент перехода, отвечающего поглощению двух фотонов с энергиями $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ с образованием биэкситона в основном состоянии Γ_1 , пропорционален $(\mathbf{e}_{1\perp} \mathbf{e}_{2\perp})$ — скалярному произведению проекций векторов поляризации фотонов \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 на плоскость, перпендикулярную оси \mathbf{C} кристалла¹²³.

С учетом этого, вероятность образования биэкситона в результате слияния двух поляритонов с энергиями $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$, волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2

и поляризациями $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ описывается, согласно ⁹⁵, соотношением

$$P(\mathbf{K}; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{2\pi}{\hbar} |(\mathbf{e}_{1\perp} \mathbf{e}_{2\perp})|^2 |G_M(\mathbf{K}) [A(\mathbf{k}_1) B(\mathbf{k}_2) + A(\mathbf{k}_2) B(\mathbf{k}_1)]|^2 \delta(\mathbf{K} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \delta(E_M - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2), \quad (46)$$

где, как и ранее, через $G_M(\mathbf{K})$ обозначен матричный элемент перехода. В результате такого процесса поглощения двух поляритонов образуется биэкситон с энергией $E_M = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ и волновым вектором $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ в соответствии с законами сохранения. Вероятность процесса мало зависит от того, являются ли поляритоны «экситоноподобными» или «фотоподобными», насколько различаются их энергии, образованы они фотонами лазерного излучения или же возникли в результате термализации экситонов после межзонного возбуждения. Таким образом, переход к поляритонному представлению устраняет различие между «гигантским двухфотонным» и «индуцированным» поглощениями: оба процесса описываются на языке поглощения двух поляритонов с вероятностью, которая дается формулой (46).

г) Индуцированная биэкситонами реабсорбция. Дисперсия биэкситонов

В работе ¹²⁴ для исследования биэкситонных состояний использовались модифицированные варианты индуцированного поглощения. Образец возбуждался лазерным излучением с энергиями фотонов $\hbar\omega_1 < E_{ex}(0)$ и, таким образом, создавалось неравновесное распределение поляритонов с энергиями $\hbar\omega_1 \pm \gamma_1$. Далее, как обычно, возбуждаемый объем образца зондировался слабым широкополосным излучением и исследовался спектр его пропускания. В работе ¹²⁵ для регистрации биэкситонного поглощения в качестве зондирующего света предложено использовать собственно рекомбинационное излучение, исходящее из возбуждаемого объема, и исследовать спектр его реабсорбции. На рис. 13 кривыми 1—6 показаны спектры люминесценции CdS при гелиевой температуре, возбуждаемого перестраиваемым лазерным излучением с энергиями фотонов от 2,5623 до 2,5563 эВ при плотности мощности возбуждения 10^5 Вт/см². Видно, что в спектрах люминесценции отчетливо наблюдаются минимумы, положение которых $\hbar\omega_{abs}$ сдвигается при изменении энергии возбуждающих фотонов $\hbar\omega_1$ так, что сумма $\hbar\omega_{abs} + \hbar\omega_1$ не зависит от $\hbar\omega_1$ и незначительно изменяется при изменении направления волновых векторов фотонов возбуждающего излучения \mathbf{q}_1 .

Наблюдаемая реабсорбция связана с поглощением фотонов рекомбинационного излучения с энергией $\hbar\omega_{abs}$ и волновым вектором \mathbf{k}_{abs} , которые вместе с рождаемыми с помощью лазера поляритонами образуют биэкситоны

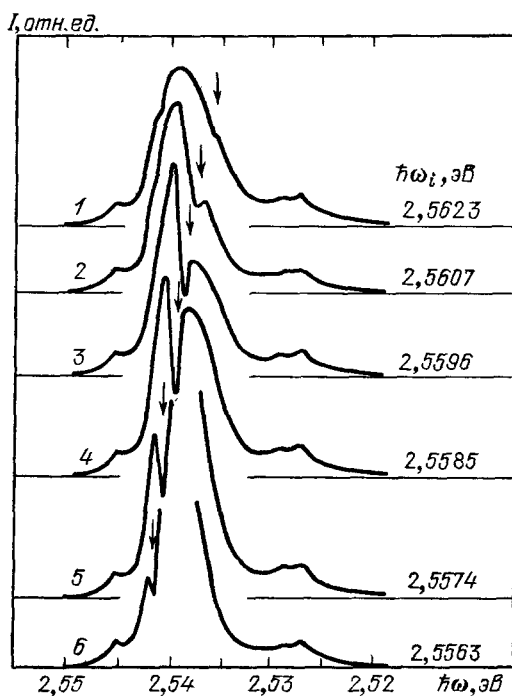


Рис. 13. Спектры люминесценции CdS, в которых наблюдаются индуцированные биэкситонами линии реабсорбции, при температуре 5 К и различных энергиях фотонов $\hbar\omega_1$ возбуждающего излучения мощностью 10^5 Вт/см² ¹²⁵

с энергиями $E_M = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_{\text{abs}}$ и волновыми векторами $\mathbf{K} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{k}_{\text{abs}}$. В эксперименте есть возможность изменять от 0 до 180° угол между направлением волновых векторов возбуждающих фотонов \mathbf{q}_1 и направлением наблюдения рекомбинационного излучения, из которого поглощаются фотоны с волновыми векторами \mathbf{k}_{abs} . Тогда волновой вектор рождающихся в результате наблюдаемой реабсорбции биэкситонов будет изменяться от $|\mathbf{K}^{\text{max}}| = |\mathbf{q}_1| + |\mathbf{k}_{\text{abs}}| \approx 2q_1 = 2\omega_1 n/c \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$ до $|\mathbf{K}^{\text{min}}| \approx |\mathbf{q}_1| - |\mathbf{k}_{\text{abs}}| \approx 0$. Биэкситоны с различными волновыми векторами $\mathbf{K}^{\text{min}} < \mathbf{K} < \mathbf{K}^{\text{max}}$

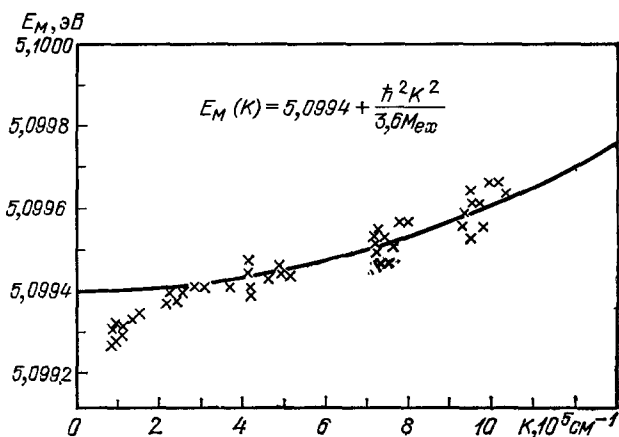


Рис. 14. Кривая дисперсии $E_M(K)$ Γ_1 -биэкситона в CdS при температуре 5 К, измеренная методом индуцированной реабсорбции¹²⁶

имеют слегка различные значения энергии $E_M(K)$, что и наблюдалось экспериментально¹²⁶. На рис. 14 представлены экспериментально измеренные зависимости энергии биэкситона $E_M = \hbar\omega_{\text{abs}} + \hbar\omega_1$ от величины волновых векторов биэкситона $|\mathbf{K}| = |\mathbf{q}_1 + \mathbf{k}_{\text{abs}}|$, измеренные при различных углах между \mathbf{q}_1 и \mathbf{k}_{abs} . Сплошной линией проведена кривая $E_M(K) = E_M(0) + (\hbar^2 K^2 / 2M)$, дающая наилучшее согласие с экспериментальными результатами. Найденные в результате подгоночные параметры $E_M(0) = 5.0994 \text{ эВ}$ и $M = (1.7 -$

$-2.4) M_{\text{ex}}$ хорошо совпадают с данными, полученными другими методами.

Отметим, что при изменении угла между \mathbf{q}_1 и \mathbf{k}_{abs} , когда оба излучения поляризованы перпендикулярно оси С кристалла CdS, интенсивность линий реабсорбции изменяется в соответствии с множителем $|\mathbf{e}_{1\perp} \mathbf{e}_{\text{abs}\perp}|^2$ (см. формулу (46)). Аналогичная зависимость наблюдается при изменении угла между векторами поляризации \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_{abs} в случае, когда возбуждающее и реабсорбированное излучения распространяются параллельно оси С. Эти угловые и поляризационные измерения позволили однозначно установить, что в результате двухполяритонного поглощения возбуждается полносимметричное состояние кристалла Γ_1 , отвечающее двум связанным парам электронов и дырок, т. е. биэкситон. Наблюдаемый биэкситон свободен, т. е. может передвигаться по кристаллу, его трансляционная масса $M = (2.0 \pm 0.4) M_{\text{ex}}$, а энергия связи относительно распада на два Γ_6 -экситона равна $4.4 - 4.8 \text{ мэВ}$.

Как видно из рис. 11 и 13, интенсивность линий гигантского двухфотонного и индуцированного поглощений сравнима либо превышает интенсивность линий однофотонного поглощения с образованием ЭПК, которым отвечают силы осциллятора порядка единицы. С ростом температуры полуширина линий биэкситонного поглощения увеличивается, и они исчезают из спектров пропускания при 20—25 К, что связано с процессами термодиссоциации биэкситонов и их рассеянием на фононах.

д) Гиперкомбинационное рассеяние через промежуточное биэкситонное состояние

Важным инструментом исследования структуры и спектра биэкситонов и поляритонов в прямозонных полупроводниках является гиперкомбинационное (или двухфотонное комбинационное) рассеяние (ГКР). Как показано выше, если энергия возбуждающих фотонов $\hbar\omega_1$ равна $E_M/2$, то резонансно

рождаются биэкситоны, которые за времена жизни порядка 10^{-9} — 10^{-10} с термализуются и затем излучательно рекомбинируют. Если сумма энергий двух фотонов лазерного излучения не соответствует двухфотонному резонансу биэкситонов, то в этом случае возбуждаются только виртуальные биэкситоны, которые распадаются на два поляритона. Один из этих поляритонов с энергией E_f и импульсом $\hbar \mathbf{k}_f$ будем называть поляритоном отдачи. Он может быть либо «экситоноподобным», либо «фотоноподобным» в зависимости от условий наблюдения ГКР. Другой фотоноподобный поляритон с энергией E_R и волновым вектором \mathbf{k}_R вылетает из кристалла в направлении наблюдения и регистрируется в виде рассеянного излучения. В отличие от случая строго резонансного двухфотонного возбуждения, здесь в промежуточном состоянии релаксации биэкситонов не происходит, а сам процесс ГКР подчиняется следующим законам сохранения энергии и импульса:

$$2\hbar\omega_i = E_R + E_f, \quad 2\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_R + \mathbf{k}_f. \quad (47)$$

Таким образом, ГКР является неразделимым процессом двухфотонного поглощения и излучательного распада на два поляритона, в котором выполняются законы сохранения (47), и его вероятность во втором порядке теории возмущения описывается выражением⁹⁵

$$P_{\text{ГКР}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|C(2\mathbf{k}_i; 2\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_R, \mathbf{k}_R) C(2\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_i)|^2}{E_M(2\mathbf{k}_i) - 2\hbar\omega_i(\mathbf{k}_i)} \times \\ \times \delta(E_f(\mathbf{k}_f) + E_R(\mathbf{k}_R) - 2\hbar\omega_i(\mathbf{k}_i)). \quad (48)$$

Правый матричный элемент $C(2\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_i) = 4 |G_M(2\mathbf{k}_i) A(\mathbf{k}_i) B(\mathbf{k}_i)|^2$ отвечает переходу из основного состояния кристалла в промежуточное биэкситонное состояние при поглощении двух одинаковых поперечных Γ_5 -поляритонов. Он не равен нулю только для переходов в полносимметричное Γ_1 -состояние биэкситона. Левый матричный элемент

$$C(2\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_f, \mathbf{k}_R) = |(e_{f\perp} e_{R\perp}) G_M(2\mathbf{k}_i) [A(\mathbf{k}_f) B(\mathbf{k}_R) - A(\mathbf{k}_R) B(\mathbf{k}_f)]|^2$$

зависит от угла между векторами \mathbf{k}_R и $\mathbf{k}_f = 2\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_R$ в соответствии с «геометрическим фактором» $|(e_{f\perp} e_{R\perp})|^2$, где $e_{R\perp}$ и $e_{f\perp}$ — проекции векторов поляризации рассеянного поляритона и поляритона отдачи на плоскость, перпендикулярную гексагональной оси кристалла.

Рассмотрим ниже случай, когда все принимающие участие в процессе ГКР поляритоны имеют волновые векторы, лежащие в плоскости $(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$, перпендикулярной оси C кристалла CdS . В зависимости от направления наблюдения рассеянного излучения $\mathbf{n}_R = \mathbf{k}_R / |\mathbf{k}_R|$ будем различать рассеяние «назад», «вбок» и «вперед».

Рис. 15 иллюстрирует процесс ГКР. В случае рассеяния «назад» (рис. 15, а) два одинаковых фотона лазерного излучения возбуждают состояние кристалла с волновым вектором $2\mathbf{k}_i$ и энергией $2\hbar\omega_i$, близкое к биэкси-

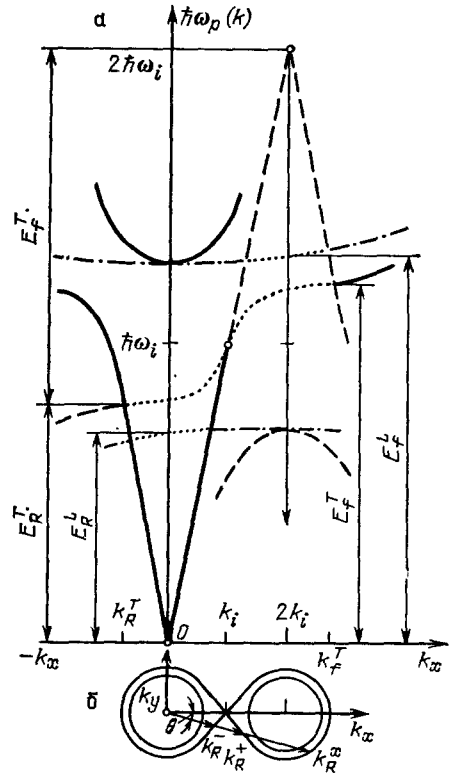


Рис. 15. Схема процесса ГКР при возбуждении полупроводника фотонами с энергией $\hbar\omega_i$ и импульсами $\hbar \mathbf{k}_i$.

Законы сохранения энергии и импульса (47) выполняются в пространстве $(\hbar\omega, \mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ на геометрическом месте точек, проекция которого на плоскость $(\hbar\omega, \mathbf{k}_x)$ представлена штриховой линией на рис. а, а на плоскость $(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ — сплошными кривыми на рис. б

тонному Γ_1 -состоянию. Это промежуточное состояние распадается на «фотоноподобный» поляритон с волновым вектором \mathbf{k}_R^T , направленным навстречу \mathbf{k}_i , и «экситоноподобный» поперечный поляритон отдачи с волновым вектором \mathbf{k}_f^T величиной порядка $3\mathbf{k}_i$ и энергией $E_f^T(k_f^T) \approx E_{ex}^T(0) + (\hbar^2 k_f^T)^2 / 2M_{ex}$. Промежуточное состояние может распасться также на «фотоноподобный» поляритон с энергией $\hbar\omega_R^L$ и продольный экситон с энергией $E_f^L(k_f^L) = E_{ex}^L(0) + (\hbar^2 k_f^L)^2 / 2M_{ex}$ и волновым вектором \mathbf{k}_f^L , направленным навстречу \mathbf{k}_i . В обоих

случаях выполняются законы сохранения энергии и импульса (47), так что при изменении энергии фотонов $\hbar\omega_i$ возбуждающего излучения спектральное положение линий ГРП $\hbar\omega_R$ изменяется в соответствии с выражениями

$$\begin{aligned} E_R^T &= 2\hbar\omega_i - E_f^T(k_f^T), \\ E_R^L &= 2\hbar\omega_i - E_f^L(k_f^L). \end{aligned} \quad (49)$$

Явление ГРП с участием биэкситонных состояний впервые было обнаружено в кристаллах CuCl ^{11,127,128}. В работах ^{107,112,129} в спектрах излучения CdS , помимо известных линий люминесценции ЭПК, наблюдались две интенсивные линии ГРП, названные R_T и R_L , спектральные положения $\hbar\omega_R^T$ и $\hbar\omega_R^L$ которых изменялись в соответствии с соотношением (49) ¹³⁰, а относительные интенсивности линий зависели от направления наблюдения. В силу «геометрического фактора» при наблюдении «назад» интенсивность R_L -линии была значительно слабее R_T -линии, а при рассеянии «вбок» доминировала R_L -линия.

Интенсивность линий в обоих случаях возрастала, в соответствии с (48), при приближении $\hbar\omega_i$ к $E_M/2$, что позволило независимо определить положение биэкситонного уровня E_M ($K = 2k_i$) = 5,0998 эВ, а из угловых и поляризационных за-

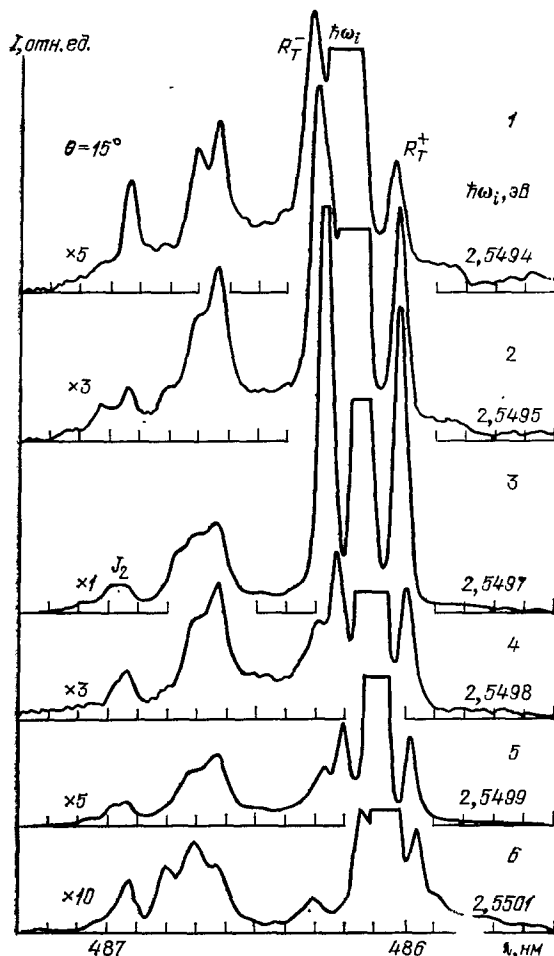


Рис. 16. Спектры ГРП в CdS в направлении «вперед» под углом $\theta = 15^\circ$ при температуре 2 К и различных энергиях фотонов лазерного излучения (кривые 1—6 соответственно)

висимостей интенсивности линий ГРП — установить его симметрию Γ_1 ^{107,126,131}.

Поведение линий ГРП при рассеянии «вперед» на малый угол $\theta \leq 30^\circ$ значительно отличается от случая рассеяния «назад» или «вбок». На рис. 16 представлены спектры ГРП в кристаллах CdS при температуре 2 К, угле рассеяния $\theta = 15^\circ$, плотности мощности возбуждающего лазерного излучения 10^3 Вт/см^2 и энергиях фотонов от 2,5494 до 2,5501 эВ.

Как видно из рисунка, кроме линий ЭПК, в спектрах излучения наблюдаются две линии R_T^+ и R_T^- , расположенные приблизительно симметрично относительно лазерной линии $\hbar\omega_i$. Интенсивность этих линий резонансно возрастает при приближении $\hbar\omega_i$ к $E_M/2$. Изменение волновых векторов \mathbf{k}_R^{\pm} ,

\mathbf{k}_R^- и связанных с ними спектральных положений линий R_T^+ и R_T^- при изменении угла рассеяния иллюстрируется рис. 15, б, на котором в плоскости $(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ в виде «восьмерки» представлена проекция геометрического места точек, на котором выполняются законы сохранения энергии и импульса (47) при заданном $\hbar\omega_i$. Как видно из рисунка, в направлении наблюдения, характеризуемом углом θ , могут рассеиваться, удовлетворяя законам сохранения, поляритоны с волновыми векторами \mathbf{k}_R^+ , \mathbf{k}_R^- и \mathbf{k}_R^x . Поляритон с большим (порядка $3k_i$) волновым вектором \mathbf{k}_R^x является «экситоноподобным», и соответствующая ему слабая линия ГКР наблюдается только в очень тонких совершенных образцах CdS.

При уменьшении угла рассеяния от $\theta_{\max} \approx 30^\circ$ до 0 и неизменном $\hbar\omega_i$, абсолютная величина волнового вектора \mathbf{k}_R^- увеличивается, а \mathbf{k}_R^+ — уменьшается, приближаясь к \mathbf{k}_i . В силу этого в спектрах излучения CdS соответствующие линии ГКР R_T^- и R_T^+ приближаются к линии $\hbar\omega_i$ возбуждающего лазерного излучения. Задавшись параметрами ϵ_b , $E_{\text{ex}}^T(0)$, $4\pi\beta$ и M_{ex} , определяющими закон дисперсии поперечных поляритонов (45), в работе⁹⁵ рассчитана зависимость спектрального положения R_T^+ , R_T^- и R_T^x -линий в CdS от угла рассеяния θ при различных значениях $\hbar\omega_i$ возбуждающего лазерного излучения. На рис. 17 приведены экспериментальные положения линий R_T^+ и R_T^- в зависимости от энергий фотонов $\hbar\omega_i$ для трех углов рассеяния 3° , 19° и 45° . Сплошными линиями приведены соответствующие результаты теоретических расчетов, полученные решением системы уравнений (47) при условии, что закон дисперсии поляритонов описывается уравнением (45) при общепринятых параметрах ϵ_b , $E_{\text{ex}}^T(0)$, $4\pi\beta$ и M_{ex} .

Можно решить и обратную задачу: по экспериментальным зависимостям положений R_T -линий от энергии фотонов возбуждающего излучения и угла рассеяния восстановить кривую дисперсии поляритонов. Действительно, поскольку можно с большой точностью определить энергии и волновые векторы возбуждающих полупроводник и рассеянных фотонов, из законов сохранения (47) можно определить волновые векторы и соответствующие им энергии поляритонов отдачи и, таким образом, построить кривую их дисперсии. На рис. 12 крестиками приведены экспериментальные значения полученных описанным образом $\hbar\omega_f$ и k_f при наблюдении ГКР в направлениях «назад», «вбок» и «вперед», а сплошной линией — теоретические кривые дисперсии поляритонов и продольных экситонов в CdS, дающие наилучшее согласие с экспериментальными данными при следующих параметрах: $\epsilon_b = 7,5$; $E_{\text{ex}}^T(0) = 2,5523$ эВ, $\Delta_{LT} = 1,9$ мэВ. В настоящее время метод определения дисперсии поляритонов с помощью ГКР по точности не уступает другим методам^{118-120,132}. Этим методом была исследована описанная ниже перестройка поляритонного спектра вблизи биекситонного резонанса.

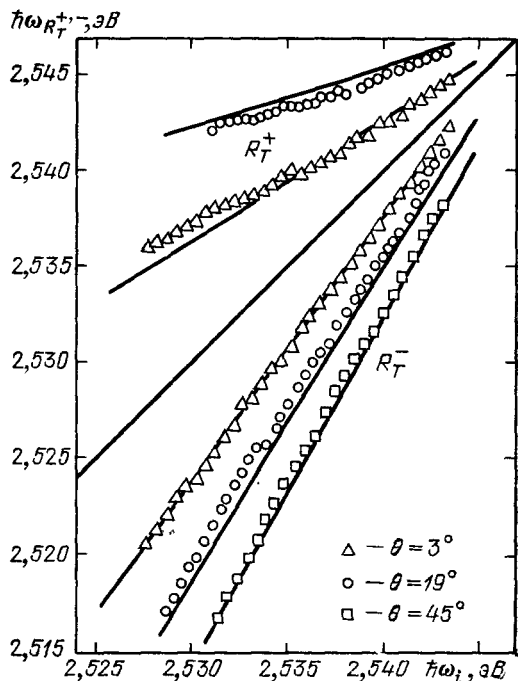


Рис. 17. Зависимость спектрального положения R_T^+ - и R_T^- -линий от энергии фотонов $\hbar\omega_i$ возбуждающего излучения при различных углах $\theta = 3, 19$ и 45° наблюдения «вперед»¹³⁰

е) Перестройка диэлектрической функции
вблизи двухфотонного биэкситонного
резонанса

Как известно, оптические свойства полупроводника (поглощение, преломление и т. д.) определяются комплексной диэлектрической функцией $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, которая описывает динамический отклик среды на внешнее электромагнитное поле (зависимость от \mathbf{k} возникает в средах с пространственной дисперсией¹³³). При малых интенсивностях поля индукция \mathbf{D} и электрическое поле \mathbf{E} связаны линейно:

$$D_i(\mathbf{k}, \omega) = \sum_j \epsilon_{ij}(\mathbf{k}, \omega) E_j(\mathbf{k}, \omega) = \sum_j [\delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}(\mathbf{k}, \omega)] E_j(\mathbf{k}, \omega).$$

При больших интенсивностях поля излучения связь между \mathbf{D} и \mathbf{E} перестает быть линейной. В нелинейной оптике это обстоятельство учитывается разложением поляризации среды \mathbf{P} по степеням \mathbf{E} . Например, для кристаллов с центром инверсии это разложение имеет вид

$$\mathbf{P}(\omega) = [\chi^{(1)}(\omega) + \chi^{(3)}(\omega; -\omega, \omega, \omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2 + \dots] \mathbf{E}(\omega) = \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega),$$

где $\chi(\omega)$ — нелинейная восприимчивость, зависящая от $|\mathbf{E}(\omega)|^2$. Аналогично можно обобщить выражение

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\omega)$$

и считать диэлектрическую функцию также зависящей от интенсивности электромагнитного поля или плотности фотонов или поляритонов¹².

Нас будет интересовать спектральная область двухфотонного (или двухполяритонного) возбуждения биэкситонов. Зная зависимость диэлектрической функции от плотности поляритонов, можно проследить за изменением оптических констант n и κ , а также за перестройкой одночастичного спектра поляритонов в спектральной области двухфотонного биэкситонного резонанса. Такого рода перестройка рассматривалась впервые в работе¹³⁴. Микроскопический расчет поперечной комплексной диэлектрической функции, зависящей от плотности поляритонов, выполнен в работах¹³⁵⁻¹³⁸ с использованием диаграммной техники для запаздывающих поляризационных операторов (см. также¹³⁹). Не останавливаясь на деталях расчета^{140,141}, приведем результирующее выражение для $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega)$, в котором учтены пространственная дисперсия и зависимость от плотности поляритонов n_p вблизи двухполяритонного резонанса биэкситонов:

$$\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_b + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) E_{ex}^2 [(E_M^* - \hbar\omega_p)^2 - (\hbar\omega)^2]}{[(E_M^* - \hbar\omega_p)^2 - (\hbar\omega)^2] [E_{ex}^{*2} - (\hbar\omega)^2] - 4n_p |G_M|^2 E_{ex}^* (E_M^* - \hbar\omega_p)}; \quad (50)$$

здесь n_p — число заполнения поляритонов с энергией $\hbar\omega_p$, G_M — матричный элемент, соответствующий возбуждению биэкситонов при слиянии пробного фотона $\hbar\omega$ с поляритоном $\hbar\omega_p$. Спектры экситонов и биэкситонов описываются выражениями

$$E_{ex}^* = E_{ex}(0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_x^2}{2M_{ex}} - i\gamma_{ex}, \quad E_M^* = E_M(0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{4M_{ex}} - i\gamma_M,$$

где γ_{ex} и γ_M — константы затухания экситонов и биэкситонов соответственно. В пределе слабых уровней возбуждения полупроводника ($n_p \rightarrow 0$) нелинейная диэлектрическая функция (50) совпадает с приведенной в левой части (45) диэлектрической функцией при линейном отклике. При $n_p \neq 0$ у диэлектрической функции (50) возникают особенности, соответствующие резонансному поглощению на частотах

$$\hbar\omega = \frac{1}{2} [(E_{ex} + E_M - \hbar\omega_p) \pm \sqrt{(E_{ex} - E_M + \hbar\omega_p)^2 + 4E_R^2}], \quad (51)$$

где $E_R^2 = 4n_p |G_M|^2 E_{ex}$ ($E_{ex} = \hbar\omega_p$). Это означает, что если в результате интенсивного возбуждения в полупроводнике создается неравновесное распределение поляритонов с плотностью n_p ($\hbar\omega_p$), либо квазиравновесное распределение экситонов (в этом случае $n_p = n_{ex}$, $\hbar\omega_p = E_{ex}$), то помимо обычного экситонного резонанса $\hbar\omega = E_{ex}$ должен наблюдаться резонанс на частоте $\hbar\omega = E_M - \hbar\omega_p$ (либо $\hbar\omega = E_M - E_{ex}$). Если возбуждение и зондирование светом производить на одной и той же частоте $\hbar\omega_p = \hbar\omega$, что соответствует условию эксперимента по наблюдению гигантского двухфотонного

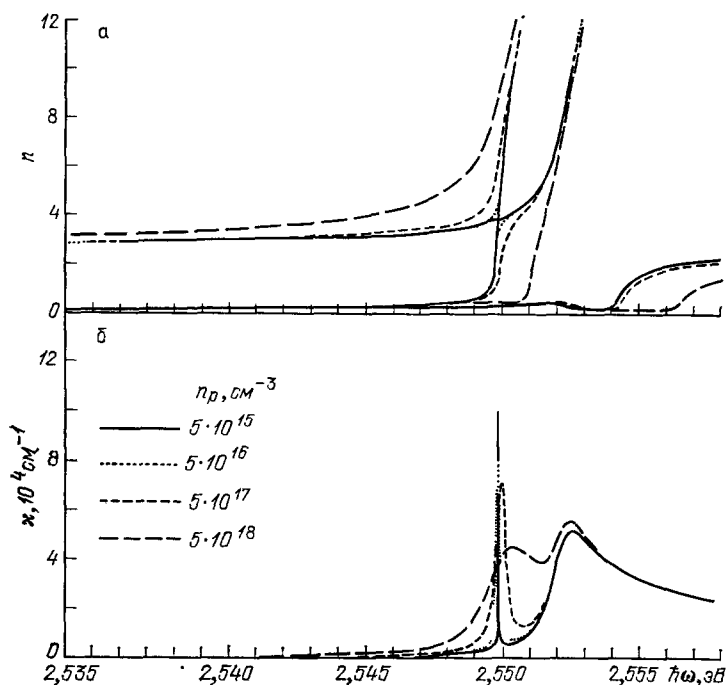


Рис. 18. Спектральная зависимость вещественной¹ (n) и мнимой (κ) частей комплексного показателя преломления в области экситонного и биэкситонного резонансов при различных значениях плотности поляритонов n_p

поглощения, то, согласно (50), резонанс наблюдается при значениях энергий фотонов $\hbar\omega = E_M/2$. Зная нелинейную диэлектрическую функцию (50) и используя уравнение $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) = c^2 k^2 / \omega^2$, аналогичное (45), можно проанализировать, как перестраивается одночастичный спектр поляритонов в условиях двухфотонного возбуждения биэкситонов.

На рис. 18 представлены рассчитанные с помощью диэлектрической функции (50) спектральные зависимости вещественной n и мнимой κ частей комплексного показателя преломления $n^* = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega)}$ при различных значениях плотности поляритонов n_p и константе биэкситонного затухания $\gamma_M = 3 \cdot 10^{-4}$ эВ. В общем случае при $n_p \neq 0$ для вещественной части n возникает три решения. Это означает, что в кристалле на любой частоте ω должны распространяться три поляритонные волны. Наибольшее расщепление нижней поляритонной ветви наблюдается вблизи биэкситонного резонанса $\hbar\omega = E_M/2$. Ход дисперсии показателя преломления этих волн зависит как от концентрации поляритонов n_p возбуждающего излучения, так и от константы затухания биэкситонов γ_M . Входящий в выражение для $\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega)$ параметр E_R^2 определяет силу осциллятора двухфотонного перехода, а следовательно, эффективную величину соответствующего продольно-поперечного расщепления. С ростом n_p увеличивается расщепление между поляритонными ветвями в области биэкситонного резонанса. Из теории экс-

тонных поляритонов известно^{94,142}, что эффекты пространственной дисперсии проявляются в оптических спектрах, когда продольно-поперечное расщепление много больше эффективного затухания. При $\gamma \geq \Delta_{LT}$ кривые дисперсии $n(\hbar\omega)$ становятся классическими и в области резонансного поглощения демонстрируют хорошо известный в классической кристаллооптике аномальный ход^{142,143}. С ростом уровня возбуждения отношение E_R/γ_M изменяется в широком интервале, что приводит к наблюдаемой на рис. 18,а трансформации кривых дисперсии поляритонов вблизи биэкситонного резонанса. При малых уровнях возбуждения ($n_p \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$) величина коэффициента двухфотонного поглощения $\alpha = 2\kappa$ пропорциональна плотности поляритонов, а полуширина линии двухфотонного поглощения возрастает с увеличением константы биэкситонного затухания γ_M . Однако, как следует из рис. 18,б, полуширина линии поглощения определяется не только γ_M , но и существенно зависит от плотности поляритонов n_p . При возрастании уровня возбуждения, начиная с концентраций поляритонов $n_p \approx 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$, наблюдается насыщение роста α , а при более высоких n_p происходит уменьшение коэффициента двухфотонного поглощения. При этом полуширина линии двухфотонного поглощения сверхлинейно возрастает (при неизменном γ_M). Таким образом, теория объясняет наблюдаемые экспериментально в кристаллах CuCl и CuBr (см. рис. 11) насыщение роста коэффициента двухфотонного поглощения и уширение соответствующей линии с ростом уровня возбуждения^{107,108,144,145}.

Отметим, что на рис. 18,а и б приведены спектральные зависимости n и κ при определенных плотностях поляритонов n_p . При сравнении реальных экспериментальных результатов с теоретическими кривыми нужно учитывать, что в области двухфотонного резонанса коэффициент поглощения α , как и показатель преломления n , существенно зависит от плотности поляритонов n_p , которая в свою очередь нелинейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения I_p . Именно: $n_p = I_p/\hbar\omega_p v_e$, где $v_e = c/n [1 + (\alpha/n\gamma_M)]$ — скорость переноса энергии в среде, которая в пределе малых значений коэффициентов поглощения α и затухания γ_M переходит в групповую скорость поляритонов $v_e \rightarrow v_g = d\omega/dk$ ¹⁴⁵. При сканировании длины волны возбуждающего излучения (при фиксированной интенсивности I_p) вблизи биэкситонного или экситонного резонансов скорость переноса энергии v_e может изменяться на несколько порядков, что проявится в соответствующем изменении плотности поляритонов. Необходимо также принимать во внимание, что интенсивность прошедшего сквозь кристалл излучения в спектральной области биэкситонного резонанса определяется уравнением

$$dI_p(z) = -\alpha(I_p) I_p dz,$$

в котором распределение коэффициента поглощения $\alpha(z)$ неоднородно по глубине образца z .

К настоящему времени уже имеются экспериментальные доказательства изменения зависимости $\alpha(\hbar\omega)$, связанные с двухфотонным или индуцированным поглощением с образованием биэкситонов в кристаллах CuCl, CuBr и CdS. Сравнение экспериментальных зависимостей $\alpha(\hbar\omega)$ с теоретическими расчетами позволяет определить не только энергию биэкситонов $E_M(0)$ в этих полупроводниках, но и ряд других параметров (матричный элемент перехода G_M , значение константы затухания γ_M).

Более сложной экспериментальной задачей является измерение изменений показателя преломления, требующее использование ряда тонких экспериментальных методик. Так, в работах^{146,147} исследовалось вращение плоскости поляризации слабого линейно-поляризованного излучения, прошедшего сквозь образец CuCl, возбуждаемый интенсивным циркулярнополяризованным излучением с энергией фотонов $\hbar\omega_p$. Согласно правилам отбора, рождение биэкситонов в основном состоянии Γ_1 возможно только в результате поглощения света с циркулярной поляризацией, противоположной воз-

буждающему излучению. Анализ вращения плоскости поляризации зондирующего излучения позволил определить зависящие от уровня возбуждения изменения показателя преломления $\Delta n \simeq (1-3) \cdot 10^{-3}$, связанные с индуцированным поглощением на частоте $\hbar\omega = E_M - \hbar\omega_p$ ¹².

В одноосных кристаллах проводить аналогичные эксперименты крайне сложно. Поэтому, в ряде работ для регистрации изменения показателя преломления в CdS было предложено использовать метод отклонения зондирующего луча кристаллом, имеющим форму преломляющего клина^{143,148}. Измерение особенностей в отклонении зондирующего луча продемонстрировало изменение показателя преломления порядка $10^{-2}-10^{-1}$ в спектральной области вблизи $\hbar\omega = E_M/2$.

Как уже отмечалось, одним из наиболее точных методов определения кривой дисперсии поляритонов вблизи экситонного резонанса является гиперкомбинационное рассеяние. В процессе ГКР в качестве промежуточного состояния участвует биэкситон, поэтому полученные с помощью ГКР экспериментальные результаты позволяют определить малые изменения параметров, характеризующих биэкситонное состояние. На рис. 19 сплошными линиями представлены теоретически рассчитанные положения линий ГКР R_T^+ и R_T^- без учета перестройки одночастичного спектра поляритонов (случай предельно малых плотностей поляритонов $n_p \rightarrow 0$). Представленные квадратами экспериментально измеренные положения R_T^+ - и R_T^- -линий ГКР, наблюдаемого в направлении «вперед» под углом $\theta = 12^\circ$, заметно отличается от расчета при $n_p \rightarrow 0$. Штриховыми линиями проведены рассчитанные зависимости $\hbar\omega_{R_T^{\pm}}$ ($\hbar\omega_1$) с учетом перестройки спектра поляритонов при следующих значениях подгоночных параметров:

$$E_{ex}^T(0) = 2,5523 \text{ эВ}; \epsilon_b = 7,5; |G_M|^2 = 10^{-21} \text{ эВ}^2 \text{ см}^3, E_M(0) = 5,0992 \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}, \gamma_M = 0,85 \text{ мэВ}.$$

Наилучшее согласие между экспериментальными результатами и теорией достигалось при учете зависимости плотности поляритонов от $\hbar\omega_p$ при фиксированной интенсивности возбуждающего излучения I_p .

Таким образом, совокупность теоретических и экспериментальных работ подтверждает, что в прямозонных полупроводниках CuCl, CuBr и CdS в области биэкситонного двухфотонного резонанса наблюдаются «биполяритонные» эффекты, которые являются обобщением поляритонных эффектов вблизи экситонного резонанса.

Описанные выше зависимости показателя преломления и коэффициента двухфотонного поглощения от уровня возбуждения для прямозонного полупроводника можно использовать для наблюдения и исследования явления оптической бистабильности пропускания плоскопараллельных образцов CuCl и CdS.

Теоретическое обоснование оптической бистабильности в области биэкситонного резонанса приведено в работах^{149,138,150}.

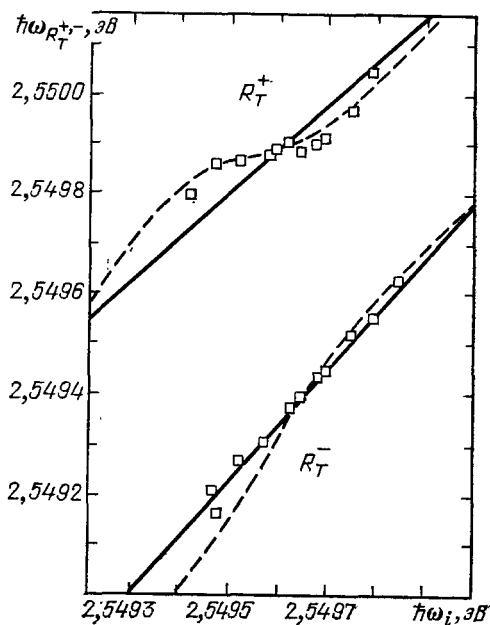


Рис. 19. Экспериментальные и теоретические зависимости спектрального положения R_T^+ - и R_T^- -линий ГКР в CdS от энергии фотонов возбуждающего излучения $\hbar\omega_1$ в области двухфотонного биэкситонного резонанса без учета (сплошные линии) и с учетом (штриховые линии) гигантского двухфотонного поглощения¹²⁶ \square .

ж) Четырехволновое смешивание
в спектральной области
двухфотонного поглощения
с рождением биэкситона

Зависимость показателя преломления и коэффициента поглощения от уровня возбуждения полупроводника можно использовать для экспериментального исследования явления четырехволнового смешивания в кристаллах прямозонных полупроводников в спектральной области биэкситонного резонанса ¹⁵¹. В такого рода экспериментах два плоских пучка лазерного когерентного монохроматического излучения с длиной волны λ и равными интен-

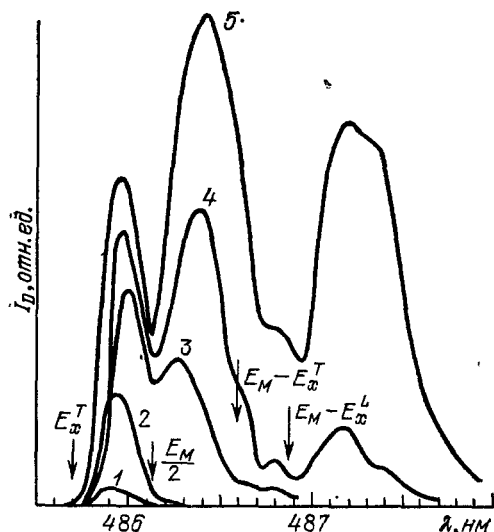


Рис. 20. Спектральная зависимость интенсивности дифрагированного в первом порядке излучения в области двухфотонного и индуцированного биэкситонных резонансов при различных уровнях возбуждения. 1 — 1; 2 — 2,5; 3 — 10; 4 — 25 и 5 — 100 кВт/см²

сивностями I_p сходятся под малым углом φ на поверхности исследуемого образца. Вследствие интерференции этих пучков интенсивность I результирующего излучения имеет на поверхности полупроводника синусоидальное распределение $I = 4I_p \sin^2(\pi x/d)$ с периодом $d = \lambda/\sin \varphi$. При достаточно высокой интенсивности возбуждающего излучения вследствие перестройки спектральной зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления они оказываются пространственно промодулированными и образуют амплитудную и фазовую решетку (динамическую голографическую решетку) с периодом d . Каждый из возбуждающих пучков испытывает дифракцию на этой решетке, так что из возбуждаемой области выходит веер дифрагированных лучей, отвечающих различным порядкам дифракции. Исследуя угловые зависимости интенсивности дифрагированного излучения, можно судить о пространственном

распределении коэффициента поглощения α или показателя преломления n в образце, сделать оценки коэффициентов диффузии экситонов и биэкситонов в кристалле, а также их времен жизни и релаксации. По спектральному распределению интенсивности дифрагированного излучения можно судить, в частности, о распространении поляритонов в кристалле в условиях двухфотонного и индуцированного поглощения. На рис. 20 представлены спектральные зависимости интенсивности излучения, дифрагированного в первом порядке, при возбуждении CdS двумя сходящимися под углом $1,6^\circ$ пучками лазерного излучения различной мощности. Как и в случае спектральной зависимости интенсивности гиперкомбинационного рассеяния в CuCl ¹⁵² и CdS ¹²⁶, интенсивность дифрагированного излучения минимальна, когда кристалл возбуждается строго в области двухфотонного поглощения $\hbar\omega = E_M/2$ ^{153, 154} или индуцированного поглощения $\hbar\omega = E_M - E_{ex}$. Как показано в работе ¹⁴⁵, такое поведение связано с особенностями реабсорбции дифрагированного излучения в возбуждаемом объеме образца.

Как и оптическая бистабильность, явление четырехволнового смешивания может иметь практическое применение в устройствах высокочастотной модуляции и отклонения лазерного излучения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных за последние годы экспериментальных и теоретических исследований достигнут существенный прогресс в понимании структуры экситонных молекул и их оптических свойств в полупроводниках. Значительно расширился круг как изучаемых объектов, где обнаружены ЭМ, так и экспериментальных методов исследования таких четырехчастичных комплексов. К настоящему времени ЭМ обнаружены и всесторонне исследованы в ряде полупроводников, отличающихся анизотропией спектра и отношением эффективных масс электронов и дырок $\sigma = m_e/m_h$. Это позволяет сравнить результаты существующих расчетов зависимости энергии связи ЭМ от параметра σ с наиболее надежными экспериментальными измерениями (см. рис. 1). Наилучшее согласие с экспериментом дают недавно выполненные расчеты, основанные на методе Монте-Карло и формализме функции Грина ¹⁷. Из рис. 1 видно, что количественные расхождения теории и эксперимента носят систематический характер, и по-видимому, они связаны не только с неточным знанием волновой функции ЭМ. Значительный вклад в увеличение стабильности экситонных молекул могут привносить фононы: деформационные — в случае атомных полупроводников (типа Ge и Si) и поляризационные — в гетерополярных полупроводниках (типа CuCl, CdS и др.). Изучение этого малоисследованного вопроса представляло бы несомненный интерес.

Остаются нерешенными и другие интересные вопросы. Так, в многодолинных полупроводниках типа Ge и Si могут быть стабильны более сложные экситонные молекулы, в которых связаны более двух экситонов. Такие многочастичные структуры не имеют аналогов в молекулярной спектроскопии. Их стабильность следует из расчетов ⁵⁰ и экспериментальных наблюдений устойчивых многоэкситонных комплексов, связанных с мелкой примесью, в непрямозонных полупроводниках ¹⁵⁵⁻¹⁵⁷.

Не исследован экспериментально вопрос о стабильности ЭМ в пределе сильного магнитного поля, когда кулоновская энергия много меньше циклотронной. Здесь интересно знать, будут ли устойчивы молекулярные орбитали в случае диамагнитных ортоэкситонов и каков характер парного взаимодействия таких экситонов.

В прямозонных полупроводниках сохраняют актуальность исследования нелинейной восприимчивости и перестроек диэлектрической функции вблизи двухфотонного резонанса, связанного с возбуждением ЭМ. С гигантским нелинейным откликом среды в условиях двухфотонного возбуждения ЭМ тесно связаны и перспективы исследования других нелинейно-оптических явлений — многоволнового смешивания, оптической бистабильности, динамической голографии и др.

Наконец, на наш взгляд, интересен поиск экситонных молекул и многоэкситонных комплексов в низкоразмерных, в частности двумерных, полупроводниковых структурах, например в одиночных или многослойных гетероструктурах с квантовыми ямами ^{158, 159}. В таких структурах многочастичные комплексы должны отличаться заметно большей стабильностью, чем в трехмерных кристаллических средах.

Институт физики твердого тела АН СССР,
Черноголовка (Московская обл.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hylleraas E. A., Ore A. — Phys. Rev., 1947, v. 71, p. 493.
2. Ore A. — Ibidem, p. 913.
3. Lampert M. A. — Phys. Rev. Lett., 1958, v. 1, p. 450.
4. Москаленко С. А. — Опт. и спектр., 1958, т. 5, с. 147.
5. Hanamura E., Haug H. — Phys. Rept. Ser. C, 1977, v. 33, p. 210.
Klingshirn C., Haug H. — Phys. Rept., 1981, v. 70, p. 315.

6. Grun J. B., Hönerlage B., Levy R.— In: Excitons/Ed. E. I. Rashba, M. D. Sturge.— Amsterdam: North-Holland, 1982, ch. 11, p. 459.
7. Timofeev V. B.— Ibidem, ch. 9, p. 349.
8. Hanamura E.— Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 951.
9. Гоголин А. А., Рашба Е. И.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 690.
10. Rashba E. I.— Springer Tracts in Modern Physics, 1975, v. 73, p. 150.
11. Nagasawa N., Mita T., Ueta M.— J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, p. 929.
12. Haug H.— Festkörperprobleme, 1982, Bd. 22, S. 149.
13. Akimoto A., Hanamura E.— Sol. State Comm., 1972, v. 10, p. 253; J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 1537.
14. Brinkman W. F., Rice T. M., Bell J. B.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 1570.
15. Adamowski J., Bednarek S., Suffczynski M.— Sol. State Comm., 1971, v. 9, p. 2037; J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 4515.
16. Gutlyansky E. D., Khartsiev V. E.— Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 1087.
17. Lee M. A., Vashishta P., Kalra R. K.— Phys. Rev. Lett., 1983, v. 51, p. 2422.
18. Inui T.— Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1938, v. 20, p. 770, 1341; v. 23, p. 992.
19. Nordsieck A.— Phys. Rev., 1940, v. 58, p. 310.
20. Wehner R. K.— Sol. State Comm., 1969, v. 7, p. 457.
21. Bassani F., Forney J. J., Quattronani A.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1975, v. 65, p. 591.
22. Haynes J. R.— Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 860.
23. Келдыш Л. В.— В кн.: Труды IX Международной конференции по физике полупроводников.— М.: Наука, 1968, т. 2, с. 1384; в кн.: Экситоны в полупроводниках.— М.: Наука, 1971, с. 5.
24. Покровский Я. Е., Свистунова К. И.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 435.
25. Аснин В. М., Рогачев А. А.— Ibidem, с. 415.
26. Hensel J. C., Phillips T. G., Thomas G. A.— Sol. State Phys., 1977, v. 32, p. 87.
27. Pelant I., Mysyrowicz A., Benoit a la Guillaume C.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1708.
28. Багаев В. С., Галкина Т. И., Гоголин О. В., Келдыш Л. В.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 10, с. 309.
29. Кулаковский В. Д., Тимофеев В. Б.— In: Electron-Hole Droplets/Ed. L. V. Keldysh, C. D. Jeffries.— Amsterdam: North-Holland, 1983, p. 95.
30. Rice T. M.— Sol. State Phys., 1977, v. 32, p. 1.
31. Кулаковский В. Д., Тимофеев В. Б., Эдельштейн В. М.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 372.
32. Кулаковский В. Д., Кукушкин И. В., Тимофеев В. Б.— ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 684.
33. Кулаковский В. Д., Тимофеев В. Б.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 487.
34. Feldman B. J., Chou H.-h., Wong J. W.— Sol. State Comm., 1978, v. 26, p. 209.
35. Кукушкин И. В., Кулаковский В. Д.— ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 900.
36. Кукушкин И. В., Кулаковский В. Д., Тимофеев В. Б.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 304.
37. Gourley P. L., Wolfe J. P.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 526.
38. Wolfe J. P., Jeffries C. D.— In ²⁷, p. 437.
39. Wolfe J. P.— In: Proc. of 14th Intern. Conference on Physics of Semiconductors.— Edinburgh, 1978, p. 367.
40. Thomas G. A., Blount E. I., Capizzi M.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 702.
41. Elliott R. J.— Ibidem, 1957, v. 108, p. 1384.
42. Cho K.— Optics Comm., 1978, v. 8, p. 412.
43. Gourley P. L., Wolfe J. P.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 5970.
44. Edelstein V. M., Kulakovskii V. D., Timofeev V. B.— In ³⁶, p. 383.
45. Kukushkin I. V., Kulakovskii V. D., Timofeev V. B.— J. Lumin., 1981, v. 24—25, p. 393.
46. Кулаковский В. Д., Кукушкин И. В., Тимофеев В. Б.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 381.
47. Thewalt M. L. W., Rostworowski R.— Sol. State Comm., 1978, v. 25, p. 991.
48. Каминский А. С., Покровский Я. Е.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1727.
49. Kulakovskii V. D., Timofeev V. B.— Sol. State Comm., 1980, v. 33, p. 1187.
50. Taniguchi M., Narita S.— J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, p. 1262.

48. Алкеев Н. В., Каминский А. С., Покровский Я. Е.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 18, с. 671.
49. Кулаковский В. Д., Левинсон И. Б., Тимофеев В. Б.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 399.
50. Wang J. S. Y., Kittel C.— Phys. Lett. Ser. A, 1972, v. 42, p. 189.
51. Кулаковский В. Д., Малявкин А. В., Тимофеев В. Б.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 752.
52. Захарченя Б. П., Сейсян Р. П.— УФН, 1969, т. 97, с. 193.
53. Пикус Г. Е.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1653.
54. Аснин В. М., Бир Г. Л., Ломасов Ю. Н., Пикус Г. Е., Рогачев А. А.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1600.
54. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.— М.: Наука, 1972.
55. Алтухов П. Д., Пикус Г. Е., Рогачев А. А.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 154.
56. Кулаковский В. Д., Малявкин А. В., Тимофеев В. Б.— ЖЭТФ, 1978, т. 76, с. 272.
57. Bir G. L., Picus C. E.— In: Proc. of 7th Intern. Conference on Physics on Semiconductors.— Paris: Dunod, 1964, p. 769.
58. Feher G., Wilson D. K., Gere E. A.— Phys. Rev. Lett., 1959, v. 3, p. 25.
59. Hensel J. C., Suzuki K.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 4219.
60. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
61. Рашба Э. И., Эдельштейн В. М.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1428.
62. Lamb W. E.— Phys. Rev., 1952, v. 85, p. 259.
63. Нокс Р. С. Теория экситонов.— М.: Мир, 1966.
64. Тратас Т. Г., Эдельштейн В. М.— ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 696.
65. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Константинов О. В.— ФТТ, 1961, т. 3, с. 305.
66. Hopfield J. J., Thomas D. G.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 35.
67. Самойлович А. Г., Коренблит Л. А.— УФН, 1955, т. 100, с. 43.
68. Кулаковский В. Д., Эдельштейн В. М.— ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 338.
69. Bisti V. E., Edelstein V. M., Kukushkin I. V., Kulakovskii V. D.— Sol. State Comm., 1982, v. 44, p. 197.
70. Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.— ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 712.
71. Störmer H. L., Martin R. W.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 4213.
72. Эдельштейн В. М.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 760.
73. Разбирин Б. С., Уралцев И. Н., Михайлов Г. В.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 24, с. 191.
74. Москаленко С. А.— ФТТ, 1962, т. 4, с. 276.
75. Келдыш Л. В., Козлов А. М.— Письма ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 238.
76. Blatt J. M., Böer K. N., Brandt W.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1691.
77. Москаленко С. А. Бозе-эйнштейновская конденсация экситонов и биэкситонов.— Кишинев: Штиинца, 1970.
78. Кукушкин И. В., Кулаковский В. Д., Тимофеев В. Б.— Письма ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 36.
79. Timofeev V. B., Kukushkin I. V., Kulakovskii V. D.— Physica. Ser. B, 1983, v. 117/118, p. 327.
80. Каган Ю. М., Шляпников Г. В.— Письма ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 358.
81. Келдыш Л. В., Козлов А. Н.— ЖЭТФ, 1968, т. 54, с. 978.
82. Напачига Е.— Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 485.
83. Frova A., Schmid P., Grisel A., Levy F.— Ibidem, 1977, v. 23, p. 45.
84. Лысенко В. Г., Ревенко В. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2144.
85. Бисти В. Е., Силин А. П.— ФТТ, 1980, т. 20, с. 1850.
86. Кукушкин И. В., Кулаковский В. Д., Тратас Т. Г., Тимофеев В. Б.— ЖЭТФ, 1983, т. 84, с. 1145.
87. Hulin D., Mysyrowicz A., Benoit a la Guillaume C.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1970.
88. Hulin D., Mysyrowicz A., Benoit a la Guillaume C.— J. Luminescence, 1981, v. 24/25, p. 629.
89. Bassani F., Rovere M.— Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 887.
90. Кадомцев В. Б., Кудрявцев В. С.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 144.
91. Chui S. T.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 3438.
92. Жилич А. Г., Монозон В. С., Кюпер Б. К. Вопросы квантовой теории атомов и молекул.— Л.: Наука, 1982.
93. Гадяк Г. В., Лозовик Ю. Е., Обрехт М. С.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 1063.
94. Пекар С. И. Кристаллооптика и добавочные световые волны.— Киев: Наукова думка, 1982.
95. Henneberger F., Voigt J.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1976, v. 76, p. 313.
96. Гоголин А. А.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2746.
97. Рашба Э. И.— ФТП, 1974, т. 8, с. 1241.
98. Петрашку К. Г., Хаджи П. И.— ФТП, 1975, т. 9, с. 1115.

99. Hanamura E.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 1516.
100. Kuroiwa A., Saito H., Shionoya S.— Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 1107.
101. Gale G. M., Mysyrowicz A.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 727.
102. Nagasawa N., Nakata N., Doi Y., Ueta M.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 38, p. 593; p. 903; v. 39, p. 987.
103. Mysyrowicz A., Schmidt A. J., Shen Y. R.— Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 523.
104. Svorec R. W., Chase L. L.— Ibidem, p. 803.
105. Voigt J., Rückmann I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1974, v. 61, p. K85.
106. Лысенко В. Г., Тимофеев В. Б.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1030.
107. Nozue Y., Itoh T., Ueta M.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 1305.
108. Puls J., Rückmann I., Voigt J.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1979, v. 96, p. 641.
109. Bechstedt F., Henneberger F.— Ibidem, 1977, v. 81, p. 241.
110. Saito H., Kuroiwa A., Kucibayashi S., Aogaki Y., Shionoya S.— J. Luminescence, 1976, v. 12/13, p. 575.
111. Rückmann I., May V., Henneberger F., Voigt J.— Ibidem, 1981, v. 24/25, p. 593.
112. Itoh T., Nozue Y., Ueta M.— J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 1791.
113. Лебедев М. В., Лысенко В. Г.— ФТТ, 1983, т. 23, с. 1191.
114. Hwam J. M.— Sol. State Commun., 1978, v. 26, p. 373.
115. Пекар С. И.— ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 1022; 1958, с. 34, с. 1176.
116. Hopfield J. J.— Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1555.
117. Hopfield J. J., Thomas D. G.— Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 563.
118. Пермогоров С. А., Травников В. В., Селькин А. В.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 3642.
119. Кисилев В. А., Разбирин Б. С., Уральцев Н. И.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1975, v. 72, p. 161.
120. Пекар С. И., Страшникова М. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 2047.
121. May V., Röseler J.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1980, v. 102, p. 533.
122. Goede O.— Ibidem, 1977, v. 81, p. 235.
123. Doni E., Girlanda R., Pastori Parravicini G.— Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 189.
124. Vu Duy Phach, Bivas A., Hönerlage B., Grun J. B.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 84, p. 731.
125. Schrey H., Lyssenko V. G., Klingshirn C.— Sol. State Comm., 1979, v. 32, p. 897.
126. Lyssenko V. G., Kempf K., Bohnert K., Klingshirn C., Schmitt-Rink S.— Ibidem, 1982, v. 42, p. 401.
127. Nagasawa N., Koizumi S., Mita T., Ueta M.— J. Luminescence, 1976, v. 12/13, p. 587.
128. Hönerlage B., Vu Duy Phach, Bivas A., Ostertag E.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 83, p. K101; 1978, v. 86, p. 159.
129. Itoh T., Nozue Y., Ueta M.— J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, p. 713.
130. Schrey H., Lyssenko V. G., Klingshirn C., Hönerlage B.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 5267.
131. Schrey H., Lyssenko V. G., Klingshirn C.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 299.
132. Winterling G., Koteles E.— Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 95.
133. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1979.
134. Хаджи П. И., Москаленко С. А., Белкин С. А.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 223.
135. Haug H., März R., Schmitt-Rink S.— Phys. Lett. Ser. A, 1980, v. 77, p. 287.
136. März R., Schmitt-Rink S., Haug H.— Zs. Phys. Ser. B, 1980, Bd 40, S. 9.
137. May V., Henneberger K., Henneberger F.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 94, p. 611.
138. Henneberger F., May V.— Ibidem, 1982, v. 109, p. K139.
139. Bigot J. Y., Hönerlage B.— Ibidem, 1984, v. 121, p. 649.
140. Schmitt-Rink S., Haug H.— Ibidem, 1982, v. 113, p. K143.
141. Henneberger F., May V.— Ibidem, p. K147.
142. Страшникова М. И., Бессонов Е. В.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 2206.
143. Лебедев М. В., Лысенко В. Г., Тимофеев В. Б.— ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 2193.
144. Masumoto Y., Shionoya S.— Sol. State Comm., 1981, v. 38, p. 865.
145. Schmitt-Rink S., Haug H.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1981, v. 108, p. 377.
146. Kuwata M., Mita T., Nagasawa N.— Sol. State Comm., 1981, v. 40, p. 911.

147. Kuwata M., Nagasawa N.— J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 2591.
148. Broser I., Broser R., Beckmann E., Birkicht E.— Sol. State Comm., 1981, v. 39, p. 1209.
149. Koch S. W., Haug H.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 450.
150. Henneberger F., Rössmann H.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1984, v. 121, p. 685.
151. Maruani A., Oudar J. L., Batifol E., Chemla D. S.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 1372.
152. Vu Duy Phach, Bivas A., Hönerlage B., Grun J. B.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978, v. 86, p. 159.
153. Chemla D. S., Maruani A., Batifol E.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1075.
154. Maruani A., Chemla D. S.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 841.
155. Каминский А. С., Покровский Я. Е., Алкеев Н. В.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 1937.
156. Thewalt M. L. W.— In: Excitons.— Amsterdam: North-Holland, 1982, p. 393.
157. Рулаковский В. Д., Пикус Г. Е., Тимофеев В. Б.— УФН, 1981, т. 135, с. 237.
158. Miller R. C., Kleinman D. A., Gossard A. C., Munteanu O.— Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 25, p. 6545.
159. Miller R. C.— J. Appl. Phys., 1984, v. 56, p. 1136.