

1 Экситоны

Связанное состояние электронно-дырочной пары представляет собой определённый тип возбуждённого состояния кристалла и в целом может рассматриваться как некоторая квазичастица, называемая *экситоном*. Такую систему можно представить как возбуждённое состояние одного из атомов (молекул), составляющих кристалл, которое, переходя от атома к атому, может распространяться как волна возбуждения кристалла. Впервые представление об экситонах было введено Яковом Френкелем в 1931 году для объяснения оптических свойств непроводящих кристаллов. В кристаллах с малой диэлектрической проницаемостью такое возбуждение сильно локализовано и имеет характерный масштаб порядка межатомного расстояния. Такие (локализованные в пределах одного атома или молекулы) экситоны принято называть *экситонами Френкеля*. В полупроводниках $\epsilon \gg 1$, а приведённая эффективная масса электрона и дырки $\mu \ll m_e$, характерный пространственный масштаб такого экситона, называемого *экситоном Ваннье* (*Ваннье-Мотта*) много больше межатомного расстояния (оценка - см. п.2).

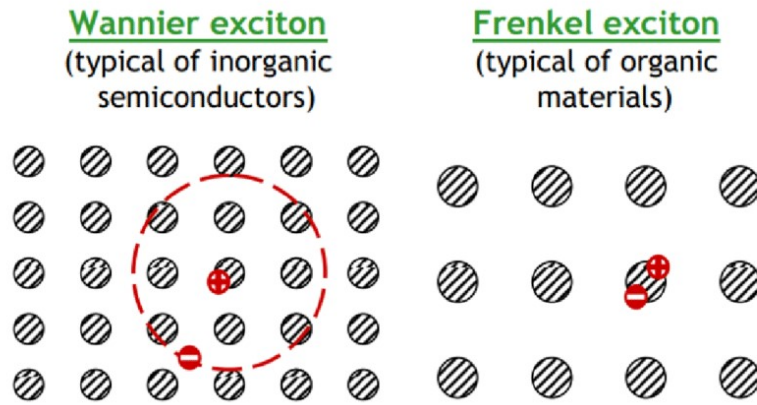


Рис. 1: Экситон Ванье и экситон Френкеля

2 Экситоны Ваннье

Поскольку электрон и дырка обладают разными по знаку электрическими зарядами, находящимися в материальной среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 10$, они взаимодействуют друг с другом как точечные заряды (в экситоне Ваннье характерный размер экситона много больше постоянной решётки), и энергия этого взаимодействия определяется законом Кулона

$$U(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (1)$$

где r – расстояние между электроном и дыркой. В результате кулоновского притяжения могут возникать связанные состояния электронно-дырочной пары (ЭДП) – *экситоны Ваннье*. По аналогии с задачей об атоме водорода, энергию экситона можно записать как

$$E_n = -\frac{Ry^*}{n^2}, \quad (2)$$

где $n = 1, 2, \dots$, эффективный Ридберг

$$Ry^* = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad (3)$$

здесь приведённая масса ЭДП

$$\mu = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}, \quad (4)$$

где m_n и m_p – эффективные массы электрона и дырки соответственно. Энергетический спектр экситона представляет собой совокупность дискретных уровней, образующих водородоподобную серию.

Центр масс ЭДП в связанном состоянии движется свободно с некоторым квазиимпульсом $\hbar K$ и характеризуется трансляционной эффективной массой $M = m_n + m_p$. Полная энергия экситона с учётом (3):

$$W_{exc} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{Ry^*}{n^2} \quad (5)$$

Оценим характерный пространственный масштаб экситона Ваннье при $n = 1$ как характерный боровский радиус:

$$a_{exc} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} \sim 10^{-6} \text{ cm} \quad (6)$$

Получаем, что $a_{exc} \gg a \sim 10^{-8} \text{ cm}$.

Наличие таких возбуждённых состояний, как экситоны Ваннье, приводит к тому, что в оптических спектрах излучения и поглощения полупроводников должны наблюдаться достаточно резкие пики при частотах, меньших E_g/\hbar . В частности, должна проявляться водородоподобная серия пиков при частотах

$$\omega_n = \frac{1}{\hbar} (E_g - \frac{Ry^*}{n^2}), \quad (7)$$

при $n \rightarrow \infty$ сходящаяся к $\omega_\infty = E_g/\hbar$. Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости.

3 Экситонное поглощение

При поглощении света полупроводником возможно такое возбуждение электрона валентной зоны, при котором он не переходит в зону проводимости, а образует с дыркой связанную квазичастицу - *экситон*, обладающую нулевым спином, поскольку электрон и дырка имеют антипараллельные спины.

В полупроводниках с прямыми переходами ($k = 0$) экситону ($n = 1$) соответствует очень узкий пик на краю поглощения, который уширяется с повышением температуры (см. рис.2)

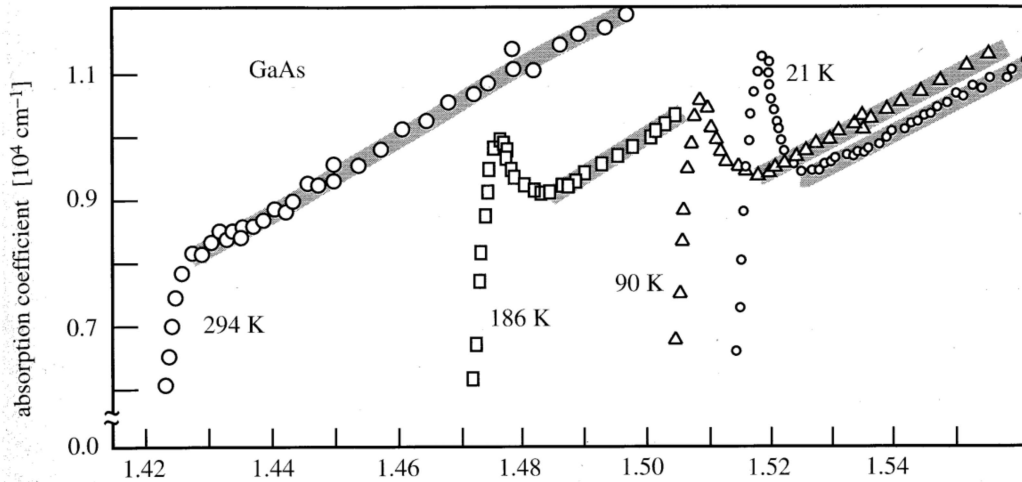


Рис. 2: Экситонное поглощение в арсениде галлия

В полупроводниках с непрямыми переходами также возможно образование экситонов. В этом случае длинноволновый край спектра поглощения ($n = 1$) определяется из условия для переходов с поглощением фонона

$$\hbar\omega = E_g - E_p - E_{exc} \quad (8)$$

и с испусканием фонона

$$\hbar\omega = E_g + E_p - E_{exc} \quad (9)$$

В полупроводниках с непрямыми переходами образование экситона сопровождается возникновением ступеньки на краю собственного поглощения. При этом возможны переходы с участием нескольких фононов, испускание и поглощение которых возможно в нескольких комбинациях, поэтому на краю поглощения будет наблюдаться много ступенек.

4 Селенид галлия

Селенид галлия (GaSe) - халькогенид, имеет гексагональную слоистую структуру, один тетраслой (объединение двух слоёв атомов селена и двух слоёв атомов галлия) имеет толщину 0,8 нм. Тетраслои связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами, внутри тетраслоёв связи ковалентные. Из-за малой энергии связи ван-дер-ваальсовых сил кристаллы селенида галлия можно расщеплять на тонкие слои. Селенид галлия является полупроводником, табличная ширина запрещённой зоны $E_g = 2.1 \text{ eV}$

Параметры селенида галлия, используемые при исследовании экситонного поглощения:

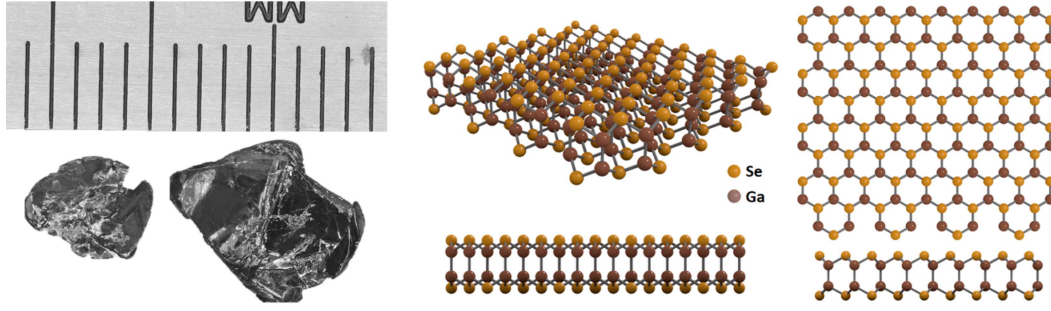


Рис. 3: Кристаллы селенида галлия, кристаллическая структура GaSe

Таблица 1: Параметры GaSe

Эффективная масса электронов	m_n	$0.17m_e$
Эффективная масса дырок	m_p	$0.27m_e$
Диэлектрическая проницаемость	ϵ	6.18
Зависимость E_g от температуры	dE_g/dT	-0.36 meV

5 Исследование спектра поглощения GaSe

Спектр поглощения селенида галлия был снят с помощью спектрофотометра PerkinElmer Lambda-950 в видимом диапазоне для нескольких тонких образцов кристалла. Спектры представлены на рис. 4.

По характеру спектра можно сделать вывод, что происходит прямое экситонное поглощение: пик наблюдается на длине волны 618.3 нм, далее поглощение собственное. Энергия $\hbar\omega$, соответствующая длине волны 618.3 нм, составляет 2.002eV . Оценим энергию экситона ($n = 1$):

$$E_{exc} = -\frac{Ry^*}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2} = 5.983 \cdot 10^{-14} \text{erg} = 3.734 \cdot 10^{-2} \text{eV} \quad (10)$$

Тогда ширина запрещённой зоны

$$E_g = \hbar\omega - E_{exc} = 2.039\text{eV} \quad (11)$$

Измерения проводились при комнатной температуре ($T = 300\text{K}$). Учтём, что при повышении температуры ширина запрещённой зоны уменьшается по закону

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (12)$$

При больших температурах (порядка комнатной) можно пользоваться линейным приближением

$$E_g(T) = E_g(0) + dE_g/dT \cdot T \quad (13)$$

Для GaSe величина $dE_g/dT = -0.36\text{meV}$ (см. таблицу 1) (значение взято из статьи). Тогда при температуре 0 K, согласно экспериментальным данным, ширина прямой запрещённой зоны составляет

$$E_g(0) = E_g(T) - dE_g/dT \cdot T = 2.147\text{eV}, \quad (14)$$

энергия экситонного перехода составляет 2.110 eV.

6 Сравнение с теорией

В классических статьях о селениде галлия приводится следующая схема энергетических зон (рис. 5).

Прямой экситонный переход, наблюдающийся в спектре поглощения, имеет энергию 2.110 eV, это значение полностью совпадает с полученным экспериментально и аппроксимированным до температуры 0K. Энергия самого экситона составляет 20 meV, что несколько меньше оценки (10) 37 meV.

Непрямое экситонное поглощение не наблюдалось в спектре при $T = 300\text{K}$, так как вероятность такого процесса гораздо меньше, чем у прямого, и для наблюдения необходимы низкие температуры (в статьях наблюдаются при температурах меньше 100 K).

7 Вывод

В ходе работы был исследован спектр поглощения селенида галлия при $T = 300\text{K}$. В спектре можно чётко увидеть пик, соответствующий прямому экситонному поглощению. Была оценена энергия прямого экситона, по значению длины волны его пика в спектре была оценена ширина прямой запрещённой зоны в GaSe. Значения практически совпадают с приводимыми в статьях (V. Capozzi):

Таблица 2: Сравнение данных ($T = 0\text{K}$)

Параметр	Эксперимент	Статья
Энергия экситона	37 meV	20 meV
Энергия экситонного перехода	2110 meV	2110 meV
Ширина запрещённой зоны	2147 meV	2130meV

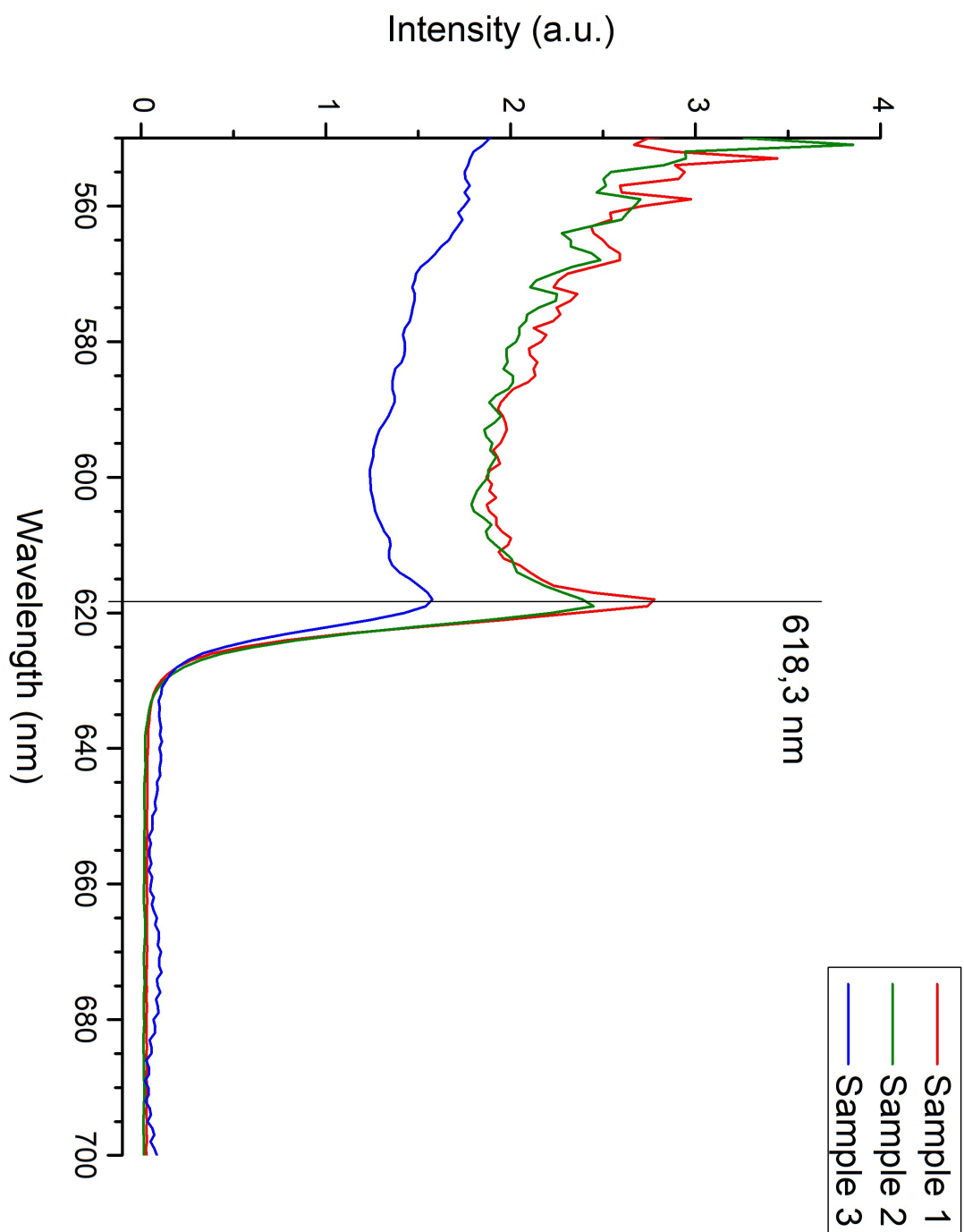


Рис. 4: Спектр поглощения GaSe

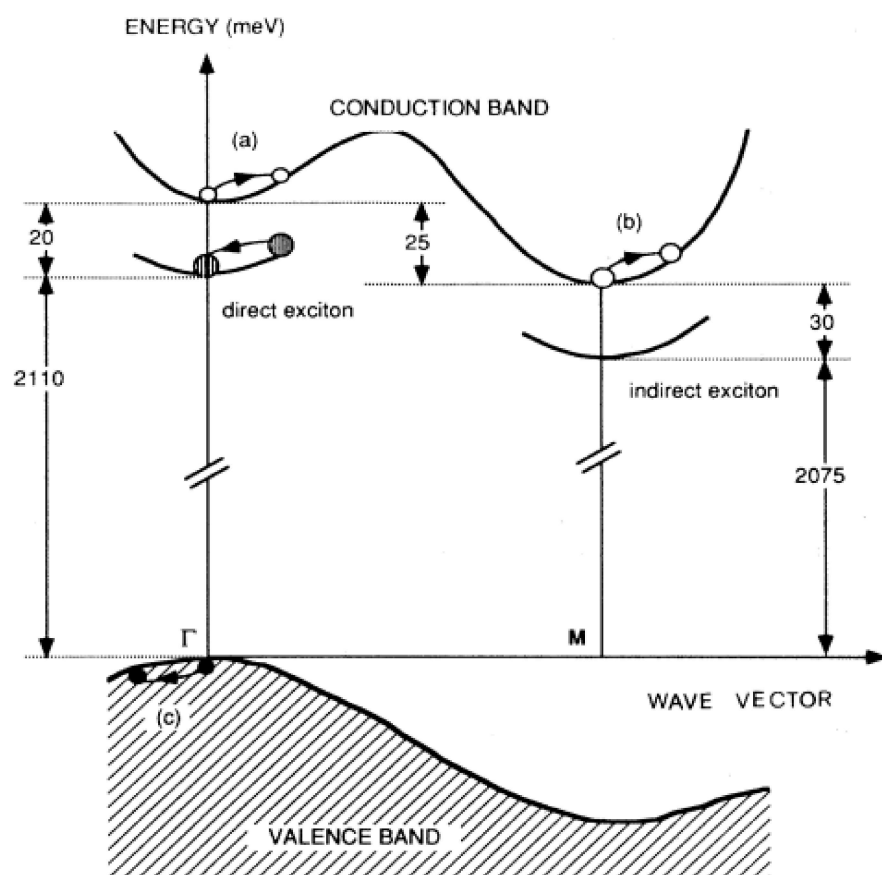


Рис. 5: Энергетические зоны GaSe: прямые и не прямые экситонные переходы