

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Изотопические эффекты и эффекты разупорядочения в спектроскопии экситонов большого радиуса

В.Г. Плеханов

Большинство физических характеристик твердого тела в той или иной степени зависят от его изотопического состава. Впервые представлен последовательный анализ изотопических эффектов и эффектов неупорядочения в кристаллах с разным изотопным составом, полученных методом низкотемпературной спектроскопии экситонов большого радиуса. Изотопическое замещение легкого изотопа тяжелым приводит к возрастанию энергии межзонных переходов, энергии связи экситона Ванье – Мотта и величины продольно-поперечного расщепления. Нелинейный характер зависимости этих величин от концентрации изотопов обусловлен изотопическим разупорядочением кристаллической решетки. С этим согласуется нелинейная концентрационная зависимость полуширины линий в экситонных спектрах отражения и люминесценции. Подчеркивается общность рассматриваемых эффектов в кристаллах алмаза, гидрида лития, окиси цинка, сульфида кадмия, закиси меди, а также кремния и германия.

PACS numbers: 71.35.+z, 71.36.+c

Содержание

1. Введение (577).
 2. Экситоны в кристалле LiH (579).
 - 2.1. Сравнительное изучение края фундаментального поглощения LiH, Li₂O, LiOH и Li₂CO₃.
 - 2.2. Экситонные спектры отражения кристаллов LiH.
 3. Зонная структура LiH (582).
 4. Экситон-фононное взаимодействие (586).
 - 4.1. Поляризационное взаимодействие свободных экситонов с фононами.
 - 4.2. Влияние температуры и давления на экситонные состояния.
 - 4.3. Изотопический эффект на электронных возбуждениях.
 - 4.4. Люминесценция свободных экситонов в кристаллах LiH.
 5. Изотопический эффект в спектре излучения поляритонов (595).
 6. Изотопическое разупорядочение кристаллической решетки (597).
 - 6.1. Влияние неупорядочения решетки на энергию межзонных переходов в кристаллах LiH_xD_{1-x}.
 - 6.2. Уширение линий основного состояния экситона в спектре зеркального отражения.
 - 6.3. Нелинейная зависимость энергии связи экситона от концентрации изотопов.
 - 6.4. Влияние неупорядочения на полуширину линий люминесценции свободных экситонов.
 7. Заключение (601).
- Список литературы (602).

1. Введение

Традиционно считалось, что главное применение гидрида лития лежит в ядерной энергетике. Однако за последние тридцать лет эта точка зрения изменилась. Гидрид лития рассматривается также как перспективный материал с точки зрения высокотемпературной сверхпроводимости [1], связываемой с зоной проводимости металлического водорода [2]. Открытие линейчатой люминесценции свободных экситонов, наблюдаемой в широком интервале температур [3], поставило гидрид лития в ряд потенциально перспективных источников когерентного излучения в УФ области спектра [4]. Помимо этих, уже общепринятых приложений, в последнее время в связи с бурным развитием физики твердых веществ (алмаза, гидрида лития, окиси цинка, сульфида кадмия, германия и т.д.) с изотопическим составом [5, 6] появилась целая плеяда новых приложений — речь идет об изотопической инженерии [7, 6]. Прежде всего — это элементы волоконной оптики, использующие различные значения показателя преломления света разных изотопов, элементы оптической памяти и записи информации, всевозможные полупроводниковые приемники излучения, равномерное по объему легирование полупроводниковых материалов путем нейтронной трансмутации и многие другие прикладные задачи (см. подробнее [3, 6, 7]). Применение материалов с изотопическим составом требует глубокого понимания фундаментальных основ физики электронных и фононных состояний этих веществ, поскольку многие прикладные задачи связаны в первую очередь не только с процессом миграции энергии, но и с рассеянием электронных возбуждений на фононах. Наиболее плодотвор-

В.Г. Плеханов. Институт вычислительной техники и информатики, ЕЕ0004, Таллин, ул. Эрика 7а, Эстония
Тел. (0142) 49-76-67, 47-33-38

Статья поступила 17 июня 1996 г.

ным методом изучения этих процессов может оказаться метод экситонной спектроскопии.

Сейчас, по прошествии более шести десятилетий с момента введения Я.И. Френкелем [8] новой квазичастицы — экситона, особенно отчетливо видна чрезвычайная плодотворность этой идеи. Согласно Френкелю экситон — это электронное возбуждение одного из атомов (ионов) кристаллической решетки, которые в силу трансляционной симметрии последней перемещаются по кристаллу как электрически нейтральное образование. Концепция экситона вслед за Френкелем развивалась в работах Пайерлса [9], Слэтера и Шокли [10]. Несколько иначе задачу о поглощении света твердым телом рассмотрели Ванье [11] и Мотт [12]. Согласно результатам Ванье–Мотта экситон — это связанное силами Кулона состояние электрона и дырки, которые сильно пространственно разделены, а заряды экранированы. Поскольку в работах Френкеля говорилось о возбуждении, локализованном на узле решетки, то после работ Ванье–Мотта экситоны стали разделять на экситоны Френкеля (экситоны малого радиуса (см. подробнее [13])) и экситоны Ванье–Мотта (экситоны большого радиуса [14]). Однако принципиальной разницы между этими двумя моделями нет [13–15]. Экспериментальное открытие Е.Ф. Гроссом [16] экситона Ванье–Мотта по водородоподобному спектру поглощения в полупроводниковых кристаллах заложило основы нового направления — экситонной физики (см. также [17–18]). Многократно продемонстрировано (см. работу [16] и ссылки к ней) влияние внешнего возмущения (электрические и магнитные поля, одноосная и гидростатическая деформация) на оптические спектры экситонов Ванье–Мотта и их энергетические характеристики (см. также [19]). Эти исследования позволили с большой аккуратностью определить не только энергию связи экситонов большого радиуса, но также их трансляционную массу, значение эффективных масс носителей тока, их g -факторы и т.д. Более того, детальный учет светозаконного взаимодействия привел к концепции поляритонов [20]. С момента экспериментального открытия экситона Ванье–Мотта [16], на протяжении вот уже более чем четырех десятилетий остается актуальной задача о взаимодействии экситонов с кристаллической решеткой [21].

В адиабатическом приближении зависимость энергии связи электрона в атоме водорода от массы атомного ядра имеет вид

$$\text{Ryd} = 2\pi^2 \frac{mc^4}{h^3c(1 + m/M_{\text{H}})}, \quad (1)$$

где m , M_{H} — масса электрона и ядра соответственно. В модели Ванье–Мотта уравнение Шрёдингера для экситона решается на функциях водородоподобного атома, эффективный заряд которого равен $Z_e = e/\epsilon$ (ϵ — диэлектрическая постоянная среды), а энергии экситонных состояний описываются водородоподобной формулой вида (см., например, [14]):

$$E_n(k) = E_g - \frac{\mu e^4}{2h^2\epsilon^2 n^2} + \frac{h^2 k^2}{2(m_e^* + m_{\text{h}}^*)}, \quad (2)$$

где k — квазиимпульс экситона, μ , n — его приведенная масса и главное квантовое число, а трансляционная масса экситона (M) равна сумме эффективных масс электрона (m_e^*) и дырки (m_{h}^*). По аналогии с (1) энергия

связи экситона $E_b = \mu e^4 / 2h^2\epsilon^2 n^2$ практически не зависит от массы ядра. Отсюда приходим к естественному выводу, что в замороженной кристаллической решетке изотопического эффекта на уровнях экситона Ванье–Мотта не должно быть. Однако это простейшее рассмотрение никак не учитывает экситон-фононное взаимодействие, которое характеризуется степенью неадиабатичности (см., например, [22]). Константа экситон-фононного взаимодействия зависит от частоты фононов, а следовательно, и от массы колеблющихся кристаллообразующих частиц, т.е. другими словами, от массы изотопов. Зависимость энергии связи экситонов большого радиуса на примере кристаллов LiH и LiD экспериментально наблюдалась в работе [23], где впервые были измерены спектры отражения этих кристаллов при низкой температуре (см. также [24]). Как будет показано ниже, обнаружение зависимости E_b от изотопического состава кристаллической решетки открыло уникальные возможности экспериментального восстановления не только значения констант кулоновского и фреilihовского взаимодействия, но и управлять эффективностью экситон-фононного (поляритон-фононного) взаимодействия.

Исследование энергетического спектра элементарных возбуждений в конденсированных средах с ближним порядком взаимодействия имеет продолжительную историю [25]. И хотя кинетические явления в неупорядоченных средах часто носят тот же характер, что и в кристаллических средах (см., например, [26]), энергетический спектр элементарных возбуждений некристаллических сред имеет более сложный характер. Так, кроме когерентных состояний, для которых выполняется закон сохранения квазиимпульса, в некристаллических средах существуют и локализованные состояния. Доля последних состояний при достаточной степени неупорядоченности может быть велика (так, в одномерном случае локализованы все состояния), и тогда локализованные состояния оказывают существенное влияние на картину кинетических явлений (см. также [27]). Современная физика неупорядоченных систем представляет собой обширную и уже весьма разветвленную область физики конденсированного состояния. Кроме уже процитированных монографий отметим также обзоры [28–30], где в той или иной степени исследуется влияние различной степени неупорядоченности на характеристики электронных возбуждений таких систем. И хотя в [30] довольно детально проанализировано влияние неупорядоченности кристаллической решетки на характеристики свободных и связанных экситонов в химически смешанных кристаллах, в основном на примере A_2B_6 и A_3B_5 соединений, влияние изотопического эффекта на экситонные состояния не рассматривалось. В этом смысле настоящая работа выступает как дополнение к обзору [30] по оптическим свойствам химически смешанных кристаллов.

Появлению настоящей работы способствовали три причины. За последние двадцать лет накоплен достаточно большой объем информации по спектроскопии экситонов большого радиуса в кристаллах с изотопическим эффектом, который до сих пор не отражен ни в одной работе обзорного характера. Как будет показано ниже, этими исследованиями сформировано новое направление физики экситонов большого радиуса, ранее просто невозможное из-за отсутствия объектов исследования. Вторая причина обусловлена запросами приклад-

ных задач — изотопической инженерии (см. подробнее [6, 7]). И последняя причина — это развитие самой теории Ванье–Мотта (см., например, [31–33]), которая постоянно требует знания статических и динамических характеристик экситонов большого радиуса в разных условиях и в разных средах.

Настоящий обзор состоит из семи разделов. Первый раздел — это традиционное введение. Второй раздел посвящен экспериментальному исследованию экситонов большого радиуса в кристаллах гидрида лития. Кратко дается сравнение экситонов в кристаллах C , ZnO , CdS , Ge и Cu_2O с изотопическим эффектом. Зонная структура кристалла LiH в сравнении с экспериментальными результатами кратко описана в третьем разделе. В более обстоятельном четвертом разделе обзора рассмотрены вопросы экситон-фононного (в первую очередь фрелиховского) взаимодействия и воздействия изотопического эффекта на электронные (экситонные) состояния. Показано, что замещение легкого изотопа тяжелым приводит не только к увеличению значения E_g (факт известный на примере LiH почти пятьдесят лет [34]), но и к возрастанию энергии связи E_b . Надо сказать, что отмеченные эффекты (изменения E_g и E_b) максимальны в гидриде лития, хотя и в других кристаллах с изотопным составом они в настоящее время надежно измеримы. Описаны результаты экспериментов по экситон-фононной люминесценции, позволяющие доказать наличие квазиимпульса у экситонов в кристаллах LiH (и его изотопических аналогов) и проследить за их зонной релаксацией. Еще одним интересным проявлением изотопического эффекта является возрастание величины продольно-поперечного расщепления поляритонов при замене легкого изотопа тяжелым. Эти результаты изложены в пятом разделе. Эффектам изотопического неупорядочения на экситонах Ванье–Мотта в кристаллах с изотопическим составом посвящен шестой раздел. Неупорядочение кристаллической решетки вызывает не только нелинейную зависимость E_g от концентрации изотопов x , но также нелинейное с ростом x уширение линий в экситонных спектрах отражения и люминесценции не только кристаллов гидрида лития, но и кристаллов германия. Подчеркнем, что эффекты столь велики, что легко регистрируются современной аппаратурой для низкотемпературной спектроскопии экситонов большого радиуса. В заключение перечислены нерешенные и труднорешаемые задачи физики экситонов большого радиуса в неупорядоченных средах с изотопическим эффектом. Из огромного объема литературы, в той или иной степени связанной с экситонами в неупорядоченных и изотопических средах, в первую очередь выбирались обзоры и монографии, содержащие большое количество ссылок.

2. Экситоны в кристалле LiH

2.1. Сравнительное изучение края фундаментального поглощения LiH , Li_2O , $LiOH$ и Li_2CO_3

Остановимся кратко на результатах, посвященных истории исследования края фундаментального поглощения (отражения) гидрида лития, что позволит сразу же перейти к существу вопроса. Хотя первые измерения спектров поглощения тонких пленок гидрида лития были выполнены еще в 30-х гг. [34–36], вопрос о начале

фундаментального поглощения LiH еще добрых сорок лет после этого оставался дискуссионным [37–41]. В первую очередь это было связано с другими, чем в [34, 35], результатами Рауха [36], который интерпретировал наблюдавшуюся в [34, 35] полосу поглощения в области 4,9 эВ при комнатной температуре, как поглощение F-центров (см. также [41]). Главной причиной кардинального расхождения результатов различных авторов является большая гигроскопичность и чрезвычайно высокая реакционная способность гидрида лития. Однако соблюдение мер предосторожности при изготовлении тонких пленок гидрида лития позволило уже Претцелю с сотрудниками [37] не только воспроизвести результаты работ [34–35] с достаточной точностью, но и определить порядок величины коэффициента длинноволновой полосы поглощения (экситонной с $E_M = 4,92$ эВ при комнатной температуре [5]) — 10^5 см⁻¹. Именно это позволило связать природу длинноволновой полосы в спектре фундаментального поглощения с генерацией экситонов в гидриде лития [39]. Несмотря на обстоятельные результаты этой работы, еще полтора десятка лет считалось (см., например, [39, 40]), что край фундаментального поглощения в согласии с результатами Рауха [36] лежит в области вакуумного ультрафиолета. Такое положение усугублялось в то время отсутствием данных по краю фундаментального поглощения наиболее вероятных соединений (Li_2O , $LiOH$ и т.д.), образующихся на поверхности LiH в результате коррозии (см. подробнее [42]).

Исследования [23, 24, 43–48] существенно изменили ситуацию. Многочисленные измерения края фундаментального поглощения, выполненные в кристаллах LiH различных партий, показали, что край поглощения расположен в районе 5 эВ (рис. 1). Видно, что из перечисленных в заглавии этого раздела соединений, LiH обладает наиболее длинноволновым краем фундаментального поглощения. Наиболее близко к LiH расположен край фундаментального поглощения кристаллов Li_2O [44] (см. также [47, 48]). Более коротковолновым поглощением, согласно результатам работ [49, 43, 45] обладают кристаллы $LiOH$ и Li_2CO_3 . Все перечисленные вещества, кроме, по-видимому, $LiOH$ [49], обладают прямыми электронными переходами, которые формируют длинноволновый край фундаментального поглощения. Край поглощения кристаллов $LiOH$ обладает

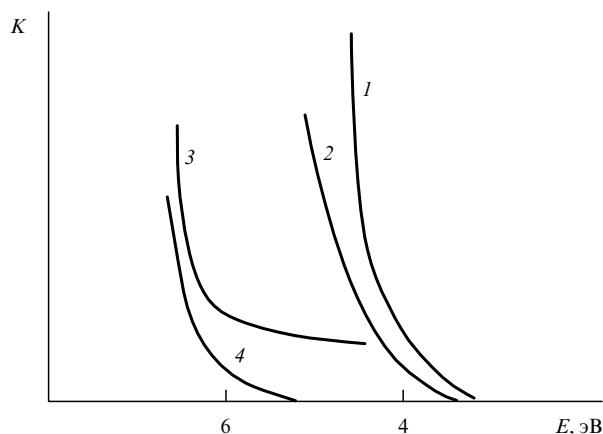


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов LiH — 1 [49], Li_2O — 2 [44], $LiOH$ — 3 [49], Li_2CO_3 — 4 [45] при комнатной температуре.

затянутым хвостом [49], который может свидетельствовать не только о непрямых электронных переходах, но и о плохом качестве этих кристаллов [45]. Отсутствие детальных низкотемпературных исследований спектров поглощения (отражения) этих веществ затрудняет в настоящее время более полную их интерпретацию. Здесь следует добавить, что проведенные в [50] детальные исследования показали, что в первую очередь наблюдаются изменения в спектре отражения кристаллов LiH в спектральной области 6–15 эВ, которые обусловлены фотолизом, а не окислением или гидротацией поверхности LiH.

Приведенные в данном разделе результаты показывают, что сравнительное исследование края фундаментального поглощения кристаллов LiH, Li₂O, LiOH и Li₂CO₃ свидетельствует в пользу того, что минимальным значением энергии межзонных переходов среди этих веществ обладает гидрид лития.

2.2. Экситонные спектры отражения кристаллов LiH

При комнатной температуре и нормальном давлении гидрид лития образует кубическую решетку типа NaCl, т.е. построен из двух кубических гранцентрированных решеток смещенных друг относительно друга на половину периода решетки [51]. Соединения с такой кристаллической структурой относятся к пространственной группе O_h⁵. По типу химической связи LiH традиционно относят к ионным соединениям (щелочно-галогидным кристаллам (ЩГК) — A₁V₇). Однако более внимательное изучение этого вопроса показывает, что степень ионности лежит в пределах 0,8–1 (см., например, [52]). При сравнении ионных радиусов $r_{\text{Li}^+} = 0,68 \text{ \AA}$ и $r_{\text{H}^-} = 1,5 \text{ \AA}$ с размером постоянной решетки $l = 2,042 \text{ \AA}$ становится очевидно, что кристаллы, построенные из резко различающихся по размерам катионов и анионов, имеют особенно низкие температуры плавления [41]. Согласно [53] эта закономерность связана с эффектом двойного отталкивания, суть которого в том, что большие ионы соприкасаются не только с ближайшими соседями, но и друг с другом. В таблице 1 приводятся основные структурные характеристики гидроксида лития (и

Таблица 1. Основные параметры решетки кристаллов LiH, LiD, LiT и LiF

Параметр	LiH	LiD [37, 60–62]	LiT	LiF [63–65]
Постоянная решетки, А	4,084 40,65 (16 К)	4,068 4,0149 (16 К)	4,0633	4,017 4,001 (0 К)
Плотность, г/см ³	0,775	0,802		2,640
Энергия связи, ккал/моль	–217,8	–218,8		–243,6
Теплота образования, ккал/моль	–21,67	–21,78		–145,2
Температура плавления, К	961	964		1115
Показатель преломления	1,9847	1,9856		1,3916
ϵ_{∞}	3,61	3,63		1,96
ϵ_0	12,9 ± 0,5	14,0 ± 0,5		9,01

его изотопических аналогов) в сравнении с типичным представителем семейства A₁V₇ — ЩГК LiF.

Используемые образцы LiH, LiD, LiH_xD_{1-x} (0 < x < 1) выращивались из расплава модифицированными методами Бриджмена–Стокбагера (см. также [54]). Эти методики подробно описаны в [57]. Для улучшения стехиометрического состава по водороду (дейтерию) выращенные кристаллы дополнительно обжигались в атмосфере водорода или дейтерия при избыточном давлении 2–5 атм при температуре 500–550 °С ($T_{\text{пл}} = 961$ и 964 К для LiH и LiD, соответственно). Длительность отжига отдельных кристаллов достигала 20 суток (см. подробнее [41, 54]).

Учитывая высокую реакционную способность свежесколотой поверхности кристаллов LiH с атмосферой, необходимо было разработать такую методику скола, которая позволила бы не только получать чистую поверхность, но и сохранять ее в течение нескольких часов (времени, необходимого для завершения того или иного эксперимента). Этим требованиям отвечает хорошо известная методика скола кристаллов непосредственно в гелиевой ванне оптического криостата в жидком, либо сверхтекучем гелии, которая впервые была опробована в [55]. Нами не были замечены изменения формы спектров отражения [5] (или люминесценции [56], или резонансного комбинационного рассеяния света (РКС) [57]) при работе с таким образом полученной поверхностью в течение 10–16 часов эксперимента (см. также [58]). Приспособление для скола кристаллов имело три степени свободы и угол вращения до 90°, что существенно облегчало проведение тех или иных экспериментов. Как правило, образцы для исследований выкалывались из объемных высококачественных кристаллов. Помимо химического и масс-спектрометрического определения [49] концентрации анионов (изотопов) в твердом растворе LiH_xD_{1-x}, состав кристаллов контролировался также по положению максимума бесфононной линии излучения свободных экситонов [59]. Рентгенографические исследования показывают [60], что эти смешанные кристаллы образуют непрерывный ряд твердого раствора и ведут себя подобно виртуальному кристаллу с изменяющейся по закону Vegарда постоянной решетки. Экспериментальная установка, на которой осуществлены измерения низкотемпературных (2–300 К) спектров отражения и люминесценции, описана неоднократно (см., например, [55–58]) и состояла из двойных решеточных или призматических монохроматоров, иммерсионного гелиевого криостата и фотоэлектрической системы регистрации (счет фотонов). Приводимые в настоящей работе результаты получены от чистой поверхности кристалла, сколотого, как сказано выше, непосредственно в жидком гелии. Представленные спектры зеркального отражения измерены при угле падения, равном 45° (если специально не оговорено). Для исследования отбирались образцы с малой топографической зависимостью экситонных спектров (см. также [56]) отражения и люминесценции.

Спектр зеркального отражения кристалла LiH с чистой поверхностью¹ при $T = 4,2$ К нанесен на рис. 2.

¹ Более ранние результаты, полученные, как правило, на окисленной и гидратированной поверхности, равно, как и история противоречивых интерпретаций, довольно подробно изложены в [41], где имеется обширная библиография до 1985 г.

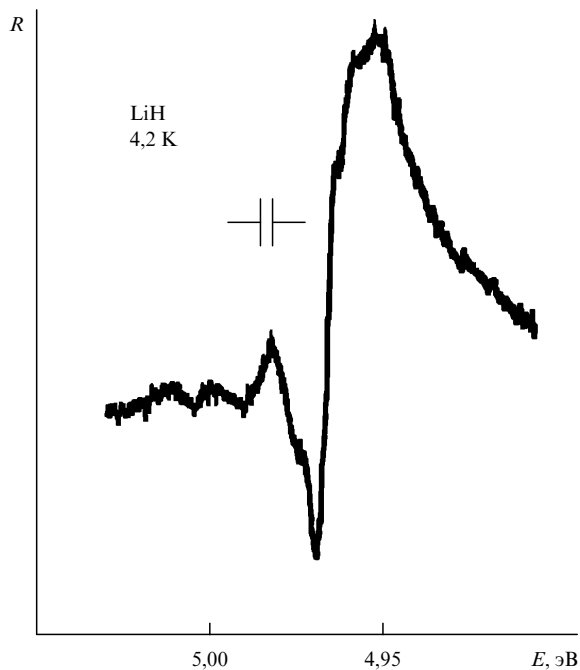


Рис. 2. Спектр зеркального отражения кристалла LiH, сколотого в жидком гелии. Угол падения света равен 45° .

Как видно, спектр обладает развитой тонкой структурой. Длинноволновому максимуму отражения отвечает энергия $E_{1s} = 4,950$ эВ. Этот максимум имеет выраженную особенность с коротковолновой стороны в области $4,960$ эВ [57]. Аналогичная структура в спектре отражения кристаллов с чистой поверхностью затем наблюдалась неоднократно (см., например, [50]). В коротковолновой области от этой полосы после дисперсионного провала наблюдается второй максимум с энергией $E_{2s} = 4,982$ эВ. С повышением температуры максимум этого пика сдвигается в длинноволновую сторону (рис. 3), а его интенсивность уменьшается и становится нерегистрируемой (рис. 4) при $T \leq 115$ К. Это позволяет

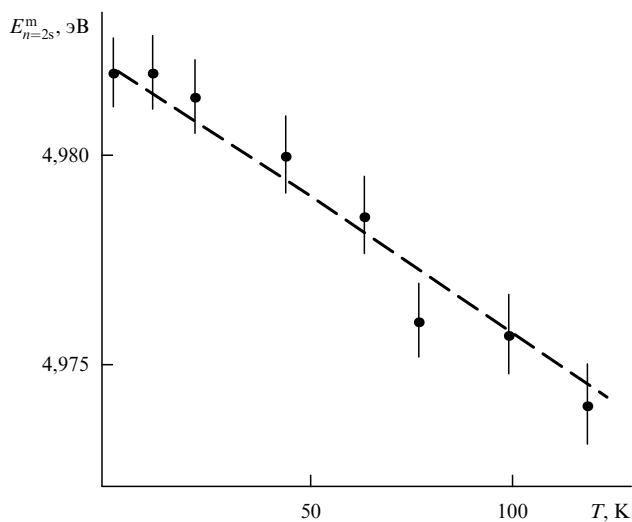


Рис. 3. Температурная зависимость энергии максимума пика $n = 2s$ состояния экситона в спектре отражения кристалла LiH.

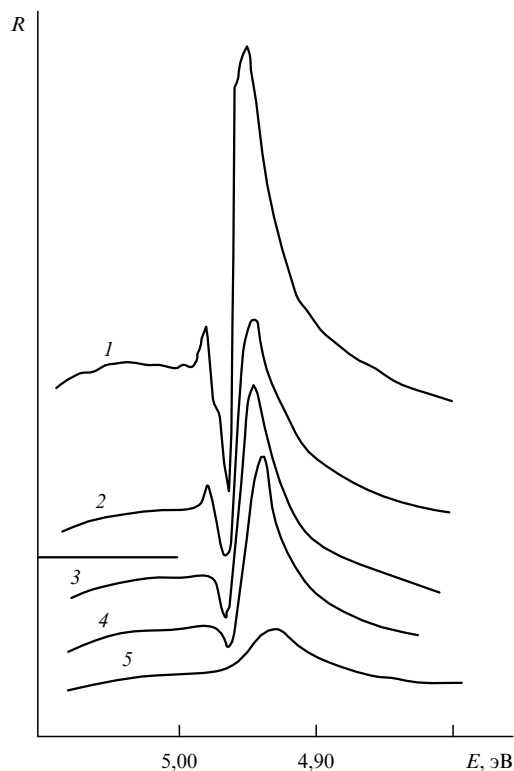


Рис. 4. Спектры отражения кристалла LiH, полученные при температуре: 1 — 2; 2 — 71; 3 — 138; 4 — 220; 5 — 288 К.

надеяться, что уменьшение интенсивности пика E_{2s} обусловлено процессами ионизации состояний, ответственных за этот пик. По аналогии с результатами работы [66] энергию ионизации этого состояния можно грубо оценить, полагая $\Delta E_{2s} = k_B T$ (где k_B — постоянная Больцмана). Эта оценка дает для энергии ионизации величину $\Delta E_{2s} \cong 10$ мэВ. Добавим, что длинноволновый сдвиг этого состояния при росте температуры отличается от скорости сдвига длинноволновой полосы отражения (см. ниже). Высокие значения коэффициента отражения (0,7–0,9) первого длинноволнового пика и его сравнительно малая полуширина ($\Delta E \leq 25$ мэВ) наряду с резкой температурной зависимостью (см. рис. 9) позволяют связать пики E_{1s} и E_{2s} с первыми двумя членами водородоподобной серии экситона Ванье–Мотта. Согласно [23] электронный переход прямой и осуществляется на границе зоны Бриллюэна в точке X, где расстояние между точками X_1 и X_4 минимально [67, 68]. Предположение о водородоподобном характере энергетического спектра экситонов (особенно в области параболжности экситонной зоны для энергий ≤ 40 мэВ [69]) в кристаллах LiH кажется естественным, поскольку:

1) наблюдаемое соотношение интенсивности двух первых пиков в спектрах отражения в согласии с теорией [70] для прямых разрешенных переходов близко к закону n^{-3} , где n — главное квантовое число (см. также [32]);

2) энергетическое расстояние между этими пиками (Δ_{12}) существенно меньше энергии продольного оптического (LO) фонона ($\hbar\omega = 140$ мэВ [71]) (см., например, [46]); для LiH соотношение составляет $\Delta_{12}/\hbar\omega_{LO} = 0,3$; для сравнения укажем, что для экситонов в CdS, где хорошо "работает" (см., например, [72]) модель экситона большого радиуса, это соотношение равно 0,74 [18];

3) в пользу сказанного о применимости модели Ванье–Мотта к экситонам в LiH может служить тот факт, что аналогичная структура, состоящая, как правило, из двух линий, наблюдалась в спектрах отражения многих полупроводниковых кристаллов [17, 18, 72, 73].

В силу сказанного и с учетом значения энергии длинноволновых пиков E_{1s} и E_{2s} получим следующие значения экситонного ридберга для LiH: $E_b = 4/3 \times \Delta_{12} = 42$ мэВ (где $\Delta_{12} = E_{2s} - E_{1s}$ и $\Delta E_{2s} = 11$ мэВ). Здесь ΔE_{2s} энергия связи первого возбуждения состояния экситона. Найденное значение ΔE_{2s} из водородоподобной формулы для энергии связи экситона (см. выше) хорошо коррелирует с приведенными выше оценками энергии тепловой ионизации $n = 2s$ состояния экситона. Независимое определение энергии связи экситона в этих кристаллах осуществлено также по температурному тушению интенсивности люминесценции свободных экситонов. Предполагая, что оно обусловлено ионизацией основного состояния экситона, для энергии связи в LiH получено значение 40 ± 3 мэВ [34, 49]. Отметим также, что расчет [67] энергии связи экситона в LiH в модели контактного взаимодействия привел к значению $E_b = 30$ мэВ.

Малый энергетический зазор между уровнями $n = 1s$ и $n = 2s$ состояний экситона свидетельствует о сильной экранировке кулоновского потенциала, связывающего электрон и дырку. Сильная экранировка кулоновского потенциала прямо указывает на относительно большой радиус экситонного состояния и, следовательно, медленность относительного движения связанных носителей [23]. Согласно [21], в кулоновский потенциал должно входить полное значение диэлектрической проницаемости (см. также [14]). Сравнительно сильное рассеяние экситонов на ЛО фонах должно было бы привести к значительному выпаданию уровня с $n = 1s$ из ридберговской серии (см. также [74]). Однако в нашем случае это не так, поскольку отклонение уровня $n = 1s$ состояния экситона от водородоподобного положения не превышает $0,1 E_b$ [75]. Положение максимума линии $n = 3s$ состояния из этой серии должно находиться при энергии 4,987 эВ. Сила осциллятора этого состояния крайне мала для того чтобы оно наблюдалось в спектрах отражения (ср. с [76]).

Зная значение энергии связи экситона, можно найти значение энергии межзонных переходов: $E_g = E_{1s} + E_b = 4,950 + 0,042 = 4,952$ эВ ($T = 2 - 4,2$ К). Для сравнения укажем, что, согласно зонным расчетам, значение этой величины колеблется (прямой переход $X_1 - X_4$) от $E_g = 6,61$ эВ [67] до 5,24 эВ [68], что указывает на недостаточно хорошее согласие теории и эксперимента в этом вопросе.

3. Зонная структура LiH

Глубокое понимание оптических свойств твердых тел невозможно без детального знания их энергетической электронной структуры. Начиная с 60-х гг., после широкого внедрения быстродействующей компьютерной техники было проведено огромное количество расчетов зонной структуры различных веществ, в том числе и ионных кристаллов. Было разработано большое число методов расчетов. Критический анализ результатов расчетов широкощелевых ионных кристаллов на примере A_1V_7 соединений был выполнен в [77], где прове-

дено последовательное сравнение результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными. Это сравнение позволило выявить ряд концептуальных проблем, свидетельствующих о том, что расчеты зонной структуры ионных кристаллов отнюдь не являются просто "делом техники". Более того, в ряде авторитетных монографий (см., например, [78]) высказывается мнение, что само понятие зонной структуры даже не применимо к ионным кристаллам.

Спектр одноэлектронных состояний кристалла определяется решением уравнения Шрёдингера для "лишней" частицы (дырки или электрона), движущейся в усредненном поле, создаваемом всеми другими электронами и ядрами:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{K}) \psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где используются общепринятые обозначения, а $V(\mathbf{r})$ — периодический потенциал. Существующие методы расчета отличаются способом построения электронного потенциала $V(\mathbf{r})$, аппроксимацией волновой функции $\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$, способом самосогласования, степенью использования эмпирических параметров и т.д. В частности, для ионных кристаллов наиболее существенными оказываются два фактора: 1) способ учета обменного взаимодействия и 2) учет поляризации лишней частицей электронной и ионной подсистемы кристалла [79].

Одноэлектронный потенциал любой многоэлектронной системы из-за обменного взаимодействия между электронами является нелокальным. Точный учет обмена представляет большие трудности. Именно поэтому в зонной теории широко применяется замена точного обмена локальным потенциалом вида $V_{\text{обм}}(\mathbf{r}) \propto \alpha [\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$, где $\rho(\mathbf{r})$ — функция зарядовой плотности, а постоянная α выбирается в пределах от 1 (потенциал Слэтера) до 2/3 (потенциал Кона–Шэма) [80].

Два эффекта связаны с локальным обменом. Во-первых, результаты расчета сильно зависят от численного значения α , а во-вторых, при такой аппроксимации всегда величины энергий E_g и E_v (ширина валентной зоны) оказываются сильно заниженными. Именно малые значения E_v , полученные многими авторами в приближении локального обмена, зачастую "повинны" в возникновении неверных представлений о неприменимости зонной теории к ионным диэлектрикам. Указанные расхождения отражают фундаментальную трудность одноэлектронного приближения, которая обусловлена неучетом обратного влияния "лишнего" электрона (дырки) на остальную систему. Это влияние заключается в поляризации частицей кристалла и складывается в общем случае из двух частей: электронной (безынерционной) и решеточной (инерционной). В обычных оптических явлениях, связанных с поглощением или рассеянием фотонов, роль решеточной поляризации незначительна, так как частота оптических переходов значительно превышает средние частоты фононов. Иначе обстоит дело с электронной поляризацией. Лишняя частица (электрон, дырка) рассматривается в данной теории, как самая медленная частица в системе, т.е. остальные электроны адиабатически следуют за ней. Отсюда вытекает, что безынерционная поляризация должна быть, безусловно, включена в расчет энергетического спектра. Существенная особенность ионных кри-

сталлов заключается в том, что для них энергия поляризации E_p имеет тот же порядок величины, что и ширины зон. Ясно, что такая поправка не может рассматриваться как малая. В предельном случае покоящейся частицы энергию поляризации можно рассчитать методами классической электростатики (метод Мотта – Литтлтона [79]) или с помощью более современной и точной процедуры Фаулера [81]. Для ШГК найденное таким методом значение E_p составляет для каждой из квазичастиц 2–3 эВ, причем для электронов $E_p > 0$, а для дырки $E_p < 0$. Следовательно, учет электронной поляризации уменьшает величину E_g на 4–5 эВ [77]. При этом предполагается, что электронные зоны смещаются жестко, без изменения закона дисперсии $E(K)$.

Простота электронного строения гидрида лития (наряду с пренебрежимо малым спин-орбитальным взаимодействием) имеет существенное значение с точки зрения расчета зонной структуры. Эта простота позволяет легко учесть при построении электронного потенциала все электронные оболочки.

Первые расчеты зонной структуры гидрида лития были осуществлены еще в 1936 г. Эвингом и Зейтцем [82] с использованием метода ячеек Вигнера–Зейтца. Суть метода заключается в следующем. Прямая решетка разбивается на многогранники таким образом, чтобы они заполняли всю решетку, и внутри каждого из них находятся атомы, составляющие базис кристаллической решетки (ячейки Вигнера–Зейтца). Внутри каждой ячейки потенциал считается сферически симметричным и совпадающим с потенциалом свободного иона. Это приближение хорошо выполняется для ионов с замкнутыми оболочками. Радиальное уравнение Шрёдингера для координатной функции $R_l(\mathbf{r})$ решается внутри каждой заданной ячейки, причем энергия рассматривается как параметр, а затем строится блоховская функция в виде разложения

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm}(\mathbf{K}) Y_{lm}(\Theta, \varphi) R_l(\mathbf{r}, E), \quad (4)$$

где r , Θ , φ — сферические координаты (относительно центра ячейки); Y_{lm} — сферические функции. Коэффициенты $C_{lm}(\mathbf{K})$ и энергии $E(\mathbf{K})$ находятся из условий периодичности и непрерывности на границах ячейки. Если \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — координаты двух точек на поверхности ячейки Вигнера–Зейтца, связанных вектором трансляции R_l , то граничные условия имеют вид [82]

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}_2) = \exp(i\mathbf{K}R_l)\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}_1), \quad (5)$$

$$\nabla_n \Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}_2) = \exp(-i\mathbf{K}R_l)\nabla_n \Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}_1),$$

где ∇_n — градиент, нормальный к поверхности ячейки. Метод ячеек отличается, таким образом, от задачи свободного атома только граничными условиями. Однако ввиду сложной формы ячейки конструирование граничных условий представляет собой трудную задачу, что обуславливает редкое применение этого метода в настоящее время.

В [83] для расчета зонной структуры и уравнения состояния LiH использовался метод плоских присоединенных волн (ППВ). Как известно, в этом методе кристаллический потенциал считается сферически-симметричным внутри некоторой сферы радиуса r_s , описанной около каждого атома, и постоянным в области

между сферами (так называемый ячеечный *muffin-tin*, МТ-потенциал). Внутри сферы, как и в методе ячеек, решения уравнения Шрёдингера имеют вид сферических гармоник, а вне — плоских волн. Поэтому базисные функции имеют вид

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) + \sum a_{lm} Y_{lm}(\Theta, \varphi) R_l(E, \mathbf{r})\Theta(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}), \quad (6)$$

где $\Theta(x) = 1$ при $x \geq 0$ и $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$. Коэффициенты a_{lm} можно легко определить из условий сшивания на границе сферы. Последнее является важным преимуществом метода ППВ перед методом ячеек. Расчеты в [83] проведены с самосогласованием, а локальный обмен использовался в форме Кона – Шема, при этом корреляционные поправки не учитывались.

Метод Корринги–Кона–Ростокера (ККР-метод) или метод функций Грина использован для расчета зонной структуры LiH в [84] (рассчитывалась только валентная зона) и [85]. При расчете зонной структуры LiH в [86] исходили из волновой функции метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ вида):

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) - \sum \langle \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) | X_c \rangle X_c(\mathbf{r}),$$

где X_c — атомные функции состояний остова; $\langle \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) | X_c \rangle$ — интеграл перекрытия плоской волны с функцией остова (см. также [68]). Метод линейной комбинации локальных базисных функций применен в [67] к расчету зонной структуры LiH. Основу метода составляет конструирование локальных орбиталей для занятых атомных состояний, основанное на некоторых свойствах инвариантности оператора Фока. Основное свойство локальных орбиталей заключается в том, что они имеют гораздо меньшую пространственную протяженность, чем атомные орбитали. Важным моментом работы [67] является учет корреляционной поправки. Для гидрида лития эффект корреляции благодаря сильной поляризуемости иона водорода оказывается исключительно большим. Еще один расчет [84] зонной структуры LiH проведен так называемым методом расширенной элементарной ячейки [87]. Подход базируется на полуэмпирических методах теории молекул и во многом подобен кластерным расчетам. Добавим, что кластер выбирается таким образом, чтобы квазимолекулярная волновая функция преобразовалась в соответствии с симметрией групп определенных волновых векторов в зоне Бриллюэна. Этот метод позволяет получить лишь значение энергий в точках высоких симметрий. Отметим также [88], где при изучении влияния высокого давления на переход NaCl–CsCl в гидриде лития детально анализируется его зонная схема и уравнение состояния.

Результаты расчетов зонной структуры LiH сравниваются на рис. 5. Как видно из рис. 5, все методы дают, при большом разбросе значений энергии переходов (см. табл. 2), качественно сходную картину. Обращаясь к структуре валентной зоны, мы видим, что она весьма близка к S-зоне метода сильной связи (см. также [77]), что вызывает удивление при наличии сильных перекрытий S-функций аниона в гидриде лития. Волновые функции этой зоны построены практически полностью из 1s состояний иона водорода. Положение потолка зоны у разных авторов получается либо в точке X,

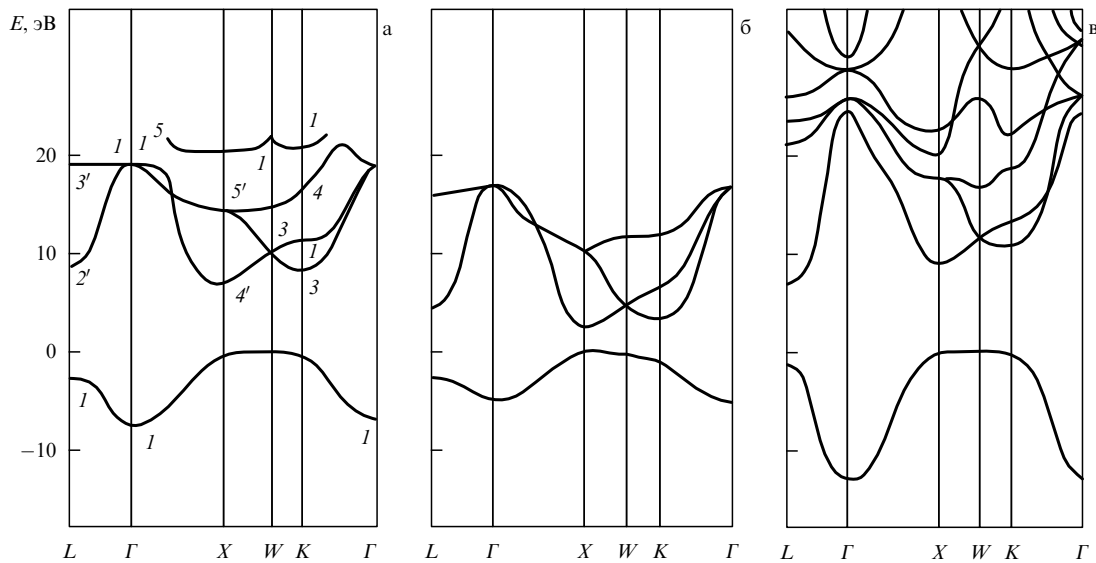


Рис. 5. Зонная структура кристалла LiH, рассчитанная в [67] (а), в [83] (б) и в [68] (в).

Таблица 2. Рассчитанные значения энергии некоторых прямых оптических переходов в LiH, приведенные к экспериментальному значению $E_g = 5,0$ эВ

Переход	Источники информации			
	[67]	[83]	[86, 68]	[85]
$K_1 - K_3$	6,9	7,5	6,5	6,4
$W_1 - W_3$	8,0	7,9	7,3	7,4
$L_1 - L_2'$	9,2	9,6	9,0	9,1
$W_1 - W_2'$	12,6	14,9	12,2	—
$X_1 - X_5'$	12,9	13,8	13,6	—
$K_1 - K_4$	14,7	16,1	15,0	—
$L_1 - L_3'$	19,7	20,9	20,7	—
$\Gamma_1 - \Gamma_{15}$	24,5	25,3	33,3	—

либо W зоны Бриллюэна. Хотя разница энергий состояний X_1 и W_1 во всех случаях оказывается малой ($\leq 0,3$ эВ), тем не менее вопрос об истинном положении потолка валентной зоны может иметь немаловажное значение при изучении динамики дырки. Ширина валентной зоны в различных расчетах получается также разная. Так без учета корреляции авторы работы [67] получают ширину валентной зоны в LiH равную $E_v = 14,5$ эВ, тогда как учет корреляции уменьшает значение E_v в два раза. Отсюда видно, сколь значительно в LiH влияет поляризация кристалла дыркой на ширину E_v . Ширина валентной зоны LiH, полученная в [83] составляет 5,6 эВ. Плотность электронных состояний валентной зоны для LiH измерялась в [89, 90]. В [89] измерения проводились на магнитном спектрометре с разрешением 1,5 эВ, тогда как полусферический анализатор в [90] имел разрешение 1,1 эВ. Согласно анализу экспериментальных результатов ширина валентной зоны по данным работы [89] составляет 6 эВ, тогда как по данным работы [90] — 6,3 эВ. Отметим неплохое согласие с результатами расчета E_v в данной теории. Добавим, что измеренное распределение электронной плотности состояний валентной зоны LiH имеет характерную для s-зон асимметрию (см. подробнее [89, 90]).

Нижняя часть зоны проводимости образована целиком p-состояниями и имеет абсолютный минимум в X-точке, которой отвечает синглетное состояние симметрии X_4 . Инверсия порядка s- и p-состояний в духе метода ЛКАО может быть понята как результат влияния s-характера валентной зоны [84]. Смешивание s-состояний двух зон приводит к их гибридизации и расталкиванию, так что порядок следования уровней изменяется. При сравнении структуры зоны проводимости с p-зоной метода сильной связи [91], за исключением некоторых деталей (положение уровня L_3 , а также поведения $E(\mathbf{K})$ в окрестности Γ_{15}), общая структура и порядок следования уровней оказываются идентичными. Иначе говоря, нижняя часть зоны проводимости гидрида лития весьма близка к валентной p-зоне ЩГК. Прямая оптическая щель в LiH согласно всем расчетам расположена в X-точке и соответствует разрешенному переходу $X_1 - X_4$. Близкую энергию должен иметь и непрямой переход $X_1 - X_4$. Расхождение значений энергии этих переходов составляет согласно рассмотренным расчетам 0,03–0,3 эВ. Разные значения E_g для LiH, полученные разными авторами, по-видимому, есть следствие различного учета обменных и корреляционных поправок (см. выше). Как видно из табл. 2, в низкоэнергетической области переходы в критических точках образуют две группы: в области 7–9 и 13–15 эВ. Измерение спектров отражения в области 4–25 эВ при 5 К [50] и 4–40 эВ при 300 К [42] позволяет в новом свете взглянуть на данные расчетов. Наблюдаемые особенности в области 7,9 и 12,7 эВ в спектрах отражения связываются в цитированных работах с межзонными переходами $W_1 - W_4$ и $X_1 - X_5$, соответственно.

С точки зрения динамики квазичастиц важным следствием описанной зонной структуры является сильная анизотропия тензора эффективной массы электронов и особенно дырок. Оценка массы электрона в окрестности уровня X_4 по данным работы [67] приводит к значениям $(m_e)_x \approx 0,3 m_0$ (в направлении X– Γ) и $(m_e)_y = (m_e)_z \approx 0,8 m_0$ (в направлении X–W). Аналогичным образом для массы дырки вблизи точки X_1 , в направле-

нии $X-\Gamma$ получается величина $(m_e)_x \approx 0,55 m_0$ и близкое к этой величине значение в окрестности W_1 . Предполагается при этом, что перпендикулярные компоненты m_h на несколько порядков больше [84]. Добавим, что оценки масс носителей, выполненные в [68], составляют: $m_{el} = 0,121$; $m_{et} = 0,938$; $m_{hl} = 0,150$; $m_{ht} = 4,304 m_e$, где индексы l и t обозначают продольную (в направлении $\Gamma-X$) и поперечную ($X-W$) компоненту, соответственно. Такая сильная анизотропия масс электрона и дырки должна бы приводить к сильной анизотропии, приведенной $(1/\mu = 1/m_e + 1/m_h)$ и трансляционной ($M = m_e + m_h$) масс экситона. Однако это не так. Более того, выполненные в [69] исследования показали, что в области энергии $E \leq 40$ мэВ с достаточной хорошей точностью можно считать, что экситонная зона изотропна с параболической дисперсией. Как будет показано ниже, согласно данным работ [56, 57] по исследованию экситон-фононной люминесценции свободных экситонов и РКРС в кристаллах LiH, экситоны в этих кристаллах обладают кинетической энергией на порядок превосходящей E_b именно благодаря очень малым значениям масс экситона и дырки.

Далее кратко остановимся на задаче о переходе диэлектрик–металл в LiH при наложении внешнего давления. При уменьшении постоянной решетки запрещенная щель в диэлектриках уменьшается и затем обращается в нуль — происходит переход диэлектрик–металл. Давления, при которых могут происходить такие переходы, для типичных диэлектриков превышают несколько Мбар. Интерес к металлизации гидрида лития вызван прежде всего тем обстоятельством, что его свойства в металлической фазе могут до некоторой степени моделировать металлический водород. Действительно, благодаря наличию широкой s -зоны водорода и сильному выталкиванию s -зоны Li в LiH уровень Ферми в фазе металла должен лежать в зоне, образованной главным образом электронами водорода. Благодаря большим частотам оптических колебаний можно надеяться, что металлический гидрид лития будет обладать высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние [1]. Перспективность гидридов щелочных металлов при сверхвысоких давлениях как систем, моделирующих металлический водород, специально обсуждается в обзоре [93].

Интуитивно идея металлизации гидрида лития при относительно небольших давлениях кажется вполне реальной. Действительно, внешний электрон H^- уже при нормальных давлениях довольно сильно делокализован. Поскольку перекрытие волновых функций экспоненциально растет при уменьшении постоянной решетки, можно ожидать, что не слишком большое сжатие приведет к полной делокализации этого электрона.

Расчеты давления перехода диэлектрик–металл в LiH выполнены в [83, 85, 88, 94–96]. Обычно такой расчет состоит из двух частей: вычисляется ширина запрещенной щели (или вся зонная структура) как функция параметра решетки, а затем тем или иным способом строится уравнение состояния, устанавливающее связь между постоянной решетки и давлением. Строго говоря, эти две задачи должны решаться совместно, однако до сих пор это сделано лишь в [83, 88], но и в этих случаях — только для электронного вклада в давление.

Первые расчеты [94, 95] привели к обескураживающе большим значениям давления перехода, от 23 до 55 Мбар, и, соответственно, очень малым значениям a в металлической фазе — от 1,3 до 2,2 Å. Однако эти результаты явились, как выяснилось позднее, следствием ряда некорректных предположений. Так, в [94] считалось, что щель в LiH является не прямой и соответствует интервалу W_1-L_2 (см. рис. 5). Далее, не учитывалось перекрытие электронных распределений Li, хотя полученное значение постоянной решетки (1,3 Å) соответствует расстоянию между ионами лития, значительно меньшему сумм их ионных радиусов. Более подробный критический анализ этих работ дан в [83, 85, 88, 96].

Существенно интереснее результаты, полученные в более поздних работах. В [83] показано, что при $a = 2,9$ Å, соответствующем давлению 2 Мбар, щель X_1-X_4 закрывается, однако имеется лишь контакт зон, но не их пересечение, поскольку последнее запрещено в точке X по соображениям симметрии. Следовательно, поверхность Ферми является точечной, т.е. система превращается в полуметалл. При дальнейшем уменьшении постоянной решетки структура зон сильно изменяется, в частности минимум валентной зоны переходит из точки Γ в L. При $a = 1,96$ Å происходит пересечение зон, и система превращается в металл. Соответствующее давление оказалось равным 30 Мбар.

В [85] получены сходные с [83] результаты, однако обращено внимание на следующее интересное обстоятельство. Если сделать некоторые предположения о гипотетической структуре типа CsCl и рассчитать ее зонный спектр, то оказывается, что щель (непрямая) гидрида лития в структуре CsCl близка к нулю. Давление перехода в этой структуре оценено в пределах 0,5–1 Мбар. Другими словами, структурный фазовый переход NaCl–CsCl происходит раньше, чем закрытие щели в структуре NaCl, и одновременно сопровождается металлизацией кристалла. Этот чрезвычайно интересный вывод получил свое дальнейшее развитие в [88]. В этой работе, методом аналогичным использованному в [83], осуществлен расчет уравнения состояния гидрида лития во взрывной волне. Согласно результатам работы [88] перекрытие зон происходит также в X-точке с последующим опусканием точки X_1 (дно зоны проводимости уже r -типа) относительно точки X_4 (потолок s -валентной зоны). Начало перекрытия происходит при давлении $P = 2,26$ Мбар, что на 13 % выше, чем получено в [83]. Сравнительно низкое давление ($\sim 0,5$ Мбар) перехода диэлектрик–металл в LiH предсказывается также в [96], тогда как согласно данным работы [97] для этого перехода потребуется приложить давление не менее 4 Мбар (см. также [98]). Выполненный в [88] расчет показал, что при давлении в области 1,3–1,4 Мбар и температуре 2000 К должен происходить структурный фазовый переход $B1-B2$ (NaCl–CsCl). В недавней работе [98] было исследовано поведение E_g и показателя преломления кристалла CsH ($E_g = 4,4$ эВ при $P = 0$ Мбар) как функции внешнего давления. Изменение давления в широких пределах 0–2,51 Мбар не обнаружило структурного фазового перехода в кристалле CsH. Оценки, выполненные в этой работе, предсказывают начало перекрытия зоны проводимости и валентной зоны в области 10 Мбар. Таким образом, исследования гидрида лития в этой области, как видно, еще весьма далеки от завершения.

4. Экситон-фононное взаимодействие

4.1. Поляризационное взаимодействие свободных экситонов с фононами

Основы теории экситон-фононного взаимодействия были заложены в 50-х гг. Помимо пионерской работы [99], взаимодействие экситонов с предельными оптическими фононами рассматривалось во многих работах [14, 21, 100–102]. В ионных кристаллах существует два основных механизма взаимодействия экситонов с колебаниями решетки. Первый механизм — короткодействующее деформационное взаимодействие — обусловлено модуляцией волновой функции экситона продольными акустическими колебаниями. Величина этого взаимодействия характеризуется деформационным потенциалом (см. ниже). Деформационное взаимодействие сильно влияет на энергетический спектр и динамику экситонов относительно малого радиуса (например, основное состояние экситонов в ШГК и кристаллах инертных газов [14]). С ростом величины радиуса экситона это взаимодействие становится менее существенным, поскольку волновой вектор актуальных фононов $q \propto r_{\text{ex}}^{-1}$ [103] (где r_{ex} — радиус экситона), а число таких фононов пропорционально q^3 .

Второй механизм — поляризационное, или фрелиховское [104] взаимодействие — обусловлен кулоновским взаимодействием зарядов носителей, образующих экситон, с макроскопическим полем, создаваемым продольными оптическими колебаниями (см., например, [101]). Если радиус экситона значительно превышает постоянную решетки, то экситон-фононное взаимодействие можно рассматривать как сумму независимых взаимодействий электрона и дырки с фононами (см. [105]). Оператор взаимодействия заряда массой m (m_e или m_h) с продольными колебаниями в пренебрежении дисперсии последних имеет вид [104]:

$$H_{\text{el}} = \sum_q W_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})(b_{-\mathbf{q}}^+ + b_{\mathbf{q}}), \quad (7)$$

где

$$W_q = -\frac{\hbar\omega_{\text{LO}}}{|\mathbf{q}|} \left[\frac{4\pi q_{e,h}^2}{V} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

V — объем системы, r — координаты частицы. В этих формулах введены основные параметры, определяющие взаимодействие электрона (дырки) с оптическими колебаниями: поляронный "радиус"

$$r_{e,h}^* = \left(\frac{\hbar}{2} m_{e,h}\omega_{\text{LO}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

и безразмерная фрелиховская константа взаимодействия

$$g_{e,h}^2 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar\omega_{\text{LO}} r_{e,h}^*}. \quad (10)$$

Первая из этих величин характеризует размеры области поляризации решетки лишним зарядом, вторая — величину электрон-фононного взаимодействия (см. также [14, 21]).

Как следует из (7), оператор взаимодействия W_q не зависит от массы квазичастицы, т.е. одинаков для

электронов и дырок. Поэтому гамильтониан взаимодействия экситонов Ванье–Мотта с оптическими фононами имеет ту же форму (7) с заменой $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ на разность $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_e) - \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_h)$, где $r_{e,h}$ — координаты электрона (дырки). В системе центра масс оператор взаимодействия приобретает вид [99]

$$H_{\text{EXL}} = \sum_q W_q [\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_e) - \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_h)] (b_{-\mathbf{q}}^+ + b_{\mathbf{q}}). \quad (11)$$

По аналогии с (7), заменяя $m_{e,h}$ на приведенную массу μ , можно ввести характерный размер области поляризации $r_{\text{ex}} = [(r_{e,h}^*)^2 + (r_h^*)^2]^{1/2}$ и константу взаимодействия g_{ex}^2 . Последнюю с помощью характеристик экситона Ванье–Мотта (r_{ex} , E_b) можно свести к следующему выражению

$$g_{\text{ex}}^2 = \left(\frac{E_b}{\hbar\omega_{\text{LO}}} \right)^{1/2} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} - 1 = \frac{r_{\text{ex}}^*}{r_{\text{ex}}} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} - 1 \right), \quad (12)$$

где $r_{\text{ex}} = a_0(\epsilon_{m0}/\mu)$; $a_0 = \hbar^2/m_0e^2 = 0,53 \text{ \AA}$ — борковский радиус атома водорода.

Рассеяние экситонов на ЛО-фононах определяется величиной и зависимостью от волнового вектора матричного элемента

$$H_{\text{EXL}}^{\lambda_1\lambda_2} = \langle \psi_{\lambda_1} | H_{\text{EXL}} | \psi_{\lambda_2} \rangle, \quad (13)$$

где ψ_{λ_1} и ψ_{λ_2} — волновые функции начального и конечного состояний экситона с волновыми векторами k_1 и $k_2 = k_1 + q$. Свойства матричного элемента (13) экситон-фононного рассеяния, как это впервые было отмечено в [106], решающим образом зависят от четности начального λ_1 и конечного λ_2 состояний. Для одинаковой четности (рассеяние идет внутри одной зоны, например, $1s-1s$; $2s-2s$ и т.д. или межзонное рассеяние: $1s-2s$; $1s-3s$ и т.д.) этот механизм экситон-фононного рассеяния имеет запрещенный характер, поскольку $H_{\text{EXL}}^{\lambda_1\lambda_2} \rightarrow 0$ при $q \rightarrow 0$. При рассеянии экситонов в зоне основного состояния ($1s-1s$), как было показано в [99], матричный элемент имеет вид

$$H_{\text{EXL}}^{\lambda_1\lambda_2} \propto \left(\frac{g_{\text{ex}}\omega_{\text{LO}}}{r_{\text{ex}}} |q| \right) \left\{ \left[1 + \left(\frac{q_e r_{\text{ex}}}{2} \right)^2 \right]^{-2} - \left[1 + \left(\frac{q_h r_{\text{ex}}}{2} \right)^2 \right]^{-2} \right\}. \quad (14)$$

В области малых q (а именно такие значения наиболее актуальны, см. ниже) матричный элемент пропорционален

$$H_{\text{EXL}}^{\lambda_1\lambda_2} \propto \left(\frac{m_h - m_e}{m_h + m_e} \right) q r_{\text{ex}}. \quad (15)$$

При равенстве эффективных масс, как видно из (15), фрелиховский механизм внутризонного рассеяния абсолютно запрещен. Это результат обусловлен тем, что при $m_e = m_h$ центры распределения масс и зарядов совпадают, в силу чего поляризационные взаимодействия электрона и дырки полностью компенсируют друг друга.

В общем случае (14) достигает максимума в области $q r_{\text{ex}} \sim 1$, после чего его значение быстро убывает (рис. 6). Аналогичной зависимостью обладают матричные элементы процесса рассеяния между состояниями одинаковой симметрии $is-j_s$, $ip-j_p$ и т.д. В этих случаях максимум матричного элемента достигается при значении обратного радиуса (r_n) соответствующего экситон-

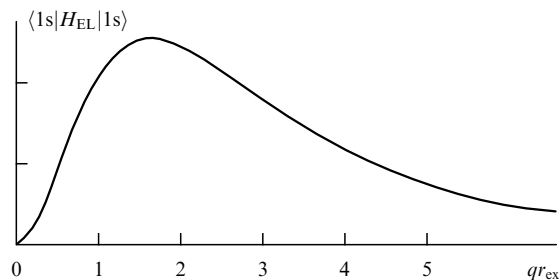


Рис. 6. Зависимость матричного элемента внутризонного рассеяния от величины qr_{ex} для отношения масс $m_h/m_c = 3,5$ [107].

ного состояния, т.е.

$$q_{max} \sim \frac{1}{nr}, \quad r_n = nr_1. \quad (16)$$

При рассеянии между зонами разной симметрии ($is-kr$), согласно [106], матричный элемент при $q \rightarrow 0$ стремится к постоянному (ненулевому) значению и, таким образом, этот процесс является разрешенным. Однако, как и в первом случае, $H_{EXL}^{1/2}$ быстро убывает с ростом $q > r_{ex}^{-1}$. Зависимости матричных элементов от q для некоторых случаев разрешенного и запрещенного рассеяния на примере CdS приведены в [102].

Поведение матричных элементов (14) существенным образом определяет структуру и свойства спектров люминесценции свободных экситонов и комбинационного рассеяния в резонансной области. Как видно, существующая теория экситон-фононного взаимодействия описывает случай изотропных зон с параболическим законом дисперсии экситонных состояний. Успешное применение ее в случае LiH (с сильной анизотропией валентной зоны, см. рис. 5) может свидетельствовать еще раз, что в области малых кинетических энергий экситона, дисперсия экситонной зоны действительно параболическая [69]. Добавим, что согласно данным [102] даже для такого анизотропного кристалла как CdS, экситонная зона также обладает параболическим законом дисперсии, что подтверждается успешным приложением теории экситон-фононного взаимодействия к анализу спектров люминесценции и РКРС свободных экситонов в кристалле CdS.

4.2. Влияние температуры и давления на экситонные состояния

Уже после первых работ по спектроскопии экситонов большого радиуса (см. [16]) стало понятно, что положение края фундаментального поглощения (а, соответственно, экситонной структуры) в твердом теле меняется с температурой. Последующие исследования выявили (см. также [14, 19]), что температурная зависимость края поглощения может быть вызвана двумя причинами: расширением решетки и ее колебаниями. Колебания кристаллической решетки при этом вызывают не только смещение, но и уширение энергетических уровней электронных возбуждений. Как было впервые показано в [108], именно смещение энергетических уровней в первую очередь ответственно за изменение энергии межзонных переходов ΔE_g большинства веществ, а не их уширение, как предполагалось ранее.

В [108] было продемонстрировано, что при механизме деформационного потенциала электрон-фононного взаи-

модействия величина ΔE_g прямо пропорциональна не только квадрату деформационных потенциалов валентной зоны и зоны проводимости, но и сумме q_{max} и q_{max}^2 , где q_{max} — максимальное значение волнового вектора фонона. При учете смещения электронных зон (либо экситонных уровней), связанных с фрелиховским механизмом электрон-фононного взаимодействия, матричный элемент его обратно пропорционален волновому вектору фононов (см. (8), (13)). Между смещением и уширением энергетических уровней имеется важное различие. Оно состоит в том, что при смещении в теории рассматриваются виртуальные переходы, а при уширении — реальные. В последнем случае должны выполняться законы сохранения квазиимпульса и энергии, тогда как при виртуальных переходах должен выполняться только закон сохранения квазиимпульса. При механизме деформационного потенциала это обстоятельство особенно существенно для акустических колебаний, так как связано с прямопропорциональной зависимостью матричного элемента электронного перехода от величины волнового вектора фонона. А поскольку в виртуальных переходах могут участвовать фононы не только с малыми значениями q , становится понятным, почему при механизме деформационного потенциала электрон-фононного взаимодействия смещение энергетических уровней намного превосходит их уширение (подробнее см. [109]).

Современное микроскопическое рассмотрение этой задачи (см., например, [110]) позволяет выделить четыре вклада в изменение E_g от температуры (см. также [58]):

- 1) фактор Дебая—Валлера в фурье-разложении периодической части кристаллического потенциала;
- 2) слагаемое от внутризонных переходов, или, как его теперь все чаще называют [111], слагаемое Фэна;
- 3) вклад от межзонных переходов, который в настоящее время даже трудно оценить;
- 4) вклад от термического расширения кристаллической решетки.

Как правило, в подавляющем большинстве экспериментальных работ, посвященных этой задаче (см., например, работу [111] и ссылки в ней) рассматривались два вклада: вклад от электрон-фононного взаимодействия, который учитывался либо в форме дебай-валлерского слагаемого, либо в виде слагаемого Фэна, а также вклад от термического расширения решетки. Последовательное исследование влияния температуры на изменение энергии межзонных переходов, выполненное на большом числе полупроводниковых соединений [112–114], показало, что наилучшего согласия теории с экспериментом удается достичь при учете по крайней мере первых трех вкладов. Попутно необходимо отметить, что кроме микроскопического подхода к зависимости $E_g(T)$ на протяжении вот уже более трети века делаются попытки обосновать эмпирическую формулу этой зависимости. Прежде всего следует отметить известную и широко используемую в экспериментальных работах формулу Варшни [115] и не менее популярное в последние годы соотношение Манугьяна–Леклерка (см. [116–117] и ссылки в них).

Одинаковая длинноволновая структура спектров зеркального отражения чистых (LiH, LiD) и изотопически смешанных кристаллов (см. ниже, рис. 8) позволила связать ее природу с возбуждением первого и второго экситонных состояний [24]. С ростом температуры экситонные спектры отражения чистых (см. рис. 4) и

смешанных кристаллов сдвигаются в длинноволновую сторону как целое. Экситонная структура спектров отражения уширяется. Величина уширения линии основного состояния экситона достигает в области температуры 2–200 К приблизительно пятикратного значения. В области температур $T \geq 130 - 140$ К становится неразрешенным в спектре (см. рис. 4) пик, обусловленный возбуждением экситонов в состояние $n = 2s$. Аналогичной зависимостью обладают и спектры отражения кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$, включая LiD . На рисунке 7 нанесена температурная зависимость энергии длинноволнового максимума в спектре отражения для трех кристаллов. В интервале температур $T \geq 140$ К для всех трех кристаллов зависимость $E_{n=1s} \sim f(T)$ хорошо описывается линейной функцией. Найденные отсюда температурные коэффициенты линейного сдвига приведены в табл. 3. Как видно, для более тяжелого изотопа характерно большее значение температурного коэффициента dE/dT . Предполагая, что за температурный сдвиг отвечает взаимодействие экситонов с оптическими колебаниями, будем иметь

$$\frac{dE_1}{dT} = \frac{4}{3} \frac{dE_2}{dT} + \frac{E_1(0) - E_2(0)}{\langle T \rangle}, \quad (17)$$

где $dE_1/dT = dE_{n=1s}(\text{LiD})/dT$; $dE_2/dT = dE_{n=1s} \times (\text{LiH})/dT$; $T = \hbar\omega_{\text{LO}}(\text{LiD})/K$, а $E_1(0)$ и $E_2(0)$ — значения максимума экситонной полосы LiD и LiH , соответственно, при $T = 0$ К. Учитывая значения приведенных величин ($\hbar\omega_{\text{LO}} = 104$ мэВ [118]), получим расчетное значение $dE_{n=1s}/dT$ для LiD равно 0,34 мэВ/К. Сравнивая это значение с экспериментальным (0,28 мэВ/К), видим довольно большое расхождение, о котором, однако, мы поговорим чуть дальше.

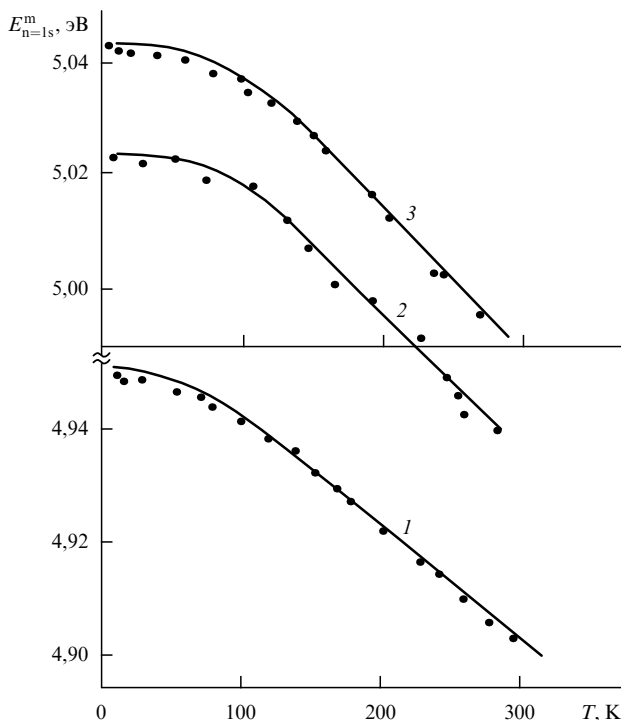


Рис. 7. Температурное изменение положения максимума 1s состояния экситона в спектре отражения кристаллов LiH — 1, $\text{LiH}_{0,25}\text{D}_{0,75}$ — 2 и LiD — 3. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

Таблица 3. Значения параметров, найденных по формуле (20), а также величины температурных коэффициентов линейного сдвига

Кристаллы	$E_m(0)$, мэВ	A , мэВ	$\hbar\omega_{\text{эфф}}$, мэВ	$dE_{n=1s}/dT$, мэВ/К
LiH	4961	12 ± 1	11 ± 1	$0,19 \pm 0,01$
$\text{LiH}_{0,25}\text{D}_{0,75}$	5018	15 ± 1	12 ± 1	$0,22 \pm 0,01$
LiD	5016	17 ± 1	13 ± 1	$0,28 \pm 0,01$

В согласии с ранее сказанным температурная зависимость $E_{n=1s}$ (и, соответственно, E_g) обусловлена двумя вкладом: вкладом от расширения кристаллической решетки и вкладом от экситон- (электрон)-фононного взаимодействия, являющегося суммой трех слагаемых. Первый из отмеченных вкладов может быть найден путем оценки барического сдвига $E_{n=1s}$. Хорошо известно, что влияние давления на спектры фундаментального поглощения кристаллов в общем случае обусловлено изменением ширины запрещенной зоны, вероятностей переходов и эффективных масс носителей (см., например, [119]). Для невырожденных состояний практическое значение имеет обычно только изменение E_g . В этом случае можно ожидать, что экситонная серия смещается как целое, без существенных изменений энергии связи и интенсивности отдельных линий (см. также [16]). При относительности малых давлений P (когда изменение энергии данного состояния при изменении давления гораздо меньше расстояния до ближайших уровней) сдвиги зон можно считать линейно зависящими от давления. В этом приближении изменение величины E_g ($E_{n=1s}$, соответственно) можно записать в следующем виде

$$E_g(P) = E_g(0) - (E_1^c - E_1^v) k_T P, \quad (18)$$

здесь

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T; \quad E_1 = V \frac{\partial E}{\partial V}. \quad (19)$$

В (18), (19) k_T — изотермическая сжимаемость и гидростатический деформационный потенциал (E_d), индексы c и v относятся к зоне проводимости и валентной зоне. Значение деформационного потенциала экситонов E_d в LiH оценим, воспользовавшись результатами работы [97]. В этой работе при комнатной температуре была измерена зависимость энергии максимума длинноволнового пика в экситонном спектре зеркального отражения кристалла LiH как функция внешнего гидростатического давления ($P \leq 330$ кбар). Отсутствие экситонной структуры (кроме $n = 1s$ состояния) в спектре отражения (см. также рис. 4) при комнатной температуре, заставило предположить, что энергия связи экситона не зависит от давления, а поэтому зависимость $E_{n=1s} = f(P)$ однозначно определяет $E_g \sim f(P)$ и наоборот. В [97] было показано, что в области давлений $40 \leq P \leq 330$ кбар этот сдвиг линеен с барическим коэффициентом² $\partial E/\partial P = -1,1$ мэВ/кбар. Согласно данным работы [121]

² Понятно отметим, согласно данным работы [98] в CsH наблюдаются два значения барического коэффициента: область $0 \leq P \leq 300$ Кбар $\partial E/\partial P = -4,6 \pm 2$ кэВ/кбар и при $300 \leq P \leq 2510$ кбар $\partial E/\partial P = -0,237 \pm 0,001$ мэВ/кбар. Добавим, что в случае CsH в противоположность LiH сразу же наблюдается уменьшение E_g при наложении внешнего давления.

значения $K_T \approx 3 \times 10^{-6}$ бар $^{-1}$. Тогда в LiH $E_d = 0,36$ эВ. Кроме такого низкого значения E_d необходимо отметить немонотонную зависимость $E_{n=1s} = f(P)$: при $P \leq 40$ кбар, в согласии с расчетами зонной структуры [83, 85] величина $E_{n=1s}$ (E_g соответственно) растет и после $P \geq 40$ кбар уменьшается по линейному закону. Такое поведение экситонного ($n = 1s$) максимума в спектре отражения может быть связано с двумя причинами:

1. Снятием запрета по **K** на электронный переход W_1-X_4 , который по теоретической оценке лежит на 0,03 эВ ниже прямого X_1-X_4 перехода в LiH (см. подробнее [23]).

2. Возбуждением при росте давления более высоких r -состояний в зоне проводимости, что уже отмечалось в [58, 88]. Не исключено и суммирование обоих эффектов, что может, с другой стороны, обуславливать малое значение E_d , характерное для электронных переходов не в Γ -точке зоны Бриллюэна (ср. со [121]). Добавим, что для большинства полупроводниковых соединений со структурой алмаза (или цинковой обманки) скорость изменения ($\partial E_g / \partial P$) величины E_g в точках Γ , X и L составляет в среднем соответственно 12; $-1,5$ и 5 мэВ/кбар [122–123], т.е. отличается не только по величине, но и по знаку (см. подробнее [119]).

Найденное значение E_d позволяет оценить вклад в изменение $E_{n=1s}$ за счет расширения решетки. Его значение при низкой температуре составляет 12% и при комнатной температуре — 20% от всего сдвига для кристаллов LiH. Таким образом, основное изменение в $E_{n=1s}(E_g)$ обусловлено вкладами от дебай-валлеровского члена и члена, учитывающего собственную энергию (вклад Фэна). Как показано в [112–114], учет последних двух вкладов (имеющих к тому же различные знаки) наряду с вкладом от расширения решетки дает хорошее согласие теории с экспериментом в зависимости $E_g \sim f(T)$.

Микроскопический расчет сдвига E_g от T показывает [78], что этот сдвиг могут обеспечить только квадратичные по смещениям члены в разложении потенциальной энергии (см. также [111–114]). В одноосцилляторной модели Эйнштейна зависимость E_g от T может быть представлена в виде

$$E(T) = E(0) - A \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\text{эфф}}}{2k_B T}\right), \quad (20)$$

где $E(0)$ — значение $E_g(E_{n=1s})$ при $T = 0$, а $\hbar\omega_{\text{эфф}}$ — эффективная частота фонона используемой модели.

Расчитанная по (20) температурная зависимость положения максимума экситонного пика в спектрах отражения чистых и смешанных кристаллов показано на рис. 7 сплошной линией. Как видно из рис. 7, согласие теоретических кривых с экспериментальными данными довольно хорошее. Полученное в этих расчетах значение энергии актуальных фононов $\hbar\omega_{\text{эфф}}$, как видно из табл. 3, лежит в области акустических колебаний. Последнее, по-видимому, свидетельствует о преимущественном механизме деформационного потенциала электрон- (экситон)-фононного взаимодействия. Это разумный вывод, если иметь в виду, что значение энергии продольного оптического фонона для LiD равно 104 мэВ, а для LiH — 140 мэВ [118]. С этим же, по-видимому, связано и расхождение между теоретическим и полученным экспериментально значением линейного температурного коэффициента dE/dT (см. выше).

Линейная аппроксимация (гармоническое приближение) положения максимума длинноволнового экситонного пика $E_{n=1s}$ к $T = 0$ К дает значение $E(0) = 4962$ мэВ для LiH и 5066 мэВ для LiD. Эти величины неплохо согласуются с рассчитанными значениями (см. второй столбец табл. 3). Разность между этими экстраполированными величинами дает 104 мэВ, что практически точно совпадает с экспериментальным значением при $T = 2$ К; $\Delta E_g = E_g(\text{LiD}) - E_g(\text{LiH}) = 103$ мэВ [124]. Предполагая, что эта величина целиком обусловлена взаимодействием электронов с нулевыми колебаниями, ее можно оценить, воспользовавшись приближением Фэна [109]:

$$\Delta E_g(\text{эксп}) = \delta E_g \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right), \quad (21)$$

где M_1, M_2 — массы легкого и тяжелого изотопов, δE_g — сужение ширины запрещенной зоны за счет указанного выше взаимодействия; $\Delta E_g(\text{эксп})$ — наблюдаемое в эксперименте сужение E_g , равное 103 мэВ. Понятно, что в случае LiH и LiD M_1 и M_2 должны быть заменены на приведенные массы элементарной ячейки: $\mu_{\text{LiH}} = 7/8$ и $\mu_{\text{LiD}} = 14/9$. Подставляя эти величины в (21) найдем, что $\delta E_g = 412$ мэВ. Тогда "истинное" (в отсутствие возмущения кристаллической решетки нулевыми колебаниями) значение ширины запрещенной зоны LiH будет $E_g = 4992 + 412 = 5404$ мэВ. Эта величина превосходит более чем на 300 мэВ (это превосходит в 2 с лишним раза энергию $\hbar\omega_{\text{LO}}$ для LiH) значение E_g при 2 К для LiD (как видно из табл. 4, оно равно 5095 мэВ). Это слишком большое расхождение между теорией (в гармоническом приближении) и экспериментом. Заметим, что в случае изотопического замещения в ZnO [125], Ge [126] и алмазе [127] аналогичная теоретическая оценка величины δE_g по формуле (21) дает хорошее согласие с экспериментом. Сейчас до конца не ясны причины столь внушительного расхождения в случае LiH. Однако имеются по крайней мере две причины, принципиально отличающие кристаллы LiH от кристаллов ZnO, Ge и C, а именно, большое изменение величины потенциала рассеяния [28] при изотопическом замещении [128] и большой вклад в ангармонизм за счет нулевых колебаний. Действительно, в дебаевском приближении для двухатомного кристалла энергия нулевых колебаний составляет [129] $E_0 \approx (9/8 k_B \Theta)$, где Θ — температура Дебая. Учитывая, что для LiH $\Theta = 1190 \pm 80$ К [130], получаем $E_0 \approx 115$ мэВ, что близко значению LO-фонона и значительно превосходит E_b , т.е. другими словами, совсем не маленькая величина. Завершая этот раздел, добавим, что различная температурная зависимость экситонных пиков $n = 1s$ и $2s$ состояний приводит к температурной зависимости энергий связи экситона Ванье–Мотта —

Таблица 4. Значения энергии максимумов в экситонных спектрах отражения чистых и смешанных кристаллов при 2 К, а также экситонного ридберга E_b и межзонных переходов E_g

Энергия, мэВ	LiH	LiH _{0,82} D _{0,18}	LiH _{0,40} D _{0,60}	LiD	Li ⁶ H (78 К)
E_1	4950	4967	5003	5043	4939
E_2	4982	5001	5039	5082	4970
E_b	42	45	48	52	41
E_g	4992	5012	5051	5095	4980

вопрос, совершенно не получивший разрешения в литературе. Для определенности отметим, что в случае кристаллов LiH [24] с ростом температуры наблюдается уменьшение значения E_b , тогда как в кристаллах Cu_2O для экситонов желтой и зеленой серий — возрастание E_b [131].

4.3. Изотопический эффект на электронных возбуждениях

4.3.1. Перенормировка энергии межзонных переходов при изотопическом замещении. При изотопическом замещении изменяется только фонная волновая функция, следовательно, в уравнении Шрёдингера значения энергии электронных уровней должны были бы остаться без изменения. Однако это не так, поскольку при изотопическом замещении изменяется не только фонный спектр, но и константа электрон-фонного взаимодействия (см. выше). Именно по этой причине значения энергии чисто электронного перехода в молекулах гидрида и дейтерида были различны [132]. Эффект становится еще заметнее при переходе к твердому телу. Качественное согласие с этим выводом было получено уже в 30-х гг. в [34]. Сравнение спектров поглощения тонких пленок LiH и LiD, измеренных при комнатной температуре, показало [34], что длинноволновый (как теперь ясно, экситонный) максимум сдвигается в коротковолновую сторону на 64,5 мэВ при замене H на D. Этот принципиальный результат по естественным причинам не нашел тогда последовательного и глубокого объяснения, что несколько не умаляет его фундаментального значения и в наши дни. Как будет показано ниже, этот эффект становится еще убедительнее при низких температурах.

Спектры зеркального отражения смешанного и чистого кристаллов LiD, сколотых в жидком гелии, представлены на рис. 8. Там же для сравнения показан и спектр отражения кристаллов LiH с чистой поверхностью. Все спектры получены на одной и той же установке и в одинаковых условиях. С ростом концентрации дейтерия наблюдается уширение [133] и коротковолновый сдвиг [24, 133] длинноволнового максимума. Как ясно видно из рис. 8, все спектры обладают одинаковой длинноволновой структурой. Это обстоятельство позволяет связать ее природу с возбуждением основного (1s) и первого возбужденного (2s) состояний экситона. Значение энергий экситонных максимумов чистых и смешанных кристаллов при 2К собраны в табл. 4. Определенная по водородоподобной формуле энергия связи экситонов E_b и энергия межзонных переходов E_g также приведены в табл. 4. Найденная по температурному тушению интенсивности пика отражения 2s состояния в LiD энергия ионизации его равна 12 мэВ. Эта величина неплохо согласуется со значением ΔE_{2s} , найденным по водородоподобной формуле. Более того, со значением $E_b = 52$ мэВ для LiD хорошо согласуется энергия активации теплового тушения интенсивности люминесценции свободных экситонов в этих кристаллах [3].

Возвращаясь к результатам рис. 8 трудно не заметить возрастание величины Δ_{12s} [24, 133], которая в рамках водородоподобной модели обуславливает возрастание экситонного ридберга при изотопическом замещении (рис. 9). При 100 %-ном замещении водорода дейтерием величина экситонного ридберга (в рамках модели Ванье–Мотта) возрастает на 20 % — от 40 до 50 мэВ, тогда как величина E_g — на 2 % и составляет при 2–4,2 К

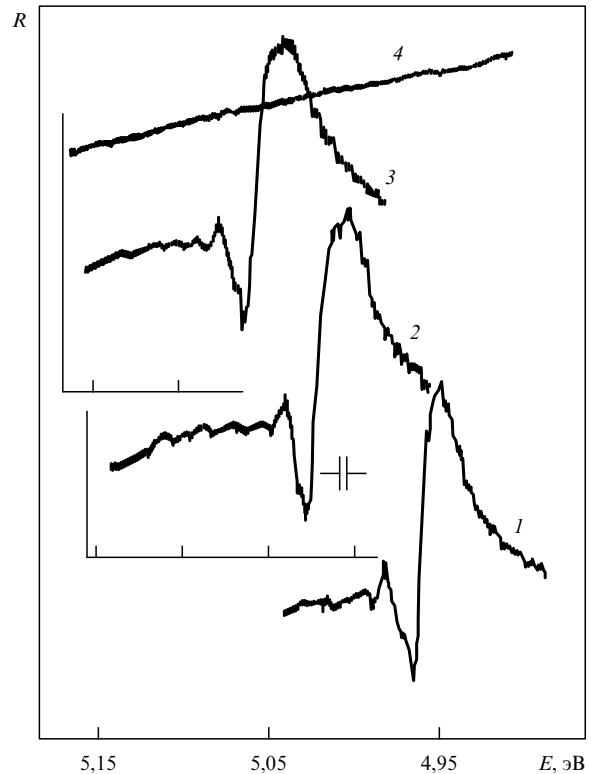


Рис. 8. Спектр зеркального отражения кристаллов LiH — 1, LiH_xD_{1-x} — 2, LiD — 3 при 4,2 К; 4 — распределение интенсивности света лампы на установке без кристалла. Указано разрешение спектрального прибора.

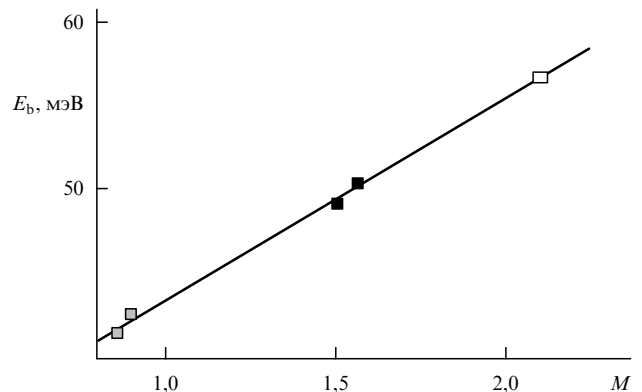


Рис. 9. Зависимость энергии связи экситона Ванье–Мотта от приведенной массы ионов. Используются значения приведенной массы ионов для соединений Li^6H , Li^7H , Li^6D , Li^7D и LiT.

$\Delta E_g = 103$ мэВ. Эта величина зависит от температуры и при комнатной температуре составляет 73 мэВ [134], что неплохо согласуется с $\Delta E_g = 64,5$ мэВ, найденным в [34]. Непрерывное изменение величины экситонного ридберга наблюдалось ранее и в кристаллах твердых растворов A_3B_5 [135, 138] и A_2B_6 [139, 140]. Изотопическое замещение легкого изотопа (S^{32}) тяжелым (S^{34}) в кристаллах CdS [141] приводит к уменьшению экситонного ридберга, что связывали с предполагаемым вкладом ближайших электронных зон (см. также [142]), которых, однако, нет в случае LiH (см. подробнее [67, 68]). Одномодовый характер экситонных спектров отражения смешанных

кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ качественно согласуется с результатами модели виртуального кристалла (см., например, [28, 143]), являясь одновременно предельным ее выражением, поскольку разность потенциалов ионизации (ξ) для этого соединения равна нулю. Согласно модели виртуального кристалла при $\xi = 0$ должно выполняться условие $\Delta E_g = 0$, что противоречит результатам эксперимента на кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$. К настоящему времени изменение величины E_g при изотопическом замещении наблюдалось уже во многих широкощелевых и узкощелевых полупроводниковых соединениях. Так, изменение величины E_g в Cu_2O составляет $\Delta E_g = 18 - 25 \text{ см}^{-1}$ [144]; в ZnO — $\Delta E_g = 12 - 55 \text{ см}^{-1}$ [126, 142] и в алмазе — $\Delta E_g = 110 \text{ см}^{-1}$ [127]. Для сравнения еще раз укажем, что для кристаллов LiH величина изменения энергии E_g составляет 103 мэВ ($\sim 831 \text{ см}^{-1}$). Видно, что перенормировка изотопическим эффектом величины E_g в LiH на порядок больше, чем в алмазе, хотя значение ширины запрещенной зоны для алмаза ($E_g = 5,48 \text{ эВ}$, $\hbar\omega_{\text{LO}} = 0,165 \text{ мэВ}$ [147]) превосходит величину E_g в LiH. В заключении этого раздела добавим, что при замене Li^7 на Li^6 величина E_g уменьшается на 97 см^{-1} (см. табл. 4).

4.3.2. Перенормировка энергии связи экситонов Ванье–Мотта изотопическим эффектом. В первой же работе [23], где была обнаружена зависимость энергии связи экситона E_b от изотопического состава, было высказано предположение, что изменение E_b обусловлено экситон-фононным (в первую очередь с LO-фононами) взаимодействием. Предпочтительность взаимодействия экситонов с LO-фононами в кристаллах LiH (LiD) затем была многократно продемонстрирована в спектрах люминесценции [5] и резонансного комбинационного рассеяния света [71], состоящих из бесфононной линии (в первом случае) и ее LO-повторений (см. раздел 4.4.). Влияние фрелиховского механизма экситон-фононного взаимодействия на энергетический спектр экситона Ванье–Мотта рассматривалось многократно [21, 66, 72, 74, 99–102, 105, 106, 148]. Как теперь хорошо известно, главными следствиями взаимодействия электрона и дырки в экситоне Ванье–Мотта с поляризационными колебаниями являются статическое экранирование зарядов решетки (путем введения ϵ_0) и изменение эффективных масс частиц. Оба эти эффекта электрон- (дырочно)-фононного взаимодействия легко могут быть учтены и приводят к изменению экситонного ридберга E_b . Эти поправки не нарушают водородоподобной структуры спектра экситона. Учет же некулоновских добавок к электрон-дырочному гамильтониану приводит к изменению водородоподобной структуры экситона путем, например, снятия вырождения уровней по орбитальному и магнитному квантовым числам (см., например, [74]). Однако факт, что задача перенормировки энергетического спектра экситона Ванье–Мотта не имеет точного решения даже в предельных случаях, приводит зачастую к тому, что результаты, полученные разными авторами, не согласуются друг с другом. Начиная с классических работ Хакена [21], все работы могут быть разделены на две большие категории в зависимости от того, как учитывается кулоновское взаимодействие: между "голыми" электронами и дыркой, либо между ними в поляронном состоянии. Другими словами, сначала учитывается взаимодействие с LO-фононами зонных электронов и дырок, а затем учитывается кулонов-

ское взаимодействие между "одетыми" в поляризационные шубы электроны и дырки. Как будет показано ниже, изучение экситон-фононного взаимодействия в кристаллах с изотопическим эффектом позволяет получить не только совершенно новую информацию, но и экспериментально восстановить значения фрелиховской и кулоновской констант взаимодействия. Из рисунка 9 видно, что при 100 %-ном замещении водорода дейтерием энергия экситона изменяется на 20 %, от 42 до 52 мэВ [24]. Легко видеть, что в рамках модели виртуального кристалла энергия связи экситона в кристаллах LiT [149] должна составлять 57 мэВ (см. рис. 9). Отсюда следует, что в рамках линейного приближения зависимость энергии связи экситона Ванье–Мотта от изотопического эффекта может быть представлена в следующем виде:

$$E_b = E_b(0)(1 + \gamma). \quad (22)$$

Здесь $E(0)$ — чисто кулоновская энергия связи экситона (т.е. в замороженной решетке), равная в нашем случае 31,5 мэВ, а угловой коэффициент $\beta = 12,18 \text{ мэВ}/M$, где M — приведенная масса ионов лития и водорода (дейтерия, трития) и $\gamma = \beta M/E_b^{(0)}$. Из уравнения стандартного вида для кулоновской энергии связи экситона

$$E_b(0) = \frac{e^4 \mu}{\hbar^2 \epsilon_\infty^2} \quad (23)$$

получим для безразмерной константы кулоновского взаимодействия

$$\eta^2 = \frac{E_b(0)}{\hbar\omega_{\text{LO}}} = 0,47.$$

Сравнивая значение $\eta^2 = 0,47$ и значение константы фрелиховского экситон-фононного взаимодействия $g^2 = 0,33$ [69] видим, что они близки. Следовательно, и фрелиховское, и кулоновское взаимодействия между электроном и дыркой и LO-фононами в экситоне должны учитываться равноценным образом, как уже было подчеркнуто в [105]. В этой работе с самого начала рассматриваются "голые" электрон и дырка, а все перенормировки вычисляются в рамках двухчастичной задачи (см. также [150–151]). Это позволяет избежать существенной трудности, возникающей при использовании поляронов [151] в качестве затравочных частиц. Трудность обусловлена, в первую очередь, тем обстоятельством, что при рассмотрении каждой из частиц в отдельности их импульсы являются сохраняющимися величинами, в то время как при движении пары, как целого, сохраняется только импульс центра тяжести. Кроме того, как показано в [105], это открывает возможность вычисления поправок высших порядков по экситон-фононному взаимодействию. В [105] было показано также, что в результате использования в работах [150, 151] полюсных частей поляронных функций Грина вместо их полных выражений теряются поправки к потенциальной энергии порядка $\eta^2 g^2$ и g^4 вследствие взаимных сокращений поправок к вершинным частям и функциям Грина. При этом теряется величина того же порядка (g^2), что и поправка к вычету, но которая имеет противоположный знак (см. подробнее [150, 151]). Благодаря подходу, развитому в [105], были получены поправки

порядка $\eta^2 g^2$ и g^4 , при этом последняя складывается из поправки к фреilihовской вершине и поправки к гриновской функции в экситон-фононной петле. Существенно, что последние имеют противоположные знаки и в пределе $E_b \ll \hbar\omega_{LO}$ точно сокращаются. В итоге, вследствие потенциального характера затравочного кулоновского взаимодействия поправка к кулоновской вершине порядка $\eta^2 g^2$ не сокращается. В результате в [105] было получено следующее выражение для энергии связи E_b экситона Ванье–Мотта для случая $E_b \ll \hbar\omega_{LO}$ (спектр экситона при этом остается водородоподобным):

$$E_b = \hbar\omega_{LO} \left[\frac{\eta^2 - g^2 + \eta^2 g^2 (c + v)}{2} \right]^2, \quad (24)$$

где $c, v = (m_{c,v}/\mu)^{1/2}$, а m_c, m_v — массы электрона и дырки. Теперь E_b явно зависит от g^2 (фреilihовской константы экситон-фононного взаимодействия) и, следовательно, зависит от изотопического состава решетки, тогда как стандартное выражение для энергии связи $E_b = \hbar\omega_{LO}(\eta^2 - g^2) = e^4 \mu / 2\epsilon_0^2 \hbar^2$, которое для многих полупроводников хорошо описывает спектр экситона, не зависело от изотопического эффекта. В случае (24) спектр экситона остается водородоподобным. При учете поправок более высокого порядка (24) преобразуется к следующему выражению:

$$E_b = \frac{e^4 \mu}{2\epsilon_0^2 \hbar^2} \left[1 + g^2 \epsilon_0 \frac{c + v}{\epsilon_\infty} + g^4 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \times \left(\xi_1 + \xi_2 \frac{1 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) (c + v)^2 \right]. \quad (25)$$

Оценка коэффициентов ξ_1 и ξ_2 по порядку величины показывает, что $\xi_1 \approx 0,15$ и $\xi_2 \approx 0,02$, а при $g^2(c + v) \ll 3,3$ поправка порядка $\eta^2 g^4$ много меньше члена порядка $\eta^2 g^2$ [105]. Таким образом, из (25) видно, что поправка к чисто кулоновской энергии связи (23) существенна. В первую очередь это обусловлено близостью значений η^2 и g^2 . Полагая $m_v/m_c = 3,5$ и $g^2/\eta^2 = 1 - \epsilon_0/\epsilon_\infty$, а $(\epsilon_\infty/\epsilon_0) = (\omega_{TO}/\omega_{LO})^2 = 1/3,5$ в [24] было получено $E_{b(теор)} = 48$ мэВ и 42 мэВ для кристаллов LiD и LiH, соответственно. Сравнивая эти результаты с данными эксперимента (см. табл. 4), видим неплохое согласие теории и эксперимента. Отсюда следует естественный вывод, что изменение энергии связи экситона при изотопическом замещении обусловлено в первую очередь фреilihовским механизмом взаимодействия экситонов с фононами.

В предыдущем разделе было отмечено, что кроме изменения величины E_b при изотопическом замещении изменяется и величина E_g , при этом для системы LiH–LiD это изменение при низкой температуре составляло $\Delta E_g = 103$ мэВ. Кроме нулевых колебаний, рассмотренных в предыдущем разделе (см. также [125]), определенный вклад в это изменение дает и поляронный сдвиг, который явно зависит от температуры. На рисунке 10 показана температурная зависимость величины $\Delta E = E_{n=1s}(\text{LiD}) - E_{n=1s}(\text{LiH})$, которая в целом аналогична зависимости $\Delta E_g \sim f(T)$. Из этого рисунка следует, что при росте температуры от 2 до 300 К величина ΔE уменьшается от 93 до 73,5 мэВ. Последняя величина неплохо согласуется с результатами работы [34], где значение этой величины составляло 65 мэВ.

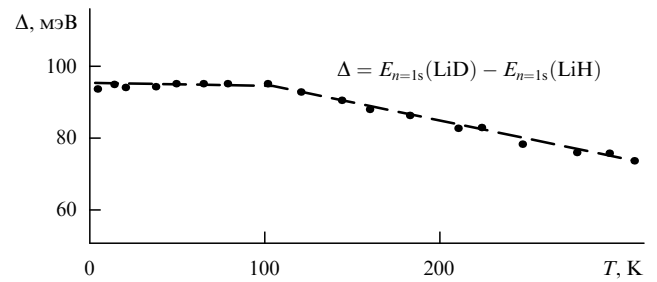


Рис. 10. Температурная зависимость поляронного вклада в изменение E_g при изотопическом замещении в кристалле LiH.

В свете рассмотренного выше фреilihовского механизма экситон-фононного взаимодействия величину поляронного сдвига можно оценить, используя следующее выражение:

$$\Delta E_{\text{пол}} = -E_b \hbar\omega_{LO} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} - 1 \right) \left(1 + c^2 + 1 + \frac{1}{v^2} \right).$$

Оценка по этой формуле дает величину порядка 20 мэВ [107], что составляет 1/4 ΔE , но с другой стороны достаточно хорошо совпадает с величиной поляронного вклада, определяемого из температурной зависимости сдвига (см. рис. 10).

Хотя изменения величины E_g наблюдались на большом числе соединений (диэлектриков и полупроводников) при изотопическом замещении, изучение влияния его на энергию связи экситона ограничено четырьмя случаями. Как показано выше, при замене легкого тяжелым изотопом в случае кристаллов LiH [23] наблюдается возрастание величины E_b , в кристаллах CdS она уменьшается и остается неизменной в кристаллах германия [153] и алмаза [127]. Количественное исследование изотопического эффекта на уровнях экситона большого радиуса позволяет экспериментально восстановить фреilihовскую и кулоновскую константы.

4.4. Люминесценция свободных экситонов в кристаллах LiH. Низкий уровень рассеянного света наряду с высоким разрешением современных спектральных приборов и развитие высокочувствительных методов регистрации слабых интенсивностей света (метод счета фотонов, оптические многоканальные анализаторы, оптические линейки и другие специализированные системы (см., например, [154]) сделали люминесцентный метод одним из широко распространенных методов исследования физики экситонов диэлектриков и полупроводников. При этом, если структура спектров фундаментального отражения (поглощения) определяется внутренними степенями свободы экситона Ванье–Мотта (относительное движение экситона и дырки), то структура и форма спектра люминесценции в первую очередь обусловлены его внешними степенями свободы. Последние связаны с трансляционным движением экситона большого радиуса как целого с трансляционной массой $M = m_e + m_h$ [14]. Приведенные ниже результаты исследования люминесценции (РКРС) кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ измерены от чистой поверхности, полученной путем скола кристаллов непосредственно в жидком сверхтекучем гелии ванны оптического криостата [55]. Влияние состояния поверхности на оптические спектры (в том числе на люминесценцию)

экситонов гигроскопических кристаллов LiH и LiD кратко описывалось уже в [55, 155, 156].

Впервые люминесценция кристаллов LiH наблюдалась в 1959 г. [38]. Наблюдаемое широкополосное свечение в красной области спектра связывалось с дефектами, индуцированными нестехиометрией кристаллов (см. также [156, 157]). Затем широкополосная люминесценция чистых и активированных (в основном ртутеподобными ионами с s^2 -внешней электронной конфигурацией [41]) кристаллов LiH изучалась в целом ряде работ (см. обзор [159] и ссылки в нем).

Первые результаты по исследованию фотолюминесценции [160] кристаллов LiH в области края фундаментального поглощения, как и первые результаты по катодоллюминесценции [161], носили скорее качественный характер. Более подробно результаты по спектрам катодоллюминесценции кристаллов LiH при 6 К описаны в [162], анализ которых и сравнение их со спектрами фотолюминесценции выполнен в обзоре [159]. В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов LiH, сколотых в атмосфере инертного газа, были обнаружены LO-повторения [163]. Обнаружение LO-структуры спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции, а впоследствии и РКРС [71] кристаллов LiH (LiD) открыло возможность спектроскопического изучения процессов энергетической релаксации при взаимодействии с фононами [4].

Как уже было показано, самыми низкоэнергетическими электронными возбуждениями в кристаллах LiH являются экситоны большого радиуса. При возбуждении кристаллов LiH в глубине фундаментального поглощения наблюдается экситонная люминесценция [71, 75]. Спектр экситонной фотолюминесценции кристаллов гидридов лития, сколотых в жидком гелии, состоит из узкой (в лучших кристаллах полуширина ее $\Delta E \leq 10$ мэВ [51, 57]) бесфононной линии излучения и ее более широких фононных повторений, возникающих при излучательной аннигиляции экситонов с возбуждением от одного до пяти продольных (LO) фононов (рис. 11). Бесфононная линия излучения почти резонансно совпадает с линией отражения основного состояния экситона [56]. Линии фононных повторений образуют эквидистантную серию, сдвинутую в сторону меньших энергий от резонансной линии излучения экситонов. Разность энергий между этими линиями, как и раньше [163, 71, 4],

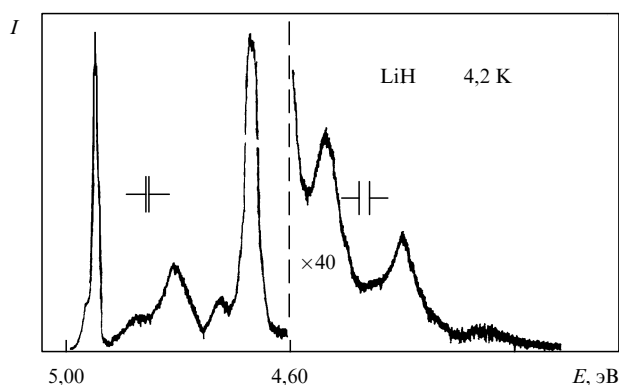


Рис. 11. Спектр излучения свободных экситонов в кристаллах LiH, сколотых в жидком гелии, при температуре 2 К. Указано разрешение спектрального прибора.

составляет в среднем 140 мэВ, что близко расчетному значению энергии LO-фонона в центре зоны Бриллюэна [164], измеренному в [71]. Наиболее важные различия между приведенным на рис. 11 спектром экситонной люминесценции и измеренными ранее в [163], следующие: а) наличие второй серии LO-повторений, отсчитанной от уровня $n = 2s$ состояния экситонов; б) сравнимая интенсивность бесфононной линии излучения и ее 2LO-повторения, в) заметное сужение наблюдаемых линий (см. также [156]). Здесь стоит сказать также об общем возрастании интенсивности по всему спектру люминесценции. Очевидно, что интенсивность бесфононной линии излучения свободных (доказательство наличия у них квазиимпульса см. ниже) экситонов возрастает потому, что скорость безызлучательной рекомбинации на поверхности уменьшается. Это кажется естественным для поверхности образца, сколотого в жидком гелии, поскольку поверхностные состояния (как правило, несобственного происхождения [165, 166]) и их электрические поля приводят (учитывая относительно небольшое значение экситонного ридберга $E_b = 40$ мэВ) не только к уширению линий люминесценции, но и тушению их интенсивности и, в первую очередь, интенсивности бесфононной линии.

4.1.1. Доказательства наличия квазиимпульса у экситонов в кристаллах LiH (LiD).

Хорошо известно, что одним из основных свойств экситона является его способность свободно двигаться по кристаллической решетке [14, 16]. В приближении эффективной массы [167] экситон рассматривается как квазичастица, обладающая определенным значением волнового вектора (квазиимпульса) \mathbf{k} , изменение которого и характеризует его движение. Доказательству движения экситонов, особенно в полупроводниковых кристаллах посвящено большое количество работ (см., например, обзоры [14, 16, 17, 66, 72, 100, 168, 169]). В [168] было впервые показано, что экситон в кристаллах может обладать значительной кинетической энергией. Последняя, как известно, при равновесном распределении экситонов определяется температурой кристаллической решетки. Именно исследование формы линий и температурной зависимости отношения их интенсивности в спектрах экситон-фононной люминесценции позволили получить наиболее полное представление о движении экситона (и экспериментально доказать его свободный характер) и установить тем самым закон распределения экситонов внутри зоны [107]. Действительно, согласно закону сохранения квазиимпульса, бесфононное излучение возможно только для экситонов, волновой вектор которых имеет порядок волнового вектора возбуждающих фотонов ($\mathbf{K} \cong 0$), а кинетическая энергия практически равна нулю. Это и приводит к узости бесфононной линии излучения. Однако в процессах излучения, в которых одновременно возбуждается один или несколько оптических фононов, могут принимать участие экситоны с любым значением кинетической энергии и волнового вектора. В этом случае избыточный волновой вектор теплового движения экситона передается фононам. Поскольку энергия оптических фононов, как правило, не зависит от волнового вектора, то в спектрах излучения будут линии, длинноволновые границы которых сдвинуты (см. рис. 11) на энергию целого числа оптических фононов относительно энергии основного состояния экситона — дна экситонной зоны (см.

также [168]). Форма же линий излучения, как уже сказано было выше, отражает распределение экситонов по кинетической энергии — $E_{\text{кин}}$. Указанная LO-структура действительно наблюдалась в спектрах собственной люминесценции большого числа полупроводниковых кристаллов (см. [16, 14, 168, 170] и ссылки к ним). Контур LO-фононных повторений описывается максвелловским распределением экситонов по кинетической энергии:

$$\frac{dW}{dE_{\text{кин}}} = WE_{\text{кин}}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{кин}}}{k_b T}\right), \quad (26)$$

где W — вероятность экситон-фононного взаимодействия, зависящая от \mathbf{K} в случае однофононного рассеяния и не зависящая от \mathbf{K} в случае двухфононного процесса рассеяния [168, 170]. На рисунке 12 показано сопоставление экспериментальных данных для линий первого и второго порядка экситонной люминесценции в кристаллах LiH с контуром, описываемым (26). В целом, можно отметить удовлетворительное согласие теории с экспериментом. В то же время обращает на себя внимание большая полуширина линии и отклонение ее формы с длинноволновой стороны от формы распределения, описываемого (26). Как будет показано ниже (см. также [159, 171]), это отклонение главным образом определяется величиной продольно-поперечного расщепления, т.е. силой экситон-фотонного взаимодействия [14, 178]. Удовлетворительного согласия в описании формы 1LO- и 2LO-повторения удастся достигнуть, положив, что температура экситонного газа составляет величину, равную 200 К [5]. Это почти в три с лишним раза превосходит температуру кристалла в криостате. Отсюда напрашивается вывод об отсутствии термодинамического равновесия между экситонами и кристаллической решеткой. Именно это одна из причин того, что даже при самой низкой температуре линии излучения LO-повторений кристаллов, сколотых в жидком гелии, остаются уширенными. Указанное обстоятельство уже отмечалось в [55]. Детальное исследование температурной эволюции спектров излучения свободных экситонов в кристаллах LiD, выполненное в [159], показывает заметный коротковолновый сдвиг линий 1LO- и 2LO-повторения с ростом температуры, что явно связано со сдвигом максвелловского распределения. Это прямо указывает на наличие кинетической энергии у экситонов в этих кристаллах. С этим выводом хорошо согласуются результаты по зависимости отношения интенсивности

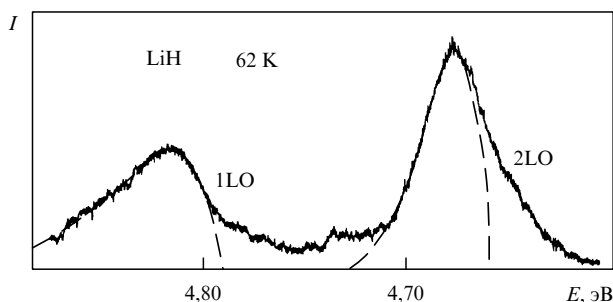


Рис. 12. Форма линий 1LO- и 2LO-повторений в спектре экситонной люминесценции кристалла LiH при 62 К и аппроксимация максвелловским распределением экситонов по кинетической энергии (штриховая линия) с $T = 200$ К.

1LO- и 2LO-повторения от температуры. В области температур, где наблюдается равновесное распределение экситонов по кинетической энергии, эта зависимость хорошо описывается линейной функцией [103]. Таким образом, приведенные выше результаты и их непротиворечивая интерпретация явно указывают на то, что наблюдаемое излучение является излучением свободных экситонов, обладающих значительной кинетической энергией. Следовательно, движение экситонов является когерентным и подчиняется закону сохранения квазиимпульса \mathbf{k} .

4.4.2. Зонная релаксация свободных экситонов. Детальная информация о кинетической энергии экситонов может быть извлечена из спектров возбуждения люминесценции свободных экситонов [16, 173]. Эта функция прямо отражает процесс релаксации экситонов по зоне. Важным здесь является то обстоятельство, что если в случае экситон-фононной люминесценции кинетическая энергия экситонов чаще составляет величину порядка KT , то в случае спектров возбуждения она может, как это впервые показано в [173], существенно превосходить энергию связи экситона. В качестве примера рассмотрим (рис. 13) спектр возбуждения экситонной люминесценции кристаллов LiH, сколотых в жидком гелии. Наиболее разительное отличие [156] результатов на рис. 13 от спектров возбуждения от кристаллов, сколотых в атмосфере горячего воздуха [4], заключается в наблюдении тонкой структуры как раз в экситонной области. Наблюдаемая структура спектра возбуждения связана с проявлением, в первую очередь, $n = 2s$ экситонного состояния. Кроме того, на длинноволновом спаде (см. стрелку l на рис. 13) обнаружена на расстоянии 8 мэВ некоторая "особенность".

Не исключено, что эта особенность может быть связана с междолинным расщеплением [69], учитывая три эквивалентные X-долины в зонной структуре этих

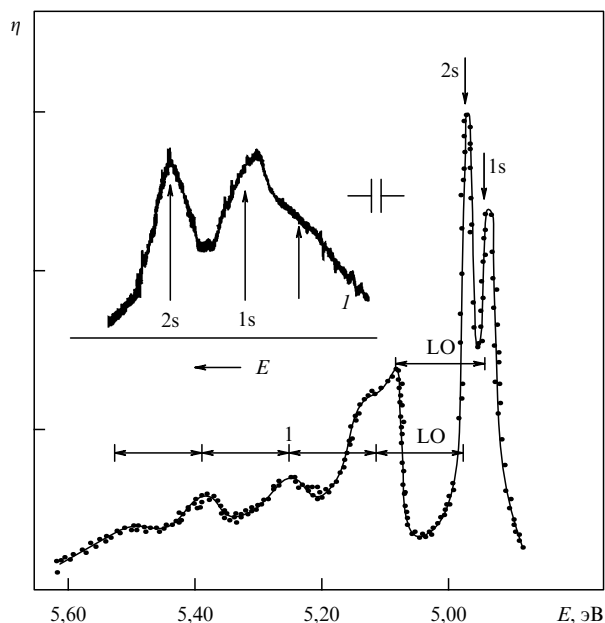


Рис. 13. Спектр возбуждения линии излучения 2LO-повторения кристалла LiH при 4,2 К и оригинальная запись в области основного и первого возбужденного состояний экситона.

кристаллов [68], где осуществляется прямой и разрешенный переход [23]. С ростом кинетической энергии экситонов наблюдаемая структура замывается (см. подробнее [156]). Это может быть вызвано как уменьшением вероятности непрямых переходов в процессе поглощения при больших значениях волнового вектора [99, 174], так и уменьшением вероятности рекомбинационного рождения экситонов из электронно-дырочных пар [175–177]. Результаты, представленные на рис. 13, приводят к заключению, что экситоны в этих кристаллах (аналогично и в LiD [4]) могут обладать очень большим (до 0,5 эВ) значением кинетической энергии. Это более чем в десять раз превосходит их энергию связи. Столь большое значение кинетической энергии у экситонов еще раз указывает на их высокую температуру, что хорошо согласуется с большой полушириной линий фононных повторений экситонной люминесценции. Большая скорость таких горячих экситонов обуславливает их огромные пробеги по кристаллу, тем самым способствуя захвату их на дефектах (примесях) решетки LiH. С этим, по-видимому, в первую очередь и связано небольшое значение квантового выхода люминесценции свободных экситонов в этих кристаллах ($\eta \approx 3-0,1\%$ [5]). Аналогичной структурой, состоящей из LO-реплик, обладает также спектр возбуждения линий излучения ILO-повторения (рис. 14) кристаллов LiH. Как и в предыдущем случае (см. рис. 13), максимальную интенсивность в спектре возбуждения имеет линия, отстоящая на энергию 2LO-фононов от линии излучения. Слабая интенсивность линии люминесценции ILO-фононов не позволила провести измерение спектра ее в широкой области энергий. Однако четко видно, что с увеличением кинетической энергии экситонов интенсивность спектра уменьшается и линии в нем уширяются. Таким образом, аккуратные измерения спектров многофононной люминесценции и ее спектров возбуждения кристаллов с чистой поверхностью позволяют продемонстрировать не только наличие у таких экситонов квазиимпульса и кинетической энергии, но и проследить зонную релаксацию экситонов.

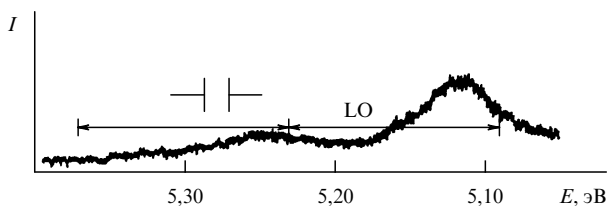


Рис. 14. Оригинальная запись спектра возбуждения линии излучения ILO-повторения кристалла LiH при 4,2 К.

5. Изотопический эффект в спектре излучения поляритонов

Хорошо известно, что при учете светоэкситонного взаимодействия собственными состояниями кристалла являются поляритоны (см., например, [20]). Энергетическая протяженность поляритонного резонанса определяется в первую очередь силой осциллятора и характеризуется двумя величинами. Первая — E_T — это энергия, соответствующая дну зоны поперечных механических

[15] экситонов. Вторая величина — E_L — это энергия дна зоны продольных экситонов, которые прямо не могут быть возбуждены поперечными электромагнитными волнами [14]. Такой взгляд позволяет говорить о том, что выше энергии E_L в энергетическом спектре электронных возбуждений имеются две поляритонные ветви: нижняя (НПВ) и верхняя (ВПВ). Необходимость привлечения поляритонной модели для качественного объяснения экспериментально наблюдаемых особенностей резонансного экситонного излучения впервые была показана в [178, 172]. Действительно, несмотря на успешное теоретическое описание [66, 72] формы линий излучения LO-повторений, равно как отношения их интенсивностей, полуширина линии бесфононного излучения свободных экситонов, а также и отношение интенсивности фононных повторений к бесфононной линии, найденные в эксперименте [179–183] не согласуются с теоретическими результатами в модели с равновесным распределением экситонов по энергии. Характерной особенностью экспериментального проявления поляритонных эффектов в большинстве неметаллических кристаллов является дублетная форма линий резонансной люминесценции свободных экситонов при низкой температуре [184, 185]. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по люминесценции поляритонов и влиянию на их структуру и интенсивность различных факторов, таких, как качество поверхности [180], наличие дефектов, создаваемых, например, γ -облучением [192], рассеяние на нейтральных и заряженных примесях [179], а также реабсорбции [180, 186] и константы затухания [187–191]. Более того, если в [191] была сделана попытка описать экспериментальные результаты учетом только влияния кинетики на функцию энергетического распределения, то в [181] были учтены оба распределения поляритонов: как энергетическое, так и пространственное. Именно благодаря учету распределения поляритонов не только по энергии, но и по координате удается достичь хорошего согласия теории с экспериментом. Тщательные исследования формы бесфононной линии излучения в смешанных кристаллах A_2B_6 и в широкой области температур привело авторов [192] к выводу об экспериментальном проявлении поляритонных эффектов в этих кристаллах (см. также [20, 15, 209]).

На рисунке 15 представлены спектры люминесценции кристаллов LiH и LiD, сколотых и измеренных при температуре 2 К. Более или менее выраженная коротковолновая особенность бесфононной линии имеется практически на всех кристаллах с чистой поверхностью [134]. Представленный на рис. 15 спектр люминесценции кристаллов LiD (см. также [4]) во многом аналогичен спектру собственной люминесценции кристаллов LiH (см. рис. 11). Однако имеются и некоторые различия: первое связано с неравенством интенсивности люминесценции бесфононной линии (вернее, ее длинноволнового компонента) и ее 2LO-повторения, тогда как в LiH они практически равны. Второе отличие — это отчетливо наблюдаемый дублетный характер бесфононной линии излучения свободных экситонов в кристаллах LiD уже при низкой температуре. Кроме этого нельзя не заметить, что величина продольно-поперечного расщепления для LiD больше, чем для LiH и составляет 25 ± 2 мэВ. Для кристаллов LiH отчетливо выражена дублетная структура бесфононной линии излучения с величиной

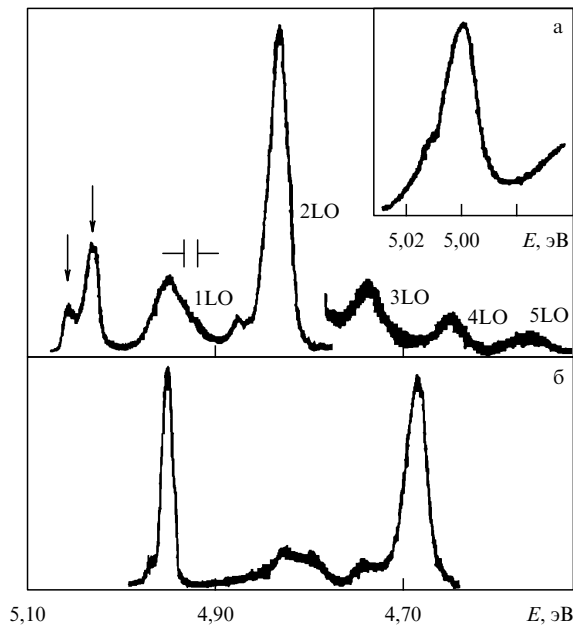


Рис. 15. Спектры люминесценции кристаллов LiD (а) и LiH (б), сколотых при 2 К и измеренных при 2 К. На вставке бесфононная линия излучения свободных экситонов в смешанном кристалле при 78 К.

$\Delta_{LT} = 18 \pm 2$ мэВ наблюдается при повышенной температуре (рис. 16). Это значение Δ_{LT} несколько больше величины расщепления, наблюдаемой в [185] на кристалле LiH, сколотом в струе горячего воздуха. Такое поведение величины Δ_{LT} также согласуется с результатами работы [180], где было показано решающее влияние качества поверхности не только на структуру, но и на интенсивность поляритонной люминесценции. Наблюдаемое значение $\Delta_{LT} = 18$ мэВ для кристаллов LiH согласуется с аналогичным расщеплением, наблюдаемым в спектрах отражения [57, 50] и РКРС [57] кристаллов с чистой поверхностью.

Дублетная структура рассматриваемой бесфононной линии излучения может быть понята исходя из дисперсионной кривой поляритонов. Как хорошо известно (см., например, [184]), она представляет плавный переход дисперсии фотонов в кристалле $E = \hbar ck$ в дисперсионную кривую экситонов $E = E_0 + \hbar^2 k^2 / M$, где k и M — волновой вектор и трансляционная масса экситона. Как впервые было показано в [193], именно эта область, получившая образное название "бутылочного горла", ответственна за процессы поглощения и излучения света кристаллом (см. также [20]). При таком подходе дублетная структура бесфононной линии излучения обусловлена радиационным распадом состояний верхней и нижней поляритонных ветвей (приблизительное положение ВПВ и НПВ показано стрелками на рис. 14 и 15). При повышении температуры максимум энергетического распределения поляритонов в кристалле сдвигается в высокоэнергетическую сторону и таким образом возрастает заселенность ВПВ. В согласии со сказанным, как видно из рис. 15, при $T = 105$ К интенсивность коротковолнового компонента бесфононной линии излучения возрастает по сравнению с длинноволновым компонентом. Этот результат хорошо согласуется с многочисленными данными, цитируемыми в литературе [20, 184, 194].

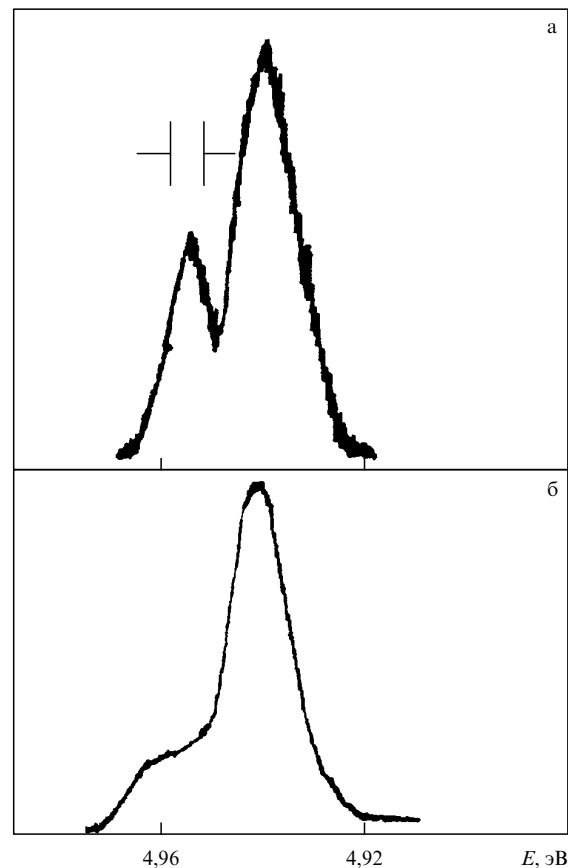


Рис. 16. Люминесценция поляритонов в кристалле LiH, сколотых в жидком гелии при 105 К (а) и при 4,2 К (б).

Для промежуточной концентрации ($x = 0,55$) в спектре излучения также наблюдается аналогичная дублетная структура бесфононной линии излучения с несколько большей полушириной, чем в исходных бинарных соединениях (см. подробнее [171]).

Возвращаясь к результатам, представленным на рис. 15, и сравнивая величину Δ_{LT} , мы видим возрастание ее значения от 18 мэВ для LiH до 25 мэВ для кристаллов LiD. Поскольку при переходе от LiH к LiD изменяется только энергия ЛО-фононов, можно предположить, что главной причиной перенормировки величины Δ_{LT} является изменение поляритон-фононного взаимодействия. Учитывая разное значение E_b (см. табл. 4), а также зависимость величины Δ_{LT} от силы осциллятора экситонного перехода [14], мы можем записать, что $\Delta_{LT} \sim E_b^2 / E_g$. Подставляя в это выражение значения E_b и E_g для LiH и LiD, мы получим, что $\Delta_{LT}^{(1)} / \Delta_{LT}^{(2)} = 0,65$ [134]. Подставляя экспериментальное значение $\Delta_{LT} = 25$ мэВ для LiD, для кристаллов LiH получаем значение $\Delta_{LT} = 16$ мэВ. Полученная величина несколько меньше наблюдаемого в эксперименте значения Δ_{LT} . Это различие (по нашим оценкам приблизительно 25 %) может быть вызвано поляритонно-фононной перенормировкой. В настоящее время механизм этой перенормировки не понятен, поскольку ветви акустических фононов практически не изменяются при изотопическом замещении. С другой стороны, поскольку концентрационная зависимость энергии ЛО(Г)-фононов носит нелинейный характер при изотопическом замещении

[195], можно ожидать нелинейной зависимости величины Δ_{LT} от концентрации изотопов (см. также [134]).

Таким образом, приведенный в этом разделе экспериментальный материал однозначно свидетельствует в пользу возрастания величины продольно-поперечного расщепления поляритонов в кристалле LiH при замене водорода дейтерием.

6. Изотопическое разупорядочение кристаллической решетки

Согласно классическому определению Лифшица [196], разупорядочение кристаллической решетки может быть поделено на два типа: узловое и структурное неупорядочение. В первом случае — это случайное распределение атомов (ионов) с различными рассеивающими способностями в узлах решетки. Структурное разупорядочение — это искажение пространственного распределения узлов решетки. Отсюда следует, что изотопическое разупорядочение должно быть отнесено, естественно, к узловому неупорядочению кристаллической решетки. И хотя уже издан отдельный том в известной серии по физике твердого тела, посвященный оптическим свойствам смешанных кристаллов с различной неупорядоченностью [30] (и где, кстати, используется изотопическая модель (см., например, [197])) экспериментальные результаты по физическим характеристикам изотопически смешанных кристаллов там просто нет. В этом смысле настоящий обзор, является существенным дополнением к [30], поскольку посвящен в первую очередь описанию экспериментальных результатов и последовательному сравнению их с существующими теоретическими моделями. Добавим, что общность этих эффектов для целого ряда кристаллов (C, LiH, Ge) с различной связью и различными физическими характеристиками позволяет выяснить границы применимости моделей в широком интервале микроскопических параметров.

6.1. Влияние неупорядочения решетки на энергию межзонных переходов в кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$

Многочисленные исследования спектров отражения (поглощения) смешанных соединений A_1B_7 , A_2B_6 и A_3B_5 , выполненные за последние четыре десятилетия, позволили заключить о существовании экситонов большого радиуса в этих материалах. Было показано, что ширины экситонных полос зависят от состава твердого раствора. Уширение экситонной полосы возникает благодаря взаимодействию экситона со случайным рельефом потенциала в твердом растворе. Случайный рельеф потенциала вызван разупорядочением кристаллической решетки. Согласно современным представлениям (см., например, [197]), если кинетическая энергия экситона превосходит потенциальную энергию локализации, то он не "чувствует" случайный рельеф потенциала. Если же кинетическая энергия экситона мала, то экситон оказывается локализован потенциалом, создаваемым флуктуациями состава кристаллической решетки. А поскольку в разных точках образца энергия локализации различна, то энергия экситонного перехода также различна, что и приводит к уширению экситонной линии. Локализованные и делокализованные состояния разделены порогом подвижности [198]. Из сказанного становится ясно, что экситонные состояния в твердых растворах будут наблюдаться тогда и только тогда, когда

экситон не будет ионизовываться полем такой флуктуации, и уширение экситонных линий будет значительно меньше энергии связи экситона E_b в этих состояниях. У локализованных состояний экситона локализовано не только относительное движение экситона и дырки, но и трансляционное движение экситона, как целого (см. также [199]). Следует добавить, что у экситонов с малой кинетической энергией квазиимпульс уже не является хорошим квантовым числом, поэтому при поглощении света могут рождаться экситоны с различной энергией. Плотность состояний в экситонной зоне в области малых энергий существенно отличается от плотности состояний свободных экситонов (рис. 17). В [199] с помощью метода оптимальной флуктуации (подробнее см. [196]) были найдены выражения для коэффициента поглощения $k(E)$ в области длинноволнового крыла экситонной линии, а также плотности локализованных состояний $\rho(E)$. Обе указанные величины убывают в глубину запрещенной зоны по закону

$$K(E) \propto \rho(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right)^{1/2}, \quad (27)$$

где E — энергия локализации, отсчитываемая от дна экситонной зоны в модели виртуального кристалла, а E_0 — параметр, определяющий уширение экситонных линий. Было показано, что полуширина экситонной линии поглощения составляет $14E_0$. В химически смешанных полупроводниковых кристаллах, особенно группы A_2B_6 [197, 199], размытие краев зоны проводимости и валентной зоны происходит благодаря флуктуации электронного потенциала; при этом сильнее происходит размытие той зоны, носитель которой тяжелее. Многочисленные сравнения результатов по уширению экситонных линий крупномасштабными флуктуациями (геометрический размер сравним с длиной волны экситона) состава с предложенной теоретической моделью показывают достаточно хорошее не только качественное, но и количественное согласие, особенно на примере A_2B_6 соединений (см. работу [199] и ссылки в ней).

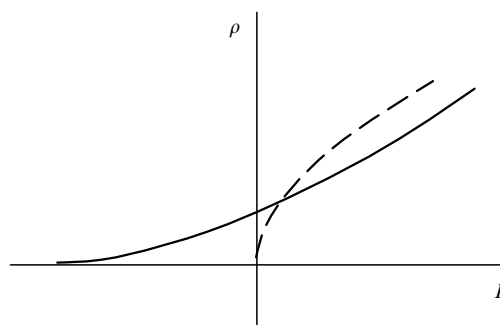


Рис. 17. Плотность состояний $\rho(E)$ в экситонной зоне при не- и когерентном движении экситона. Штриховой линией показана плотность состояний свободных экситонов.

Как следует из рис. 8, экситоны в кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ обладают одномодовым характером, что облегчает интерпретацию их концентрационной зависимости. На рисунке 18 представлена концентрационная зависимость энергии межзонных переходов E_g . Каждое значение E_g определялось путем сложения энергии

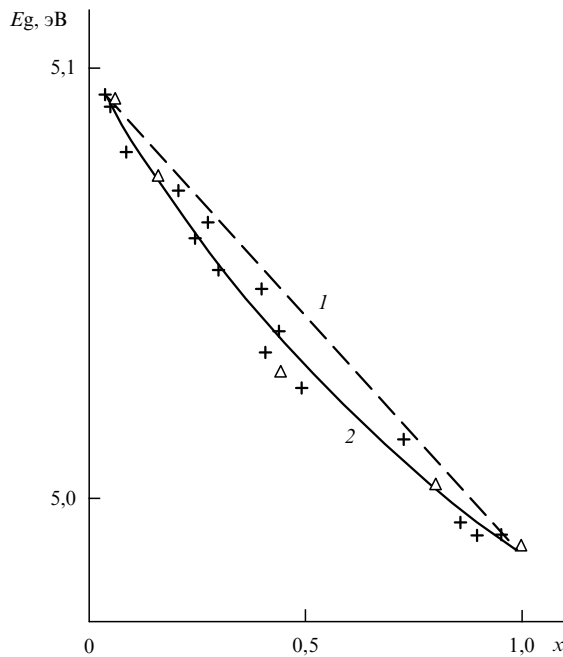


Рис. 18. Зависимость энергии межзонных переходов E_g от концентрации изотопов в смешанных кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ при 2 К: 1 — линейная зависимость E_g от x в модели виртуального кристалла, 2 — результат расчета по формуле (28); + — данные, полученные из спектров отражения, Δ — из спектров люминесценции.

максимума длинноволновой полосы в спектре отражения и энергии связи экситона. Последняя находилась по водородоподобной формуле с использованием значения энергии уровней 1s и 2s состояний экситона, найденных в эксперименте. Можно видеть, что 100 %-ное замещение водорода дейтерием приводит к изменению величины E_g на $\Delta E_g = 103$ мэВ при $T = 2$ К [133]. Эта величина составляет 2 % от энергии электронного перехода, что на два порядка больше аналогичной величины, полученной при изотопическом замещении атомарного водорода дейтерием [133].

Нелинейный характер концентрационной зависимости E_g удается достаточно хорошо описать с помощью полинома второй степени:

$$E_g(x) = E_b + (E_a - E_b - b)x - bx^2, \quad (28)$$

где E_a , E_b — значения E_g для LiD и LiH соответственно, а b — параметр кривизны, равный 0,046 эВ. Полученный результат в общих чертах согласуется с имеющимися литературными данными (см. также [31]). Как показано для большого числа твердых растворов полупроводниковых соединений, нелинейная зависимость E_g от состава кристаллической решетки является их общим свойством и находит объяснение либо в диэлектрической, либо в псевдопотенциальной модели (см. подробнее [200, 201] и ссылки к ним). Для сравнения укажем, что при изотопическом замещении в Ge наблюдается линейная зависимость E_g от концентрации изотопов как в области прямых (E_0 ; $E_0 + \Delta_0$; $E_1 + \Delta_1$), так и непрямых [153] электронных переходов. К сожалению, данные о виде зависимости $E_g \propto f(x)$ при изотопическом замещении кристаллов С, ZnO, CdS, Cu₂O отсутствуют до настоящего времени, хотя, как отмечалось выше, измерения E_g для 100 % имеются (см. раздел 4.3.1).

6.2. Уширение линии основного состояния экситона в спектре зеркального отражения

Как видно из рис. 8, добавление дейтерия приводит не только к коротковолновому сдвигу всей экситонной структуры (с различными скоростями 1s и 2s состояний [124]), но и к заметному уширению длинноволновой экситонной линии отражения. Эта линия уширяется в 1,5–3 раза при переходе от чистого LiH к чистому LiD. В качестве меры уширения линии бралась полуширина ее, которая определялась стандартным способом (см., например, [203]), как расстояние между максимумом и минимумом в дисперсионном провале спектра отражения, взятого на полувысоте. Концентрационная зависимость полуширины (ΔE^R) длинноволновой полосы в экситонном спектре отражения при 2 К приведена на рис. 19. Несмотря на большой разброс и очень ограниченное число используемых концентраций, нельзя не заметить ясно прослеживаемую тенденцию нелинейного роста величины ΔE^R с уменьшением x . Аналогичная концентрационная зависимость ΔE^R в низкотемпературных спектрах отражения твердых растворов полупроводниковых соединений A_2B_6 и A_3B_5 наблюдалась многократно (см., например, обзор [30] и ссылки в нем). Наблюдаемое уширение экситонных линий вызвано взаимодействием экситонов с потенциалом крупномасштабных флуктуаций состава твердого раствора. В работах Эфроса с соавторами (см., например, [199]) с помощью метода оптимальной флуктуации [196] была выведена формула концентрационной зависимости для уширения экситонных линий отражения, которая имеет вид

$$\Delta E^R = 0,5\alpha \left[\frac{x(1-x)}{Nr_{\text{ex}}} \right]^{1/2}. \quad (29)$$

Здесь $\alpha = dE_g/dx$, N — концентрация узлов решетки, в которых могут располагаться атомы замещения, r_{ex} — радиус экситона, значение которого варьируется от 47 Å до 42 Å при переходе от LiH к LiD [133]. Значение

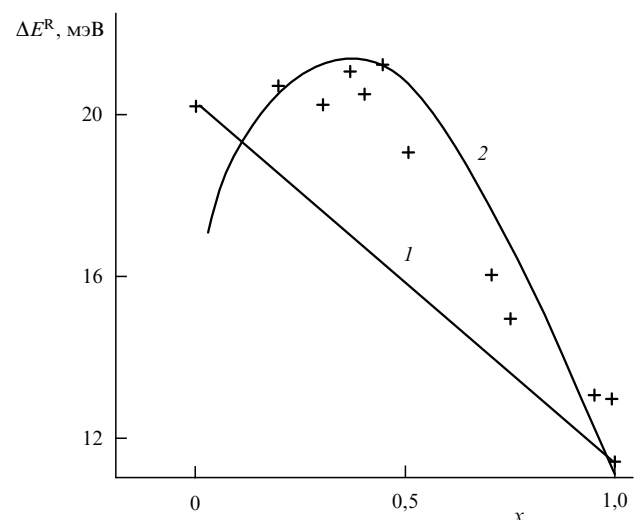


Рис. 19. Концентрационная зависимость полуширины линии основного состояния экситона в спектре зеркального отражения при 2 К: 1 — приближение модели виртуального кристалла, 2 — расчет по формуле (29), + — экспериментальные данные.

коэффициента α было найдено путем дифференцирования выражения (28), т.е. $dE_g/dx = \alpha = E_a - E_b - b + 2bx$. Результаты расчета по формуле (29) показаны на рис. 19 сплошной линией.

Экспериментальные результаты гораздо ближе к этой кривой, чем к прямой, полученной в модели виртуального кристалла. В то же время видно, что сравнение результатов эксперимента с теорией позволяет говорить лишь о качественном согласии при $x > 0,5$. Тем не менее даже этот качественный анализ ясно свидетельствует о нелинейной зависимости величины уширения от концентрации изотопов, а следовательно, от изотопической неупорядоченности. Поскольку при изотопическом замещении изменяется только энергия оптического фонона и, как следствие этого, константа экситон-фононного (в первую очередь фрелиховского [69]) взаимодействия g^2 , то главной причиной нелинейной зависимости $\Delta E_g \propto f(x)$, $\Delta E^R \propto f(x)$ является нелинейная зависимость константы $g^2 \propto f(x)$. Таким образом, экспериментальное исследование концентрационной зависимости константы экситон-фононного взаимодействия, по-видимому, позволит выяснить природу и механизм образования крупномасштабных флуктуаций электронного потенциала в изотопически разупорядоченных кристаллах.

6.3. Нелинейная зависимость энергии связи экситона от концентрации изотопов

Принципиально важным с точки зрения развития теории представляется вопрос о влиянии неупорядочения кристаллической решетки на энергию связи E_b экситона Ванье–Мотта [149]. Теоретически этот вопрос рассмотрен в [31, 33], где было исследовано влияние на E_b эффекта слабого разупорядочения (энергия разупорядочения сравнима с величиной E_b [31]). В [31] энергия связи вычислена в приближении когерентного потенциала путем решения уравнения Бете–Солпитера применительно к задаче экситона Ванье–Мотта в неупорядоченной среде. Один из главных результатов работы [31] — это нелинейная зависимость E_b от концентрации. И, как следствие этого, уменьшение энергии связи E_b в области средних концентраций по сравнению с ее значением в модели виртуального кристалла. Уменьшение энергии связи экситона вызвано сокращением энергии E_g благодаря флуктуационному размытию краев валентной и зоны проводимости. Этот вывод находится в качественном (но не в количественном — расхождение один порядок, см. также [31]) согласии с экспериментальными результатами для смешанного кристалла $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ для $x = 0,37$, где в спектрах отражения наблюдалось два экситонных максимума (см. также рис. 8), по которым определялась величина E_b (см. [31, 136] и ссылки к ним). Добавим, что стержневым моментом модели [31] является короткодействующий характер кулоновского потенциала (см. подробнее [75]).

Используя данные табл. 4 и другие опубликованные данные [5, 124, 133], на рис. 20 показаны значения энергии связи E_b как функция концентрации изотопов x . Значения энергии связи E_b определялись по водородоподобной формуле (см. ниже) с использованием значений энергии экситонных уровней 1s и 2s состояний, найденных по спектрам отражения (см. рис. 6). Для теоретического описания зависимости энергии связи экситонов Ванье–Мотта от концентрации x использовался полином, выведенный в [31]:

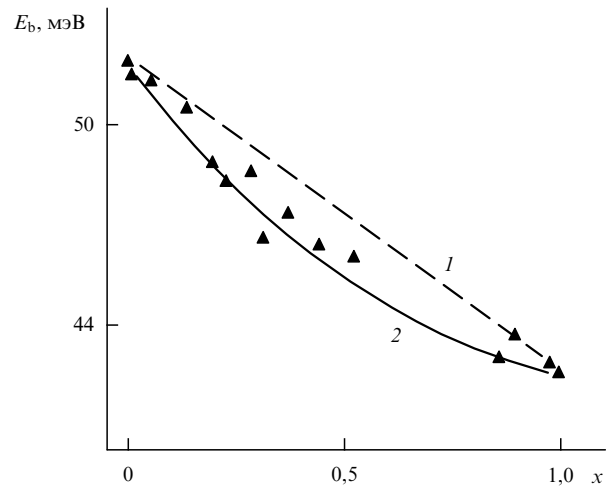


Рис. 20. Концентрационная зависимость энергии связи экситона Ванье–Мотта: 1 — приближение модели виртуального кристалла, 2 — теоретический расчет по формуле (30), ▲ — данные эксперимента.

$$E_b = E_b^{\text{cryst}} - E_{\text{bow}} \left[\frac{1 - W}{2U_0} \right] - E_{\text{eff}}, \quad (30)$$

$$E_{\text{eff}} = x(1 - x) \frac{\delta_c \delta_v}{W}, \quad (31)$$

$$E_b^{\text{cryst}} = U_0 + \frac{W}{2U_0} - W_0. \quad (32)$$

В формулах (30)–(32) $W = W_c + W_v$, где W_c и W_v — ширины зоны проводимости и валентной зоны, равные 21 эВ [88] и 6 эВ [89], соответственно. Здесь E_{bow} — параметр кривизны, найденный из зависимости $E_g \propto f(x)$, а δ_c и δ_v — величины флуктуационного уширения краев валентной зоны и зоны проводимости, равные $\delta_c = 0,103$ эВ и $\delta_v = -0,331$ эВ. Как видно из рис. 20, приведенные значения параметров позволяют достаточно хорошо описать нелинейный характер концентрационной зависимости энергии связи экситона Ванье–Мотта в неупорядоченной среде. Это согласие теории с экспериментом еще раз подчеркивает внутреннюю согласованность модели, предложенной в [31], поскольку при изотопическом замещении изменяется короткодействующая часть потенциала взаимодействия.

Таким образом, нелинейный характер концентрационной зависимости энергии связи экситона Ванье–Мотта обусловлен изотопическим разупорядочением кристаллической решетки.

6.4. Влияние неупорядочения на полуширину линий люминесценции свободных экситонов

При возбуждении фотонами света в области фундаментального поглощения смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ при низкой температуре наблюдается, как и в чистых кристаллах LiH и LiD, линейчатая люминесценция (рис. 21). Как и ранее [59], спектр люминесценции кристаллов, сколотых в жидком гелии, состоит из относительно узкой бесфононной линии и более широких ЛО-повторений ее. Для удобства и без потери общности на рис. 21 приведены линии только двух ЛО-повторений. Обычно в спектре люминесценции (возбуждения) наблюдается до пяти ЛО-повторений, что подробно описано

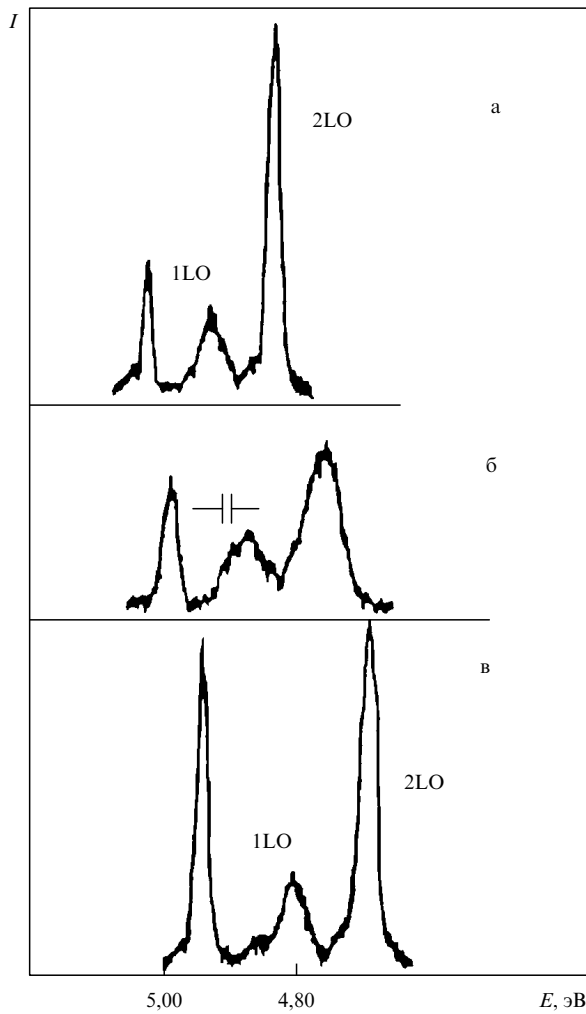


Рис. 21. Спектры излучения свободных экситонов при фотовозбуждении кристаллов LiD (а), $\text{LiH}_{0.45}\text{D}_{0.55}$ (б) и LiH (в) при 4,2 К, сколотые в жидком гелии. Указано разрешение спектрального прибора.

[159]. Первый же взгляд на рис. 21 говорит об идентичности структуры всех трех спектров. Отличие состоит в

различном интервале между наблюдаемыми линиями, а также в различном значении энергии начала спектра люминесценции и полуширин линий. Первое диктуется непрерывным и плавным уменьшением энергии LO-фонона при переходе от LiH к LiD. Это обусловлено одномодовым характером LO-фононов в смешанных кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ при больших концентрациях изотопов ($0,4 < x < 1,0$ [195]). Такое заключение получено в [195] по спектрам РКРС. Второе — вызвано фонной (преимущественно взаимодействием с LO-фононами [124]) перенормировкой энергии межзонных переходов E_g . Характер изменения E_g также плавный и непрерывный, однако нелинейный (см. рис. 18). Трудно не заметить уширение линий излучения экситонов в смешанных кристаллах при сравнении с чистыми. Особенно это заметно на линиях LO-повторений — эффект уже ранее описанный для смешанных кристаллов группы A_2B_6 в [204]. В нашем случае для отдельных кристаллов уширение линий достигает трех-четырех значений ширины линий в бинарных соединениях (см. ниже).

Более подробное количественное исследование формы линий повторений осуществлено на примере линии 2LO-повторения. Результаты этого исследования представлены на рис. 22. Здесь кривая I есть максвелловское распределение экситонов по кинетической энергии [16]: $I = WE_{\text{кин}}^{1/2} \exp(-E_{\text{кин}}/kT) dE_{\text{кин}}$, где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия экситонов (см. (26)). Кривая 2 есть результат свертки кривых Лоренца и Гаусса вида (см., например, [205])

$$I_T(E) = \int_{-\infty}^{\infty} I_F(E') \exp\left[-4 \ln 2 \frac{E' - E}{\delta^2}\right] dE', \quad (33)$$

где $I_F(E')$ — максвелловское распределение экситонов, δ — гауссово уширение линии излучения из-за разупорядочения анионов (изотопов) в кристаллической решетке (см. также [206]).

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными ясно указывает (см. рис. 22) на лучшее согласие с кривой I . Существенно, что, как и раньше [55], для удовлетворения результатами эксперимента необходимо допустить, что температура экситонов превосхо-

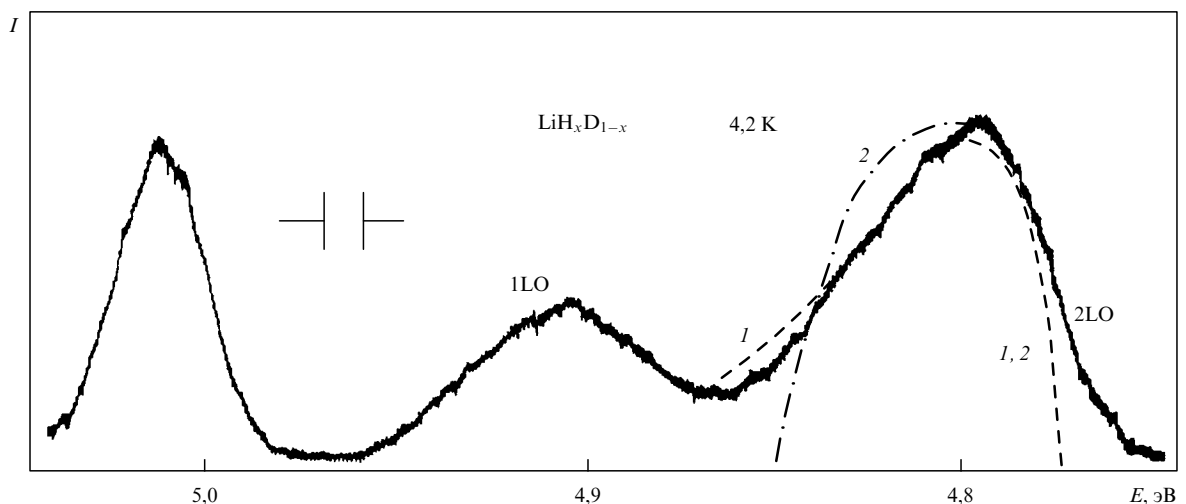


Рис. 22. Спектр фотолуминесценции кристалла $\text{LiH}_{0.21}\text{D}_{0.79}$ при 4,2 К, сколотого в жидком гелии: I — расчет максвелловского распределения в приближении виртуального кристалла, 2 — свертка лоренциана и гауссиана.

дит в 100 раз температуру кристаллической решетки³. Такое большое уширение вряд ли можно объяснить только ангармонизмом третьего порядка, учитывая близость значений ширин ветвей оптических фононов в LiH и LiD [207]. Отсюда следует разумное предположение, что часть наблюдаемого в эксперименте уширения линий излучения несомненно вызвана разупорядочением при изотопическом замещении в анионной подрешетке. Дополнительным аргументом в пользу высказанного предположения могут служить результаты эксперимента по измерению зависимости полуширины линии 2LO-повторения от концентрации x , представленные на рис. 23. Здесь также прямая 1 представляет зависимость полуширины линии 2LO-повторения в приближении модели виртуального кристалла, т.е. $\sigma = x\sigma_1 + (1-x)\sigma_2$, где σ_1 и σ_2 — полуширины линий 2LO-повторения чистых LiH и LiD кристаллов. Хотя, как уже выше было замечено, изменение постоянной решетки кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ с изменением x прямо описывается моделью виртуального кристалла, тем не менее, как видно из рис. 23, только линейного приближения явно недостаточно для описания экспериментальной зависимости $\sigma_{2\text{LO}} \propto f(x)$. Гораздо ближе к результатам эксперимента находится кривая 2 — результат расчета в модели [208]. В рамках этой модели зависимость $\sigma_{2\text{LO}}$ от x находится по теории возмущения в приближении виртуального кристалла. При этом возмущением служат флуктуации кристаллического потенциала, которые в [208] учитывались по методу оптимальной флуктуации Лифшица [25]:

$$\sigma = 2 \left[\frac{x(1-x)1, 4r_c^3}{r_{\text{ex}}^3} \right]^{1/2} \Delta, \quad (34)$$

$$r_{\text{ex}} = xr_1 + (1-x)r_2, \quad \Delta = \frac{dE_g}{dx}, \quad (35)$$

где r_c — размер кластера (флуктуации) (в расчетах значение r_c принималось равным постоянной решетки

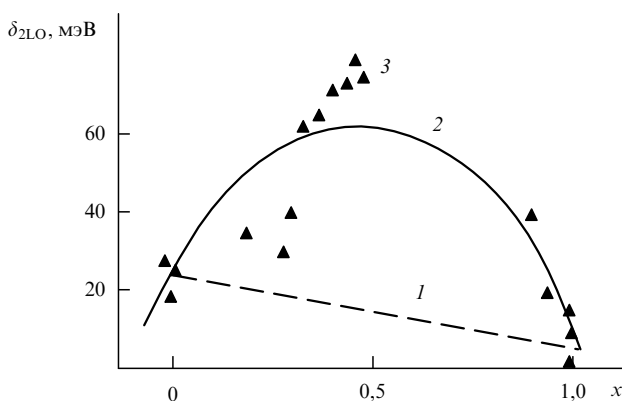


Рис. 23. Концентрационная зависимость полуширины линии люминесценции 2LO-повторения кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$, сколотых в жидком гелии: 1 — приближение виртуального кристалла, 2 — расчет по формуле (34), 3 — данные эксперимента [133].

³ Наличие кинетической энергии у разогретых экситонов в смешанных кристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ недавно было зафиксировано в [204]. Попутно следует отметить, что если в [204] вывод о наличии квазиимпульса у свободных экситонов справедлив для малых концентраций, то в случае $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ это заключение верно для любой концентрации изотопов.

смешанного кристалла $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ [60]), r_{ex} — радиус экситона в смешанном кристалле, который определяется по формуле (35), а r_1 и r_2 — радиусы экситона в бинарных соединениях. Найденные значения r_{ex} по водородоподобной формуле коррелируют с этими значениями (см. разделы 2.2, 4.1). Рассчитанная по формуле (34) зависимость полуширины линии излучения свободных экситонов в смешанном кристалле от состава его решетки также показана на рис. 23. Там же эллипсами представлены данные эксперимента, выведенные из спектров собственной люминесценции смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$. В целом, при сравнении результатов расчета и эксперимента можно отметить их неплохое согласие. Суть этого согласия заключается, во-первых, в нелинейной зависимости $\sigma_{2\text{LO}} \propto f(x)$. В то же время видно, что значения максимумов σ , найденные в теории и эксперименте, не совпадают. В последнем случае максимальное уширение линии 2LO повторения в кристалле $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ наблюдается при $x \cong 40\%$. Это качественно согласуется, с другой стороны, с результатами работы [209], в которой асимметрия функции $\sigma_{2\text{LO}} \propto f(x)$ связывается с различием величин r_1 и r_2 . Общим в приведенных результатах является также максимальное значение величины уширения: и в расчетах, и в эксперименте значение этого коэффициента лежит в пределах 3–4. Несмотря на неплохое совпадение результатов расчета и эксперимента следует оговориться, что количественного согласия результатов эксперимента с моделью работы [208] достичь не удастся. Тем не менее подчеркнем, что представленные здесь результаты количественного исследования зависимости формы и полуширины линии излучения свободных экситонов в смешанных кристаллах, особенно в области больших концентраций, насколько нам известно, являются первыми. Несомненно нужны дополнительные исследования, чтобы получить окончательный вид зависимости $\sigma \propto f(x)$, где также необходим учет концентрационной зависимости ангармонизма [210, 211]. Однако уже эти первые результаты, полученные на ограниченном числе смешанных кристаллов, обладают значительной общностью. Действительно, наличие кинетической энергии у экситонов в смешанных кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ (а следовательно, и квазиимпульса k) является еще одной и независимой демонстрацией мелких флуктуаций потенциала для локализации свободных экситонов. Расхождение между результатами эксперимента по уширению линий излучения свободных экситонов и линейным приближением модели виртуального кристалла прямо указывает на необходимость учета разупорядочения кристаллической решетки даже в изотопически смешанных кристаллах [133]. Уместно добавить, что при изотопическом замещении в алмазе [127], ZnO [125] и Ge [126, 212–214] наблюдался также сдвиг спектра люминесценции свободных экситонов. Более того, изотопическое замещение в Ge приводит не только к сдвигу спектра люминесценции, но и к нелинейной концентрационной зависимости полуширины линии излучения, что, как и в случае гидрида лития, связывалось с изотопической неупорядоченностью кристаллической решетки (см. также [212]).

7. Заключение

Общность широкого класса явлений, вызванных изотопическим эффектом на экситонах большого радиуса

кристаллов с различной структурой и типом химической связи (C, LiH, ZnO, CdS, Cu₂O, Si, Ge), позволяет говорить о становлении нового направления — спектроскопии экситонов Ванье–Мотта в кристаллах с различным изотопическим составом. Широкий аспект прикладных задач этого направления является сильным и независимым стимулом для его развития. Большое число стабильных (либо долгоживущих) изотопов, а также хорошо разработанная сепарация их способствует становлению изотопической инженерии, что требует глубокого понимания фундаментальных основ физики явлений, протекающих в таких соединениях.

Экспериментальные результаты настоящего обзора показывают, что изотопическое замещение легкого изотопа тяжелым приводит к увеличению межзонных переходов с нелинейной зависимостью от концентрации изотопов, хотя для большинства изотопических смешанных кристаллов (за исключением алмаза) постоянная решетки подчиняется закону Вегарда. Сравнительное изучение температурного и изотопического сдвига края фундаментального поглощения большого числа разных кристаллов позволяет заключить, что главный, но не единственный вклад в этот сдвиг вносят нулевые колебания, хотя величина их достигает значительного значения, сравнимого с энергией продольного оптического фонона. Замещение легкого изотопа тяжелым приводит к нелинейному возрастанию энергии связи экситона Ванье–Мотта, а также к увеличению энергии продольно-поперечного расщепления Δ_{LT} — эффектам, встречающим наибольшие трудности при их теоретическом описании. Теоретическое описание экспериментальной зависимости энергии связи экситона от массы ядра требует равноценного учета обмена LO-фононами электрона и дырки в экситоне с отдельным взаимодействием носителей с LO-фононами. Кроме изотопического сдвига, все линии экситонных спектров отражения и люминесценции (РКРС) проявляют дополнительное уширение. Показано, что нелинейный характер зависимости $E_g \propto f(x)$ и полуширины длинноволнового экситонного пика в спектре отражения $\Delta E^R \propto f(x)$ вызван, в первую очередь, изотопическим неупорядочением кристаллической решетки смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$. Нелинейный характер зависимости энергии связи экситона Ванье–Мотта от концентрации x $E_b \propto f(x)$ обусловлен флуктуационным уширением краев зоны проводимости и валентной зоны. Сравнение зависимости $E_b \propto f(x)$, полученной в эксперименте на кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ с расчетом в модели экситона большого радиуса, находящегося в неупорядоченной среде, показывает достаточно хорошее согласие; отсюда следует, что флуктуационное уширение краев зон вызвано изотопическим неупорядочением кристаллической решетки.

Идентичная структура спектров собственной люминесценции кристаллов бинарных соединений и смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$, состоящая из узкой бесфононной линии и ее более широких LO-повторений, и характерная температурная зависимость интенсивности этих линий однозначно связаны с излучением свободных экситонов. Свободные экситоны могут обладать кинетической энергией, превосходящей десять значений их энергии связи. Наблюдаемое в эксперименте значительное уширение линий LO-повторений в смешанных кристаллах также обусловлено изотопическим неупорядочением кристаллической решетки. Дальнейшим подтверж-

дением сказанного служит нелинейный характер зависимости полуширины 2LO-повторения в спектре излучения свободных экситонов от концентрации изотопов x . Наблюдаемая зависимость качественно согласуется с теорией линии излучения экситонов в неупорядоченной среде. Предполагается также, что ангармонизм третьего порядка нелинейно зависит от концентрации изотопов. Подчеркивается общность явлений, связанных с изотопическим и эффектом неупорядочения, наблюдаемых в кристаллах алмаза, гидрида лития, а также кремния и германия.

Благодарности. Искренне благодарю всех своих учеников, аспирантов и соавторов, с кем вместе изучал изотопические эффекты в твердом теле. Особой благодарности заслуживают Ф.Ф. Гаврилов и Г.И. Пилипенко за многолетнее творческое содружество. Искренне благодарю В. Герегу и Е. Барышеву за техническую помощь.

Список литературы

1. Гинзбург В Л *УФН* **118** 315 (1976)
2. Weirs T, Mitchell A C, Nellis W J *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860 (1996)
3. Плеханов В Г *Опт. и спектроскоп.* **69** 882 (1990)
4. Plekhanov V G, in *Proc. Int. Conf. Lasers'80* (McLean, VA, USA: STS Press, 1981) p. 94
5. Плеханов В Г *Опт. и спектроскоп.* **79** 778 (1995)
6. Haller E E J. *Appl. Phys.* **77** 2857 (1995)
7. Berezin A A, Ibrahim A M *Mater. Chem. and Physics* **19** (2) 407 (1988); Berezin A A *J. Phys. Chem. Solids* **50** 5 (1989)
8. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 17 (1931); 1276 (1931)
9. Peierls R E *Ann. Phys.* **31** 905 (1932)
10. Slater J C, Shockley W H *Phys. Rev.* **50** 705 (1936)
11. Wannier G H *Phys. Rev.* **52** 191 (1937)
12. Mott M F *Proc. Soc. London A* **167** 384 (1938)
13. Давыдов А С *Теория молекулярных экситонов* (М.: Наука, 1968)
14. Нокс Р *Теория экситонов* (М.: Мир, 1966)
15. Агранович В М, Гинзбург В Л *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М.: Наука, 1979)
16. Гросс Е Ф *Избранные труды* (Л.: Наука, 1976)
17. Agekyan V I *Phys. Status Solidi A* **43** 11 (1977)
18. Пермогоров С А, в сб. *Физика соединений А₂В₆* (М.: Наука, 1986)
19. Кардона М *Модуляционная спектроскопия* (М.: Мир, 1972)
20. Пекар С И *Кристаллооптика и добавочные волны* (Киев: Наукова думка, 1982)
21. Haken H *Quantum Field Theory of Solids* (Amsterdam: North-Holland, 1976)
22. Пекар С И *Исследования по электронной теории кристаллов* (М.-Л., 1951)
23. Плеханов В Г и др. *ФТТ* **18** 2438 (1976)
24. Клочихин А А, Плеханов В Г *ФТТ* **22** 585 (1980)
25. Лифшиц И М, Гредескул С А, Пастур Л А *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М.: Наука, 1982)
26. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
27. Мотт Н, Дэвис Э *Электронные процессы в некристаллических веществах* Т. 1–2 (М.: Мир, 1982)
28. Elliott R J, Krumhansl J, Leath P *Rev. Mod. Phys.* **46** 465 (1974)
29. Thorpe M F (Ed.) *Excitations in Disordered Systems* (New York, London: Plenum Press, 1981)
30. Elliott R J, Ipatova I P (Eds) *Optical Properties of Mixed Crystals* (Amsterdam: North-Holland, 1988)
31. Kanehisa V A, Elliott R J *Phys. Rev. B* **35** 2228 (1987)
32. Tanguy Ch *Phys. Rev. Lett.* **75** 4090 (1995)
33. Schwabe Ch, Elliott R J *Phys. Rev. B* **53** 5318 (1996)
34. Kapustinsky A F, Shamovsky L M, Baushkona K S *Acta Physicochimica* (USSR) **7** 799 (1937)
35. Bach F, Bonhoeffer K F Z. *Phys. Chem. B* **23** (3–4) 256 (1933)
36. Rauch W Z. *Phys.* **111** (9–10) 650 (1938–1939)
37. Pretzel F E et al. *J. Phys. Chem. Solids* **16** 10 (1960)
38. Гаврилов Ф Ф *Опт. и спектроскоп.* **7** 371 (1959)

39. Гаврилов Ф Ф и др. *ФТТ* **13** 3107 (1971)
40. Гаврилов Ф Ф, Калдер А А, Чолах С О *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **38** 1309 (1974)
41. Лушчик Ч Б и др. *Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидроксида лития* (М.: Наука, 1985)
42. Holcombe С E, Powell G L *J. Nucl. Materials* **47** 121 (1973)
43. Harbach F, Fischer F *J. Phys. Chem. Solids* **36** 601 (1975)
44. Uchida K et al. *Phys. Status Solidi A* **58** 557 (1980)
45. Пустоваров В А, Бетенекова Т А, Завьялов Н А *Труды по использованию СИ-84* (Новосибирск, 1984) с. 289
46. Piliipenko G I, Oprarin D V, Gavrilov F F *Solid State Commun.* **57** 869 (1986)
47. Barker J M, Jenkins A A, Ward R C *J. Phys. C* **3** 8467 (1991)
48. Грабовский В Я, Дзенис Я Я, Савельев В Л, в сб. *Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по физике вакуумного ультрафиолета Ч. I* (Иркутск, 1989) с. 59
49. Бетенекова Т А *Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук* (Свердловск: УПИ, 1977)
50. Kink R A et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **261** 138 (1987)
51. Божий Г Б *Кристаллохимия* (М.: Наука, 1971)
52. Calder R S et al. *J. Phys. Chem. Solids* **23** 621 (1962)
53. Паулинг Л *Природа химической связи* (М.-Л.: Госхимиздат, 1947)
54. Tyutyunik O I et al. *J. Cryst. Growth* **68** 741 (1984)
55. Plekhanov V G, Emel'janenko A V, Grinfelds A U *Phys. Lett. A* **101** (5, 6) 219 (1984)
56. Plekhanov V G, in *Proc. Int. Conf. Advances Solid State Lasers, Salt Lake City, UT, 1990* (USA: SOQUE, 1990)
57. Plekhanov V G, Altukhov V I *J. Raman Spectr.* **16** 358 (1985)
58. Плеханов В Г *ФТТ* **35** 3035 (1993)
59. Plekhanov V G, Altukhov V I, in *Proc. Int. Conf. Lasers '82 VA, USA* (STS Press, McLean, 1983) p. 292
60. Zimmerman W B *Phys. Rev. B* **5** 4704 (1972)
61. Smith D K, Leider H R *J. Appl. Crystallogr.* **1** 246 (1968)
62. Anderson J L et al. *J. Phys. Chem. Solids* **31** 613 (1970)
63. Борн М, Хуан Кунь *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИИЛ, 1958)
64. Блистанов А А и др. *Акустические кристаллы: справочник, под ред. М Т Шаскольской* (М.: Наука, 1982)
65. Уббелоде А Р *Расплавленное состояние веществ* (М.: Металлургия, 1982)
66. Aven M, Prener J, Segall B, Marple D T F (Eds), in *Phys. and Chem. of 2-6 Compounds* (North-Holland, Amsterdam, 1967) Chapters 1, 7
67. Kunz A B, Mickish D J *Phys. Rev. B* **11** 1700 (1975)
68. Baroni S, Pastori Parravicini G, Pezzica G *Phys. Rev. B* **32** 4077 (1985)
69. Плеханов В Г, Алтухов В И *ФТТ* **23** 774 (1981)
70. Elliott R J *Phys. Rev.* **108** 1384 (1957)
71. Плеханов В Г, О'Коннель-Бронин А А *Письма в ЖЭТФ* **27** 413 (1978)
72. Segall B, Mahan G D *Phys. Rev.* **171** 935 (1968)
73. Rashba E I, Sturge M (Eds) *Excitons* (Amsterdam: North-Holland, 1982)
74. Fedoseev V G *Phys. Status Solidi B* **59** 715 (1973)
75. Plekhanov V G *Phys. Rev. B* **54** 3869 (1996)
76. Thomas D G, Hopfield J J *Phys. Rev.* **116** 573 (1959)
77. Poole R T et al. *Phys. Rev. B* **11** 5179 (1975)
78. Харрисон У *Теория твердого тела* (М.: Мир, 1972)
79. Мотт Н Ф, Герни Р В *Электронные процессы в ионных кристаллах* (М.: ИИЛ, 1950)
80. Слэтер Дж *Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел* (М.: Мир, 1978)
81. Fowler W B *Phys. Rev.* **151** 657 (1966)
82. Ewing D H, Seitz F *Phys. Rev.* **50** 760 (1936)
83. Perrot F *Phys. Status Solidi B* **77** 517 (1976)
84. Завт Г С и др. *ФТТ* **18** 2724 (1976)
85. Куликов Н И *ФТТ* **20** 2027 (1978)
86. Grosso G, Parravicini G P *Phys. Rev. B* **20** 2366 (1979)
87. Эварестов Р А, Котомин Е А, Ермошкин А Н *Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах* (Рига: Зинатне, 1983)
88. Name J, Kawakami N *Phys. Lett. A* **126** (5-6) 348 (1988); *Phys. Rev. B* **39** 3351 (1989-1)
89. Бетенекова Т А, Челох С О, Шабанова И Н *ФТТ* **20** 2470 (1978)
90. Ichikawa K, Suzuki N, Tsutsumi K *J. Phys. Soc. Japan* **50** 3650 (1987)
91. Pantelides S T *Phys. Rev. B* **11** 5082 (1975)
92. Завт Г С и др. *ФТТ* **29** 588 (1987)
93. Максимов Е Г, Панкратов О А *УФН* **116** 385 (1975)
94. Behringer R E *Phys. Rev.* **113** 787 (1959)
95. Трубицин В П, Улинич Ф Р *Изв. АН СССР. Сер. геофиз.* (6) 949 (1963)
96. Vaisnys J R, Zmuidzinis J S *Appl. Phys. Lett.* **32** 152 (1978)
97. Kondo Y, Asaumi K *J. Phys. Soc. Japan* **57** 367 (1988)
98. Ghandehari K et al. *Solid State Commun.* **95** 385 (1995)
99. Ансельм А И, Фирсов Ю А *ЖЭТФ* **30** 719 (1956)
100. Thomas D G (Ed.) "II-VI semiconducting compounds" 1967, Int. Conf. (New York: Benjamin, 1967)
101. Фирсов Ю А (Ред.) *Полярны* (М.: Наука, 1975)
102. Permogorov S, in *Excitons* Chapter 3
103. Toyozawa Y *Progress Theor. Phys. (Kyoto)* **20** 53 (1958)
104. Fröhlich H *Adv. Phys.* **3** 325 (1954)
105. Клочихин А А *ФТТ* **22** 1690 (1980)
106. Буляница Д С *ФТТ* **4** 1273 (1970)
107. Плеханов В Г *Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук* (Тарту: ИФ АН ЭССР, 1981)
108. Fan C Y *Phys. Rev.* **82** 300 (1951)
109. Фэн Г *Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах* (М.: Мир, 1969)
110. Heine V, Van Vechten J A *Phys. Rev. B* **13** 1622 (1976)
111. Cohen M L, Chadi D J *Semiconductor Handbook* Vol. 2 (Ed. M Balkanski) (Amsterdam: North-Holland, 1980) Chapter 4b
112. Logothetidis S et al. *Phys. Rev. B* **34** 2458 (1985)
113. Logothetidis S, Cardona M, Carriga M *Phys. Rev. B* **43** 11950 (1991-1)
114. Gopalan Sudha, Lautenschlager P, Cardona M *Phys. Rev. B* **35** 5577 (1987-1); Cardona M, Gopalan Sudha, in *Progress on Electron Properties of Solids* (Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1989) p. 57
115. Varshni Y P *Physica* **34** 149 (1967)
116. Manoogian A *Canad. J. Phys.* **60** 1490 (1992)
117. Quintero M, Gonzales J, Wooly J C *J. Appl. Phys.* **70** 1451 (1991)
118. Плеханов В Г *Отт. и спектр.* **75** 51 (1993)
119. Бир Г Л, Пикус Г Е *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М.: Наука, 1972)
120. Guinan M W, Cline C F *J. Nonmetals* **1** 11 (1972)
121. Wolford D J *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond* Vol. 2 (Singapore, 1987) p. 1115
122. Мосс Т, Баррел Г, Эллис Б *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М.: Мир, 1976)
123. Панков Ж *Оптические процессы в полупроводниках* (М.: Мир, 1976)
124. Plekhanov V G *Proc. 20th Int. Conf. Phys. Semicond.* (Thessaloniki, Greece, 1990) (Ed. E M Anastassakis, J D Joannopoulos) (Singapore: World Science, 1990) p. 1955; *Solid State Commun.* **76** 51 (1990)
125. Крейнгольд Ф И *ФТТ* **20** 3138 (1978)
126. Агекян В Ф и др. *ФТТ* **31** 101 (1989)
127. Collins A T et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 101 (1990)
128. Plekhanov V G *Phys. Rev. B* **51** 8874 (1995)
129. Лейбфрид Г *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М.: ГИФМЛ, 1962)
130. Yates B, Wostenholm G H, Bingham J L *J. Phys. C* **7** 1769 (1974)
131. Itoh T, Narita S *J. Phys. Soc. Japan* **39** 132 (1975)
132. Герцберг Г *Спектры и строение двухатомных молекул* (М.: Мир, 1949)
133. Плеханов В Г *Журн. прикл. спектр.* **49** 954 (1988); *ФТТ* **37** 1380 (1995); *ФТТ* **38** 1159 (1996)
134. Plekhanov V G *Phys. Lett. A* **203** 242 (1995)
135. Nelson R J, in *Excitons* (Eds E I Rashba, M Sturge) (Amsterdam: North-Holland, 1982) Chapter 8
136. Nelson R J, Holonyak N, Groves W *Phys. Rev. B* **13** 5415 (1996); *J. Phys. Chem. Solids* **37** 629 (1976)
137. Monemar B, Shih K K, Pettit G D *J. Appl. Phys.* **47** 2604 (1976)
138. Pearah P J, Masselink W, Klein M *Phys. Rev. B* **32** 3867 (1985)
139. Радауцан С И, Цуркан А Е, Максимова А Е *Сложные полупроводники и их физические свойства* (Киев: Штиинца, 1971) с. 12
140. Бродин М С, Витриховский Н Н, Кипень А А *Спектры экситонного отражения смешанных монокристаллов Zn_{1-x}Cd_xS* Деп. в ВИНТИ. 23.01.1982. № 2561
141. Крейнгольд Ф И, Лидер К Ф, Шабаева М Б *ФТТ* **26** 3540 (1984)
142. Bobrysheva A I, Jeru I I, Moskalenko S A *Phys. State. Solidi B* **113** 439 (1982)
143. Onodera Y, Toyozawa Y *J. Phys. Soc. Japan* **24** 341 (1968)

144. Крейнгольд Ф И, Лидер К Ф, Соловьев Л Е *Письма в ЖЭТФ* **23** 679 (1976); *ФТТ* **19** 3158 (1977); Крейнгольд Ф И *ФТТ* **27** 2839 (1985)
145. Крейнгольд Ф И *ФТТ* **28** 3164 (1986)
146. Fuchs H D et al. *Phys. Rev. B* **43** 4835 (1991)
147. Вавилов В С, Гиппиус А А, Конорова Е А *Электронные и оптические процессы в алмазе* (М.: Наука, 1985)
148. Singh J, in *Solid State Phys.* Vol. 38 (New York: Academic, 1984) p. 295
149. Plekhanov V G *Phys. Rev. B* **53** 9558 (1996-I)
150. Mahanti S D, Varma C M *Phys. Rev. B* **6** 2209 (1972)
151. Sak J *Phys. Rev. B* **6** 2226 (1972)
152. Laheld U E H, Hemmer P C *Phys. Rev. B* **49** 730 (1994-I)
153. Parks C et al. *Phys. Rev. B* **49** 14244 (1994-I)
154. Chang R K, Long M B, in *Light Scattering in Solid* Vol. 2 (Ed. M Cardona, G Guntherodt) (Berlin: Springer-Verlag, 1982) p. 179
155. Pilipenko G I et al. *Phys. Status Solidi B* **130** 173 (1985)
156. Плеханов В Г *Опт. и спектр.* **62** 1300 (1987)
157. Двиняников Б Л, Гаврилов Ф Ф, Шульгин Б В *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **29** 415 (1965)
158. Gavrilov F F, Dvinjaninov B L, Shulgin B V, in *Proc. Int. Conf. Luminesc.* (Budapest, 1996) p. 727
159. Плеханов В Г, Гаврилов Ф Ф, Пилипенко Г И Деп. в ВИНТИ 19.02.1988 № 1884-388
160. Пустоваров В А *Дипломная работа* (Тарту, 1976)
161. Завт Г С, Калдер К А, Куусманн И Л *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **40** 1914 (1976)
162. Завьялов Н А, Куусманн И Л, Либлик П Х *Письма в ЖТФ* **11** 31 (1985)
163. Плеханов В Г, Бетенекова Т А *ФТТ* **19** 3297 (1977)
164. Verble J L, Warren J L, Yarnell J L *Phys. Rev.* **168** 980 (1968)
165. Fisher V, Stolz H *Appl. Phys. Lett.* **40** 56 (1982)
166. Schultheis L, Balslev I *Phys. Rev. B* **28** 2292 (1983)
167. Dresselhaus G J. *Phys. Chem. Solids* **1** 14 (1956)
168. Гросс Е Ф, Пермогоров С П, Разбирин Б С *УФН* **103** 431 (1971)
169. Permogorov S *Phys. Status Solidi B* **68** 9 (1975)
170. Ключихин А А, Пермогоров С А, Резницкий А Н *ЖЭТФ* **71** 2230 (1976)
171. Плеханов В Г *ФТТ* **36** 3177 (1994)
172. Gross E et al. *Solid State Commun.* **10** 1071 (1972)
173. Gross E et al. *J. Phys. Chem. Solids* **31** 2595 (1970)
174. Yu P Y, in *Excitons* Vol. 14 (Ed. K Cho) (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1979) p. 211
175. Липник А А *ФТТ* **6** 1068 (1964)
176. Зиновьев Н Н, Иванов Л П, Ланг И Г *ЖЭТФ* **83** 2153 (1985)
177. Абакумов В Н, Перель В И, Ясневич И Н *ЖЭТФ* **78** 1240 (1980)
178. Benoit la Guillaume C, Bonnot A, Debever J M *Phys. Rev. Lett.* **24** 1235 (1970)
179. Koteles E S, Vassel M O, Salerno J P J. *Lumin.* **34** 63 (1985)
180. Lester S D, Kim T S, Streetman B G *J. Appl. Phys.* **63** 853 (1988)
181. Травников В В, Криволапчук В В *ЖЭТФ* **85** 2087 (1983)
182. Жилиев Ю В и др. *ФТТ* **22** 1885 (1988)
183. Нельсон Д К, Разбирин Б С *ФТТ* **30** 2791 (1988)
184. Бродин М С, Мясников Э Н, Марисова С В *Поляртоны в кристаллооптике* (Киев: Наукова думка, 1984)
185. Plekhanov V G, O'Connell-Bronin A A *Phys. Status Solidi B* **86** k123 (1978)
186. Sermage B, Voos M, Schwab C *Phys. Rev. B* **20** 3245 (1979)
187. Ахмедиев А А *ЖЭТФ* **79** 1534 (1980)
188. Страшников М И, Бессонов С А *ЖЭТФ* **74** 2206 (1978)
189. Певцов А Б, Пермогоров С А, Селькин А В *Письма в ЖЭТФ* **39** 261 (1984)
190. Pantke K-Y, Broser I *Phys. Rev. B* **48** 11752 (1993-II)
191. Певцов А Б и др. *ЖЭТФ* **89** 1155 (1985)
192. Mariette H, Marfaing Y, Camassel J, in *Proc. 18 Int. Conf. Phys. Semicond* Vol. 2 (Singapore, 1987) p. 1405
193. Toyozawa Y *Progr. Theor. Phys. Suppl.* (Kyoto) **12** 11 (1959)
194. Weisbuch C, Ulbrich R G, in *Light Scattering in Solids* Vol. 3 (Ed. M Cardona, G Guntherodt) (Berlin: Springer, 1982) p. 228
195. Плеханов В Г *Опт. и спектр.* **76** 65 (1994)
196. Лифшиц И М *Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем* (М.: Наука, 1987)
197. Ipatova I P, in *Optical Properties of Mixed Crystals* Chapter 1
198. Belitz D, Kirkpatrick T R *Rev. Mod. Phys.* **66** 261 (1994)
199. Efros A L, Raikh N E, in *Optical Properties of Mixed Crystals* Chapter 3
200. Van Vechten J A, Bergstresser T K *Phys. Rev. B* **1** 3351 (1970)
201. Hill R, Richardson D J. *Phys. C* **6** L115 (1973)
202. Etchegoin P et al. *Phys. Rev. B* **48** 12661 (1993-I)
203. Ablyazov N N et al. *Phys. Status Solidi B* **135** 217 (1986)
204. Gourdon C et al. *J. Lumin.* **39** 269 (1988); **39** 202 (1992)
205. Bodart J R, Feldman B J *Solid State Commun.* **54** 581 (1985)
206. Плеханов В Г, Емельяненко А В *ФТТ* **34** 1705 (1992); Емельяненко А В Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук (Хабаровск: ХИИЖТ, 1995)
207. Plekhanov V G *Phys. Lett. A* **148** 281 (1990)
208. Singh J, Bajaj K K *Appl. Phys. Lett.* **44** 1075 (1984)
209. Neu G, Mbaye A A, Triboulet R, in *Proc. 17th Int. Conf. Phys. Semicond.* (Berlin-Tokyo: Springer, 1984) p. 1029; *Solid State Commun* **50** 459 (1984)
210. Maradudin A A, Califano S *Phys. Rev. B* **48** 12628 (1993)
211. Плеханов В Г *ФТТ* **35** 879 (1993); **37** 289 (1995)
212. Davides G et al. *Semicond. Sci. Technol.* **8** 127 (1993)
213. Etchegoin P et al. *Solid State Commun.* **83** 843 (1992); Cardona M et al. *J. Non-Cryst. Solids* **141** (1-3) 257 (1992)
214. Davies G et al. *Semicond. Sci. Technol.* **7** 1271 (1992)

Isotopic and disorder effects in large exciton spectroscopy

V.G. Plekhanov

*Institute for Computer Engineering and Science
ul. Erika 7a, EE0004 Tallinn, Estonia
Tel. (7-0142) 49-76 67, 47-33 38*

Most of the physical properties of a solid depend to a greater or lesser degree on its isotopic composition. A systematic analysis is for the first time presented of isotopic and disorder effects observed in crystals of various isotopic composition via low temperature large exciton spectroscopy. Substituting a light isotope with a heavy one increases the interband transition energy and the binding energy of the Wannier – Mott exciton as well as the magnitude of the longitudinal-transverse splitting. The nonlinear variation of these quantities with the isotope concentration is due to the isotopic disordering of the crystal lattice and is consistent with the concentration dependence of line halfwidths in exciton reflection and luminescence spectra. The common nature of the isotopic and disorder effects in the crystals of C, LiH, CdS, Cu₂O, and Si and Ge is emphasized.

PACS numbers: **71.35. + z, 71.36. + c**

Bibliography — 214 references

Received 17 June 1996