

Экситонные молекулы и экситонные жидкости в полупроводниках

© А.А. Рогачев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

Экситоны в многодолинных полупроводниках образуют экситонные молекулы, состоящие из 4-х и более экситонов. Фактор вырождения g зоны проводимости в германии равен 8, а в кремнии $g = 12$. Как в случае акцепторов, так и в случае экситонов основное состояние дырок четырехкратно вырождено. Это же справедливо и для экситонных молекул, поскольку они являются квантовыми объектами, имеющими сферическую симметрию. Энергия связи экситона в молекулах близка к энергии связи экситонов в каплях экситонной жидкости. Рассмотрены экспериментальные доказательства того, что кроме биекситонов существуют стабильные экситонные молекулы, содержащие 3 и 4 экситона и 11 и 12 экситонов. Молекулы, содержащие от 5 до 10 экситонов, по-видимому, не являются стабильными.

Существование экситонных молекул и экситонной жидкости было предсказано более 30 лет назад [1,2]. Авторы исходили из аналогии между экситоном и атомом водорода или позитронием. Экситонная молекула при этом состоит из двух экситонов, а существование экситонной жидкости следует из теоремы статистической физики, утверждающей, что если молекулы или атомы испытывают сколь угодно слабое притяжение, то при достаточно низкой температуре обязательно образуется конденсат. Вопрос о том, является конденсированное состояние диэлектриком или металлом, долгое время не был решен. Если рассматривать экситон как некий аналог позитрония, то следует ожидать, что экситонная жидкость будет диэлектрической. Келдыш и Копаев теоретически доказали, что при очень высокой плотности (существенно большей той, которую дает критерий Мотта перехода металл–диэлектрик) экситонный газ является диэлектриком [3]. В области "металлической" плотности экситонный газ тоже оказывается диэлектриком [4]. Проблема сверхтекучести экситонной жидкости рассмотрена Л.В. Келдышем [5]. До настоящего времени не выполнен ни один эксперимент с диэлектрической экситонной жидкостью, что, однако, не вызывает сомнения в правильности высказанных выше теоретических соображений.

Первый эксперимент, позволяющий судить об электрической проводимости жидкости, был выполнен на монокристаллах германия [6,7] и показал, что электронно-дырочная плазма достаточно большой плотности является металлической. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования показали, что столь сильное отличие свойств экситонной жидкости в таких полупроводниках, как германий и кремний, от свойств экситонной жидкости во многих других полупроводниках, вызвано многодолинностью [8]. В чистом кремнии спектры люминесценции свободных экситонных молекул показывают наличие 6 линий [9]. Шесть линий обнаружено и в люминесценции экситонных комплексов (молекул), связанных на мелких донорах в кремнии. Первоначально [10] наличие двух дополнительных линий объяснялось вкладом зоны, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, которая обладает симметрией Γ_7^+ . Но эта зона расположена слишком далеко.

Другое объяснение состоит в том, что эти линии имеют следующую природу. В молекуле, содержащей 5 или 6 экситонов, полностью заполнена дырочная оболочка с главным квантовым числом $n = 1$ (4 дырки), и одна или две дырки находятся в оболочке с главным квантовым числом $n = 2$. В люминесценции участвуют электрон (электронная оболочка с $n = 1$ содержит 12 состояний и, таким образом, она не заполнена) и дырка из заполненной оболочки с $n = 1$. После акта рекомбинации молекула остается в возбужденном состоянии. Для того, чтобы молекула перешла в основное состояние, дырка из оболочки с $n = 2$ должна перейти на пустое состояние в оболочке с $n = 1$. Но и против такого объяснения можно высказать серьезное возражение. Время жизни пустого состояния в валентной зоне в оболочке с $n = 1$ при наличии дырок в оболочке с $n = 2$ имеет величину порядка $\tau = \hbar/E_z$, где E_z — энергия связи экситона в молекуле. Эти линии люминесценции должны иметь примерно такую же ширину, как и линии экситонной жидкости, что, однако, экспериментально не обнаружено.

Природа следующих двух линий в настоящее время является спорной [9,11,12]. Все шесть линий существуют как в спектрах свободных экситонных молекул, так и в спектрах молекул, связанных на донорах [10]. Автор считает, что эти молекулы дают в спектре люминесценции каждая по две линии. Одна линия принадлежит излучательной рекомбинации, которая соответствует аннигиляции дырки из состояния с $n = 2$ и электрона из состояния с $n = 1$. Таким образом, эта рекомбинация оставляет молекулу в основном состоянии и дает узкую линию. Вторая линия проявляется как длинноволновый "хвост" линии люминесценции, обсужденной ранее. Ширина этой линии определяется временем жизни пустого места в состоянии дырок с $n = 1$.

Положение линии E_z в спектрах люминесценции, которое мы будем отсчитывать от линии свободного экситона, связано со свободной энергией экситона F_z простым соотношением

$$F_z = \frac{1}{z} \sum_{z'=2}^{z'=z} E_{z'} \quad (1)$$

где z — количество экситонов в молекуле.

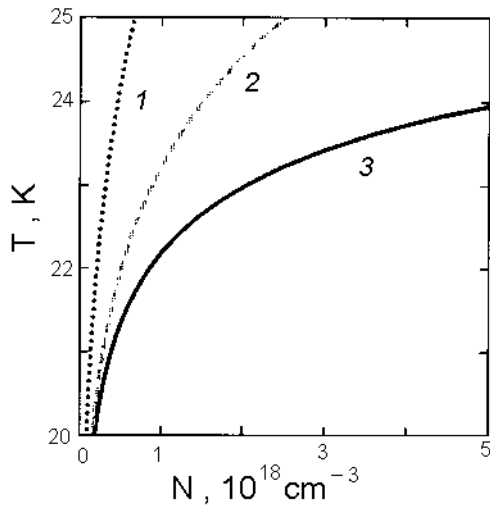


Рис. 1. Газовая часть фазовой диаграммы экситонный газ-экситонные капли в кремнии. 1 — граница газа и фазы, содержащей экситонные капли, при учете свободных электронов и дырок, экситонов, биэкситонов и трионов, 2 — то же при учете экситонных молекул, содержащих 3 и 4 экситона, 3 — то же при учете экситонных молекул, содержащих до 12 экситонов.

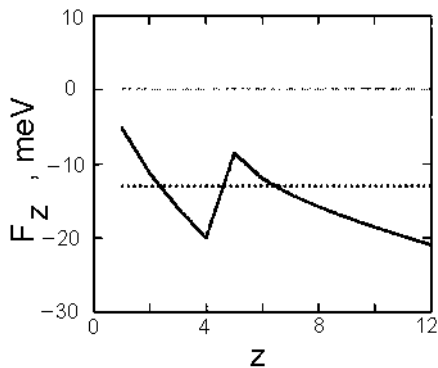


Рис. 2. Сплошная кривая — положение спектральных линий экситонных молекул, содержащих различное количество экситонов, рассчитанное по (7). Количество экситонов в молекуле отложено по оси X. Штриховой и пунктирной линиями показаны положения уровней свободных e-h пар и свободных экситонов соответственно.

Экспериментальные значения E_z составляют (в meV): $E_2 = -2.0$, $E_3 = -4.9$, $E_4 = -7.0$; для двух последних линий E_z равна -8.6 meV и -10 meV. Фазовая диаграмма экситонный газ-экситонная жидкость для случая, когда газ состоит из экситонов, свободных электронов и дырок, трионов и биэкситонов, показана на рис. 1. Другие две линии также учитывают наличие молекул с $z = 3-4$ и $x = 3-12$. Для нестабильных молекул ($z = 5-10$) величина E_z была оценена с помощью данных, показанных на рис. 2.

Для вычисления фактора вырождения $g(z)$, необходимого для термодинамического определения границы фазовой диаграммы газ-жидкость, следует сделать неко-

торые упрощения модели газовой фазы. Во-первых, мы предполагаем, что основное состояние дырок в молекуле четырехкратно вырождено. Во-вторых, считаем, что $2s$ и $2p$ -состояния дырок имеют примерно одну энергию, что справедливо только при достаточно высокой температуре. Так как тройная точка в кремнии ожидается при температуре $T \approx 20$ К [12], то это предположение можно считать оправданным. В пользу этого предположения говорит также то, что состояние $2p$ лежит глубже, чем состояние $2s$, а вырождение $2s$ -состояний составляет всего 4.

Граница между газовой фазой и смешанной фазой "газ + капли жидкости" определяется уравнением

$$N = n_{ex} + \sum_{z'=2}^{z'=z} n_{ex}^z \left(\frac{2\pi\hbar^2}{kTm_{ex}} \right)^{\frac{3(z-1)}{2}} z^{\frac{3}{2}} \frac{g(z)}{g_{ex}^z} \exp\left(\frac{zF_z}{kT}\right), \quad (2)$$

где $n_{ex} = g_{ex} \left(\frac{m_{ex}kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$, E_d — энергия связи экситона в жидкости; N — общая концентрация электронно-дырочных пар. Фактор $g(z)$ для $z \leq 4$ определяется формулой

$$g(z) = \frac{12!}{(12-z)!n!} \frac{4!}{(4-z)!z!}, \quad (3)$$

а для $z > 4$ формулой

$$g(z) = \frac{12!}{(12-z)!n!} \frac{16!}{(16-(z-4))!(n-4)!} \quad (4)$$

Таким образом, при заполнении четырех $1s$ -состояний в валентной зоне можно получить молекулу из 4 экситонов. Это будет сильно связанная молекула. В случае $2p$ и $2s$ -состояний дырок заполняются состояния со значительно меньшей энергией связи. Состояния $1s$ для электронов заполняются, когда количество электронов достигнет 12. Из-за увеличения количества электронно-дырочных пар в молекуле можно ожидать, что рост кинетической энергии дырок будет компенсироваться ростом кулоновской энергии.

Рассмотрим простую модель экситонной молекулы в многодолинном полупроводнике. Предположим, что размеры молекул определяются волновой функцией электронов и дырок, которая может иметь вид водородоподобной функции $\Psi'(R) = \sqrt{\frac{1}{\pi R^3}} e^{-\frac{R}{r}}$, где r — эффективный радиус молекулы. Кинетическая энергия электронов тогда равна $E_{ke} = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2}$, а кинетическая энергия дырок равна $E_{kh} = \frac{\hbar^2}{2m_h r^2}$. Если дырка находится в $2s$ или в $2p$ -состоянии, то $E_{kh} = \frac{2\hbar^2}{m_h r^2}$.

Потенциальная энергия на одну электронно-дырочную пару (экситон) равна $\frac{e^2}{\epsilon L}$, где $L = \sqrt{\frac{\epsilon E_k}{6\pi e^2 n_{ex}}}$, эффективная плотность e-h пар равна $n_{ex} = \frac{2\pi}{9} A z r^{-3}$, параметр A приблизительно равен единице, E_k — средняя кинетическая энергия, которая равна сумме $E_{ke} + E_{kh}$. Если несколько дырок находится в состоянии с $n = 2$, то

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{4}{z \cdot m_h} + \frac{(z-4)}{z} \cdot \frac{4}{m_h} \right). \quad (5)$$

Тогда свободная энергия, приходящаяся на один экситон, равна

$$F_z = -\frac{e^2}{\varepsilon L} + E_k. \quad (6)$$

Радиус экситонной молекулы r находится из условия $\frac{dF_z}{dr} = 0$:

$$F_z = 0.94 \cdot \frac{\varepsilon^2(A \cdot z)^{2/3}}{2e^4\hbar^2} \cdot \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h} \quad (7)$$

если $z > 4$, то

$$F_z = 0.94 \cdot \frac{\varepsilon^2(A \cdot z)^{2/3}}{2e^4\hbar^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{m_e} + \frac{4}{z \cdot m_h} + \frac{(z-4)}{z} \cdot \frac{4}{m_h}}$$

Положение линии в спектре (т.е. расстояние между линией экситона и линией молекулы) равно

$$E_z = zF_z - (z-1)F_{z-1} \quad (8)$$

На рис. 2 показаны результаты расчета, в котором предполагается, что $m_e/m_h = 0.7$, а параметр A выбран так, чтобы теоретическая величина E_4 была равна экспериментальному значению -7 meV. Стабильными оказались молекулы, содержащие 2, 3, 4 и 11 и 12 экситонов. В спектрах люминесценции молекулы, содержащие 2 и 4 экситона, дают еще длинноволновые "хвосты", которые связаны с рекомбинацией $1s$ -электронов и $1s$ -дырок, т.е. молекула оказывается в возбужденном состоянии. Эти спектры очень похожи на спектры экситонной жидкости.

В заключение отметим, что наибольший вклад в фазовую диаграмму газ-жидкость вносят экситонные молекулы, содержащие 2, 3 и 4 экситона, а также еще две молекулы, которые содержат 11 и 12 экситонов.

Работа поддержана ФЦП "Интеграция", рег. № 326.37.

Список литературы

- [1] С.А. Москаленко. Опт. и спектр. **5**, 147 (1958).
- [2] М.А. Lampert. Phys. Rev. Lett. **1**, 450 (1958).
- [3] Л.В. Келдыш, Ю.В. Копаев. ФТТ **6**, 9, 2791 (1964).
- [4] Л.В. Келдыш, А.Н. Козлов. ЖЭТФ **54**, 978 (1968).
- [5] Л.В. Келдыш В сб.: Проблемы теоретической физики. Памяти И.Е. Тамма. (1972). С. 433.
- [6] А.А. Rogachev. Prog. Quant. Electron. **6**, 3 (1980).
- [7] А.А. Rogachev. Handbook on Semiconductors / Ed. P.T. Landsberg. Elsevier Science Publishers B.V. (1992). V. 1. P. 449.
- [8] В.С. Багаев, Т.И. Галкина, О.В. Гоголин, Л.В. Келдыш. Письма в ЖЭТФ **10**, 309 (1969).
- [9] M.L.W. Thewalt, V.A. Karasyuk, D.A. Harrison, D.A. Huber. Proc. 23rd Int. Conf. Physics of Semiconductors. World Scientific (1996). V. 1. P. 341.
- [10] П.Д. Алтухов, К.Н. Ельцов, Г.Е. Пикус, А.А. Рогачев. ФТТ **22**, 1, 239 (1980).
- [11] А.А. Rogachev. Proc. Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" St.Petersburg, Russia (23-27 June. 1997) p. 126.
- [12] А.А. Rogachev. Proc. 23rd Int. Conf. Physics of Semiconductors. World Scientific (1996). V. 1. P. 173.