

А.Н.Васильев, В.В.Михайлин

# Введение в спектроскопию диэлектриков

Москва  
Янус-К, 2000

## Оглавление

Предисловие	7
Введение	8
<b>Взаимодействие электромагнитного поля с твердыми телами</b>	<b>11</b>
Феноменологическое описание взаимодействия света с веществом	11
Оптические функции твердых тел	11
Отражение света от твердых тел	21
Соотношения Крамерса–Кронига и правила сумм	27
Характеристические потери энергии электронов	34
Микроскопическое описание взаимодействия света с веществом	38
Диэлектрическая проницаемость	38
Поляризационное приближение для взаимодействия электромагнитных полей с твердым телом	44
Флуктуационно-диссипационная теорема	51
Кинетическое уравнение в поляризационном приближении	54
<b>Состояния в недеформируемой решетке</b>	<b>59</b>
Электронные состояния в недеформируемой решетке	59
Иерархия приближений в теории твердого тела	59
Одноэлектронное приближение	60
Приближение почти свободных электронов	66
Приближение сильно связанных электронов	68
Плотность зонных состояний в твердом теле	73
Заполнение одноэлектронных состояний в твердом теле	75
Переходы под действием света в идеальном кристалле	77
Межзонные переходы	77
Пространственная дисперсия межзонной диэлектрической проницаемости	84
Эффект Франца-Келдыша	85
Поглощение фотонов большой энергии	86
EXAFS	89
Экситонные эффекты в твердых телах	93
Кулоновское взаимодействие электрона и дырки	93
Экситон Френкеля	97
Экситон Ванье-Мотта	101
Экситоны в реальных кристаллах	109
Конфигурационное взаимодействие	114
Диэлектрическая проницаемость системы взаимодействующих частиц	114
Эффект Оже	116
Эффект Фано	120
Поляритоны	124
Электронные состояния дефектов в недеформируемой решетке	129

Классификация дефектов в твердых телах	129
Дефекты большого радиуса	130
Глубокие дефекты	132
Плотность состояний в кристалле с дефектами	135
Фотоионизация дефектов	139
Неупорядоченные системы	144
<b>Электронные состояния в деформируемой решетке</b>	<b>149</b>
Фононы в кристаллах	149
Фононы в идеальном кристалле	149
Фононы в кристаллах с дефектами	155
Переходы между состояниями дефектов при учете фононов	158
Функция формы линии поглощения при учете фононов	158
Слабая электрон-фононная связь	162
Сильная электрон-фононная связь	165
Безызлучательные переходы	168
Поляроны	171
Поляроны большого радиуса. Деформационное электрон-фононное взаимодействие	171
Поляроны большого радиуса. Поляризационное взаимодействие	175
Континуальное приближение	177
Автолокализованные дырки и экситоны в щелочно-галогидных кристаллах. Образование дефектов	183
Взаимодействие поляронов со светом	186
Непрямые межзонные переходы	186
Функция формы линии для поглощения света экситоном	189
Правило Урбаха	192
<b>Вторичные процессы</b>	<b>193</b>
Вторичные процессы в диэлектрических кристаллах	193
Общая картина	193
Общие особенности исследования вторичных процессов	198
Феноменологические факторы, влияющие на формирование квантового выхода вторичных процессов	202
Спектр возбуждений в диэлектриках	205
Многочастичные возбуждения	205
Функции распределения	211
Миграция заряженных возбуждений	214
Рассеяние электронов и дырок на фононах	214
Охлаждение горячих возбуждений за счет испускания оптических фононов	219
Кинетическое уравнение в приближении дрейфа по энергии	221
Пространственная диффузия зонных возбуждений	228
Пространственная диффузия локализованных возбуждений	230
Захват электронов	234
Захват на заряженные дефекты путем испускания акустических фононов	234
Захват с учетом оптических фононов	239

Миграция нейтральных электронных возбуждений	246
Элементарный акт диполь-дипольного переноса	246
Кинетические уравнения для системы доноров и акцепторов	254
Кинетика диполь-дипольного переноса	261
Реабсорбция люминесценции	263
Модель однородного возбуждения кристалла	268
Возбуждение дефектов в при наличии ловушек	268
Кинетика первого порядка	271
Кинетика второго порядка	273
Инфракрасная стимуляция	275
Межзонное возбуждение	276
Термостимулированная люминесценция	280
Приповерхностное тушение люминесценции	286
Диффузионный механизм поверхностного тушения	286
Тушение люминесценции из-за диффузии к поверхности	291
Тушение люминесценции из-за радиационного переноса на поверхность	292
Неоднородное распределение примесей	294
Раздельная диффузия электронов и дырок	295
Зависимость квантового выхода от коэффициента поглощения в нелинейном случае без диффузии	297
Рекомбинация скоррелированных возбуждений	299
Пространственное разделение горячих электронов и дырок	299
Кинетическое уравнение на стадии рекомбинации	301
Экситонный и рекомбинационный каналы люминесценции	304
Рекомбинация скоррелированных частиц в присутствии ловушек	307
Размножение электронных возбуждений	309
Случай параболического закона дисперсии энергии электронов и дырок	309
Общая картина размножения электронных возбуждений	312
Кинетическое уравнение для случая сильно неупругого рассеяния возбуждений	316
Размножение электронных возбуждений в кристаллах с узкой валентной зоной	322
Размножение электронных возбуждений с учетом дисперсии энергии дырки	331
Ударная ионизация и возбуждение дефектов	332
Кросслюминесценция	335
Общие свойства остожно-валентных переходов	335
Кинетическое уравнение для остовных дырок	338
Аппроксимация кинетического уравнения вблизи порога Оже-процессов	343
Температурная зависимость кросслюминесценции	344
Температурное ускорение кросслюминесценции	346
Роль примесей в эффекте кросслюминесценции	348
Неравновесное поглощение и горячая люминесценция	353
Фотоэмиссия электронов из твердых тел	358
Трехступенчатая модель фотоэмиссии	358
Средняя длина свободного пробега высокоэнергетичных электронов	363

Возбуждение вторичных процессов ионизирующим излучением	369
Взаимодействие твердых тел с ионизирующим излучением	369
Размеры возбужденной области	371
Система уравнений для возбужденной области	375
Кинетика рекомбинации первоначально скоррелированных возбуждений	377
Рассеяние света твердыми телами	386
<b>Техника оптических измерений в вакуумной ультрафиолетовой области спектра</b>	<b>390</b>
Техника измерения с лабораторными источниками излучения	390
Общие особенности исследования вторичных процессов	390
Лабораторные установки	394
Синхротроны и накопители как источники излучения	397
Свойства синхротронного излучения, важные для применений	397
Преимущества применения источников синхротронного излучения для спектроскопии	401
Спектроскопия с использованием синхротронного излучения	403
Каналы синхротронного излучения	403

## Предисловие

В книге отражены как теоретические, так и экспериментальные аспекты спектроскопии твердого тела. Работа написана на основе курса лекций, читаемых авторами студентам старших курсов кафедр оптики и теоретической физики Московского университета, и, хотя по отдельным вопросам спектроскопии твердого тела есть много хороших книг, мы сделали попытку изложить вопросы оптической спектроскопии твердого тела в одной книге небольшого объема. Мы ставили перед собой задачу дать в руки экспериментаторам, занимающимся спектроскопией твердого тела, пособие, которое бы включало основной минимум современных знаний, необходимый для этих занятий, и не требовало бы от читателя иной подготовки, кроме знаний общих курсов, читаемых всем студентам-физикам.

В одной книге трудно охватить все вопросы спектроскопии твердого тела, поэтому следует оговорить, что больше внимания мы уделяем диэлектрикам, чем полупроводникам и металлам. При описании техники измерений мы подробнее описываем спектроскопию с применением синхротронного излучения (это связано с последними наибольшими успехами в этой области), чем с лабораторными источниками.

Несколько большее внимание уделено люминесценции и вторичным процессам вообще, возникающим в твердом теле при поглощении света. Кроме того, современные интересы спектроскопии переходят в несколько нетрадиционную область вакуумного ультрафиолета, в которой происходят переходы в области фундаментального поглощения. При этом проявляются все аспекты электронной структуры диэлектриков. Этой области спектра также уделено большое внимание. Список литературы включает в себя лишь основные книги, обзоры и статьи, которые могут помочь читателю усвоить материал книги.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории синхротронного излучения МГУ за помощь в подготовке материала.

## Введение

Спектроскопия твердого тела — достаточно старая и одновременно молодая область физики. С одной стороны, феноменологические законы, используемые в спектроскопии твердого тела, установлены очень давно (например, закон затухания света в веществе — закон Бугера — Ламберта, формулы Френеля для отражения света и др.) и являются той основой, без которой немислимо создание ни одного оптического прибора. С другой стороны, до сих пор не разрешены многие проблемы взаимодействия света с веществом, особенно в области вакуумного ультрафиолета, в которой до недавнего времени не было удовлетворительных источников. Предлагаемое издание и посвящено многим современным проблемам оптики твердых тел.

При изучении спектральных свойств твердого тела приходится рассматривать практически все аспекты физики твердого тела. Наиболее полное понимание процессов, происходящих при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, стало возможным благодаря развитию квантовой теории твердого тела. Необходимо вспомнить о том, что одно из важнейших опытных обоснований квантовой теории — законы фотоэффекта — было изучено Эйнштейном именно как результат взаимодействия света с поверхностью твердого тела. Развитию теории твердого тела и выяснению микроскопических свойств твердых тел были посвящены многие работы Ландау, Тамма, Френкеля, Иоффе и других ведущих советских физиков. Их основополагающие исследования являются базисом, на котором строятся многие представления о твердом теле. И в настоящее время школа советских физиков вносит существенный вклад в исследования конденсированных состояний.

С развитием представлений о твердом теле меняется и предмет исследования спектроскопии твердого тела. Первоначально исследовались свойства твердых тел, описываемые феноменологическими постоянными, т. е. преломление, отражение света, дисперсия света в твердых телах и др. Теория электронной структуры твердых тел развивалась, в частности, из оптических исследований, а с другой стороны, привела к более глубокому исследованию оптики твердых тел. В рамках этой теории описано издавна известное явление люминесценции. Однако только развитие практических применений

люминесценции в 30-х годах заставило углубленно изучать этот интересный пример многочисленных вторичных процессов, возникающих в твердом теле после поглощения квантов электромагнитного излучения. Важную роль в этом сыграли работы Вавилова, Лёвшина, других советских исследователей. Развитие исследования физических аспектов люминесценции привело к образованию крупных научных коллективов, занимающих ведущие позиции в этих вопросах. Из люминесценции выросло научное направление, производящее в настоящее время научно-технический переворот во многих областях человеческого знания и практики, — лазерная физика. Сейчас исследователей в области спектроскопии твердого тела занимают многие очень тонкие вопросы, позволяющие эффективно создавать качественно новые приборы, существенно расширяющие возможности человеческой практики и научных исследований.

В исследованиях по спектроскопии твердых тел одно из основных мест занимают источники излучений. Классические источники — лампы накаливания, низкотемпературные разрядные лампы — не в состоянии удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к источникам света, в частности из-за ограниченности диапазона излучаемых длин волн. К 60-м годам создалось такое положение, что существовало большое количество типов источников света в инфракрасной и видимой областях, ультрафиолете, а также в рентгене. Однако большинство источников в далеком ультрафиолете и рентгене давало лишь набор отдельных линий, что, естественно, не могло удовлетворить исследователей. В этом плане было особо ценным открытие и исследование, а затем и применение синхротронного излучения, позволившее за счет своего непрерывного спектра перекрыть область между ультрафиолетом и далеким рентгеном. В предсказании, развитии теории и исследовании синхротронного излучения основную роль сыграли советские физики Иваненко, Померанчук, Соколов, Тернов, Королев. Синхротронное излучение, как оказалось, имеет и другие интересные свойства, делающие его уникальным для целого ряда исследований.

В настоящее время спектроскопия твердого тела охватывает настолько широкий круг вопросов, что осветить их все в одной книге практически невозможно. В связи с этим отбор материала, естественно, диктовался во многом интересами авторов. Это оправдано тем, что в настоящее время издано большое число превосходных книг по физике твердого тела, необходимо охватывающих и отдельные вопросы спектроскопии твердого тела [1—8]. Имеются и книги, посвященные только спектроскопии [9—17]. Однако в большинстве этих монографий и учебников рассматриваются вопросы оптики в традиционных областях спектра—от инфракрасного света до ультрафиолета, поэтому и объекты рассмотрения — это в основном металлы и полупроводники. С продвижением в область более высокоэнергичных



фотонов, в область вакуумного ультрафиолета появилась необходимость рассмотреть с единых позиций оптику широкозонных диэлектриков, имеющую свои особенности. Поэтому в данной книге основное внимание уделено именно диэлектрикам.

Книга состоит из пяти глав. В первой главе рассмотрены некоторые общие вопросы взаимодействия света с веществом, а также основные свойства источников света и установок для исследования взаимодействия излучения с твердым телом. Несколько необычным является разделение материала между второй и третьей главами — свойствами твердых тел в приближении недеформируемой решетки и спектроскопии с участием фононов. Такое разделение позволяет наиболее наглядно продемонстрировать роль различных приближений в физике твердого тела и подчеркнуть взаимосвязь всех явлений в твердом теле. В четвертой главе рассмотрены вопросы техники оптических измерений твердого тела в ВУФ-области спектра, в основном с использованием синхротронного излучения. На основании рассмотренных свойств отдельных элементарных возбуждений в пятой главе изучаются вторичные процессы — люминесценция, фотоэмиссия и др., в физическом описании которых участвуют практически все элементарные возбуждения — электроны, дырки, экситоны, фононы, плазмоны и т. д. Тем самым завершается описание картины явлений, возникающих при взаимодействии фотона с твердым телом.

## Глава 1

### Взаимодействие электромагнитного поля с твердыми телами

#### § 1 Феноменологическое описание взаимодействия света с веществом

При изучении взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными состояниями вещества роль феноменологического описания трудно переоценить. Это справедливо не только для описания воздействия внешних электромагнитных полей на среду, но и для описания свойств фундаментальных возбуждений конденсированной среды. Поэтому вначале сформулируем основные понятия, характеризующие электромагнитные поля в вакууме и в среде.

##### 1.1 Оптические функции твердых тел

Произвольное электромагнитное поле может быть полностью описано вектор-потенциалом  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  и скалярным потенциалом  $\varphi(\mathbf{r}, t)$ , действующими на точку  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Эти потенциалы определяют электрическое поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  и магнитную индукцию  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  следующим образом (см., например, Ландау, Лифшиц, 1958а, Ландау, Лифшиц, 1958с):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \nabla \varphi(\mathbf{r}, t),$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

Во многих случаях удобно работать с монохроматическими или квазимонохроматическими плоскими полями. Из-за калибровочной инвариантности потенциалов скалярный потенциал  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  для таких

полей часто может выбираться равным нулю. Временная и пространственная зависимость вектор-потенциала характеризуется круговой частотой электромагнитного поля  $\omega = 2\pi\nu$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ , например

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left( \tilde{\mathbf{A}} e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right).$$

Отсюда легко получить выражения для полей  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B}$ . Здесь и ниже поведение комплексной плоской волны во времени описывается в форме  $e^{-i\omega t}$ , что определяет знаки мнимых частей всех вводимых ниже восприимчивостей. Комплексные величины обозначаются знаком '-' над буквой.

Плоские волны образуют полную систему функций, поэтому произвольное электромагнитное поле может быть представлено интегралом Фурье по плоским волнам:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\omega d^3\mathbf{k} \tilde{\mathbf{A}}(\omega, \mathbf{k}) e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (1.1)$$

Если взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может быть описано в линейном приближении, то для решения задачи с полем, имеющим произвольную временную и пространственную зависимости, необходимо знать только отклик системы на плоские монохроматические электромагнитные волны. Амплитуды плоских волн в формуле (1.1) выражаются в виде обратного преобразования Фурье:

$$\tilde{\mathbf{A}}(\omega, \mathbf{k}) = \int dt d^3\mathbf{r} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t - i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.2)$$

где интегрирование проводится по всему пространству и времени. Поскольку электромагнитные поля являются действительными,

$$\tilde{\mathbf{A}}(\omega, \mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{A}}^*(-\omega, -\mathbf{k}).$$

При исследовании взаимодействия света с веществом важнейшую роль играет понятие частотной дисперсии, то есть зависимости взаимодействия от частоты падающего излучения. Подавляющая часть спектроскопических исследований ограничивается изучением зависимости различных процессов от  $\omega$ . Поскольку значение  $\omega$  для видимого света порядка  $4 \cdot 10^{15}$  сек<sup>-1</sup> (для зеленого света) с соответствующим значением  $\nu$  порядка  $6 \cdot 10^{14}$  Гц, более удобно использовать длину волны  $\lambda = c/\nu = 2\pi c/\omega$ , выражаемую в нанометрах, или энергию фотона  $h\nu = \hbar\omega$  в электрон-вольтах. Здесь  $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек – постоянная Планка, а  $c$  – скорость света в вакууме. Энергия фотона связана с длиной волны соотношением

$$h\nu = 1239,9[\text{эВ} \cdot \text{нм}]/\lambda.$$

Другой единицей, применяемой для характеристики электромагнитных волн, являются обратные сантиметры. Может быть полезным соотношение между электрон-вольтами и обратными сантиметрами:

$$1/\lambda = 8065,5 [\text{см}^{-1}/\text{эВ}] h\nu.$$

Эта единица измерения применяется в основном в инфракрасной спектроскопии или при изучении узких спектральных линий, например, в комбинационном рассеянии. Зеленый свет во введенных выше единицах измерения будет характеризоваться следующими значениями:  $\lambda \approx 500$  нм,  $h\nu \approx 2,5$  эВ,  $1/\lambda \approx 20\,000$  см<sup>-1</sup>. На рис. 1а показана шкала электромагнитных волн, построенная в этих единицах. Границы между различными областями спектра в большой степени условны

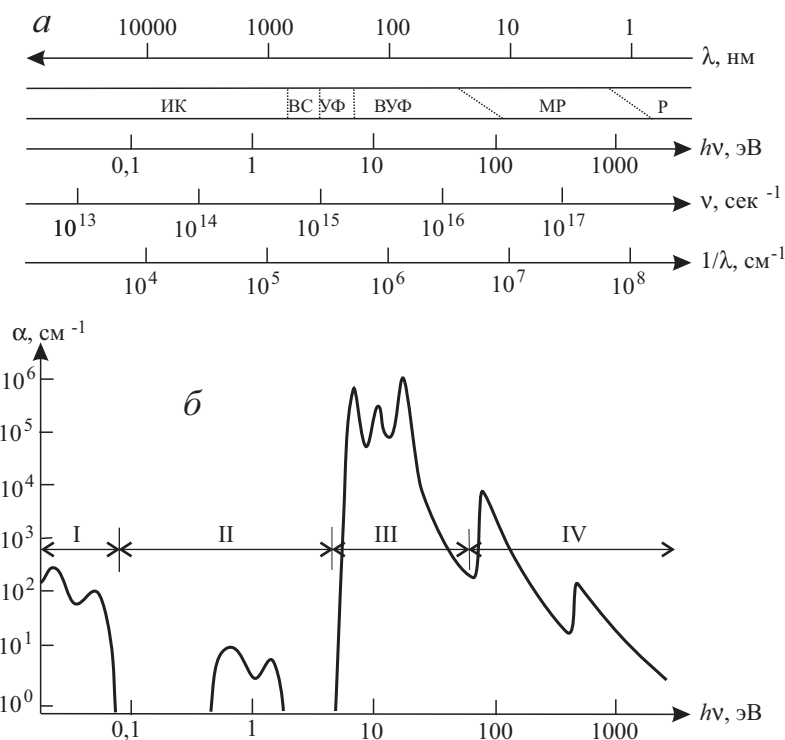


Рис. 1. Шкала электромагнитных волн (а) (ИК – инфракрасный свет, ВС – видимый свет, УФ – ультрафиолетовый свет, ВУФ – вакуумный ультрафиолетовый свет, МР – мягкий рентген, Р – рентген) и характерный спектр коэффициента поглощения (б) (I – область поглощения фононами, II – область примесного поглощения, III – область фундаментального поглощения, IV – область остовных переходов и рентгеновских краев поглощения)

(кроме области видимого света, которая лежит от 770 нм (1,6 эВ) для красного цвета до 390 нм (3,2 эВ) для фиолетового цвета. В данной книге основное внимание будет уделяться вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра, то есть излучению, которое не проходит через воздух. Исследования в этой области требуют достаточно сложного вакуумного оборудования. Однако спектроскопические исследования диэлектриков с широкой запрещенной зоной дают большой объем информации именно в этой области.

Простейшим случаем является идеализированный случай взаимодействия плоской волны с однородной бесконечной средой. Электромагнитное поле создается поляризацией среды  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ , пропорциональной разности электрической индукции  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . Используя плоские волны, это соотношение можно записать как

$$\tilde{\mathbf{D}}(\omega, \mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) + 4\pi\tilde{\mathbf{P}}(\omega, \mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) \quad (1.3)$$

Эта формула определяет диэлектрическую проницаемость  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ , которая в общем случае является комплексным тензором, но для изотропной среды он сводится к скалярной комплексной функции. Для простоты мы здесь будем предполагать однородность и изотропность среды; случай кристаллов, для которых не применимо ни одно из этих предположений, будет описан ниже. Также мы не будем рассматривать магнитооптические эффекты. В связи с этим мы ограничимся немагнитными средами, для которых магнитная проницаемость  $\tilde{\mu}$  равна единице.

Рассмотрим действие некоторого внешнего тока  $\mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t)$  на систему, характеризующуюся диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ . Фурье-компонента внешнего тока  $\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k})$  связана с  $\mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t)$  формулами, аналогичными формулам (1.1) и (1.2). Согласно уравнению непрерывности, внешний ток связан с изменением внешнего заряда  $\rho_0(\mathbf{r}, t)$ :

$$\partial\rho_0(\mathbf{r}, t)/\partial t + \text{div } \mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t) = 0 ,$$

что может быть записано через Фурье-компоненты

$$-i\omega\tilde{\rho}_0(\omega, \mathbf{k}) + i\mathbf{k}\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k}) = 0 . \quad (1.4)$$

Таким образом, переменная часть внешнего заряда полностью определяется внешним током.

Уравнения Максвелла в среде

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_0, & \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi\rho_0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0. \end{aligned}$$

могут быть переписаны с использованием Фурье-компонент в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{D}} &= -\frac{c}{\omega} [\mathbf{k}\tilde{\mathbf{H}}] - \frac{4\pi}{i\omega} \tilde{\mathbf{j}}_0, & \mathbf{k}\tilde{\mathbf{D}} &= 4\pi\tilde{\rho}_0, \\ \tilde{\mathbf{B}} &= \frac{c}{\omega} [\mathbf{k}\tilde{\mathbf{E}}], & \mathbf{k}\tilde{\mathbf{B}} &= 0. \end{aligned}$$

Отсюда в предположении изотропности среды, характеризующейся диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ , можно получить уравнение для Фурье-компоненты электрического поля  $\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k})$ :

$$\begin{aligned} \frac{c^2}{\omega^2} \{ \mathbf{k}(\mathbf{k}\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k})) - k^2\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) \} + \tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) &= \\ &= \frac{4\pi}{i\omega} \tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Легко видеть, что фигурная скобка обращается в ноль, если  $\tilde{\mathbf{E}}$  направлено вдоль вектора  $\mathbf{k}$ . Это дает возможность решить уравнение (1.5) относительно электрического поля  $\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k})$ :

$$\tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{i\omega} \left\{ \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k}))}{k^2\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} + \frac{k^2\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k}) - \mathbf{k}(\mathbf{k}\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k}))}{k^2[\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2k^2/\omega^2]} \right\}.$$

Это соотношение может быть переписано в виде, который лучше подчеркивает продольный и поперечный характер двух слагаемых решения:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}) &= \frac{4\pi\mathbf{k}\tilde{\rho}_0(\omega, \mathbf{k})}{ik^2\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} + \frac{4\pi[\mathbf{k}[\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k})\mathbf{k}]]}{i\omega k^2[\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2k^2/\omega^2]} \equiv \\ &\equiv \tilde{\mathbf{E}}_l + \tilde{\mathbf{E}}_t \end{aligned} \quad (1.6)$$

Видно, что первый член этого уравнения соответствует продольному полю  $\tilde{\mathbf{E}}_l(\omega, \mathbf{k}) \parallel \mathbf{k}$  и определяется только изменениями заряда, а второй соответствует поперечному полю  $\tilde{\mathbf{E}}_t(\omega, \mathbf{k}) \perp \mathbf{k}$  и связан с изменениями компоненты тока, перпендикулярной волновому вектору  $\mathbf{k}$ .

Часто удобно выражать электрическое поле не через ток  $\tilde{\mathbf{j}}_0$ , а через поляризацию  $\tilde{\mathbf{P}}_0$ , связанную с током соотношением  $\mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t) =$

$= \partial \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) / \partial t$  (или, в Фурье-компонентах,  $\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k}) = -i\omega \tilde{\mathbf{P}}_0(\omega, \mathbf{k})$ ):

$$\tilde{E}_i(\omega, \mathbf{k}) = 4\pi \left\{ \frac{k_i k_j}{k^2 \tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} + \frac{k^2 \delta_{ij} - k_i k_j}{k^2 [\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 k^2 / \omega^2]} \right\} P_{0j}(\omega, \mathbf{k}) \quad (1.7)$$

(по повторяющемуся индексу здесь и далее проводится суммирование).

Производя обратное Фурье-преобразование по волновому вектору  $\mathbf{k}$ , можно получить взаимосвязь электрического поля и поляризации в координатном представлении:

$$\tilde{E}_i(\omega, \mathbf{r}) = \int d^3 r' \tilde{K}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{P}_{0j}(\omega, \mathbf{r}').$$

Ядро  $\tilde{K}_{ij}$  может быть вычислено явным образом, если зависимость диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}$  от  $\mathbf{k}$  является слабой и ею можно пренебречь. В этом случае

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{ij}(\mathbf{r}) &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d^3 k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left\{ \frac{k_i k_j}{k^2 \tilde{\epsilon}(\omega)} + \frac{k^2 \delta_{ij} - k_i k_j}{k^2 [\tilde{\epsilon}(\omega) - c^2 k^2 / \omega^2]} \right\} = \\ &= \left\{ \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\delta_{ij} r^2 - r_i r_j}{r^3} + \frac{3r_i r_j - \delta_{ij} r^2}{\tilde{\epsilon}(\omega) r^5} \left[ 1 + \sqrt{-\tilde{\epsilon}(\omega)} \frac{\omega r}{c} \right] \right\} \times \\ &\quad \times e^{-\sqrt{-\tilde{\epsilon}(\omega)} \omega r / c}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

В этой формуле знак квадратного корня из диэлектрической проницаемости определяется так, чтобы выполнялось условие  $\text{Re} \sqrt{-\tilde{\epsilon}(\omega)} > 0$ . В формуле (1.8) первый член в фигурных скобках соответствует излучению электромагнитных волн единичным диполем, помещенным в начало координат в среде с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ . Этот член в средах без поглощения спадает как  $1/r$  и создает ненулевой поток электромагнитной энергии через сферу бесконечного радиуса.

Удобно ввести комплексный показатель преломления  $\tilde{n} = n + ik$ , связанный с диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}$  формулой

$$\tilde{n}(\omega, \mathbf{k}) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})}.$$

Действительная и мнимая части  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  связаны с показателем преломления  $n(\omega, \mathbf{k})$  и экстинкции  $\kappa(\omega, \mathbf{k})$  следующим образом:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad \epsilon_2 = 2n\kappa, \quad (1.9)$$

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}}, \quad (1.10)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}}. \quad (1.11)$$

Причина того, что вводится две пары однозначно связанных друг с другом функций, состоит в том, что в эксперименте измеряются значения  $n$  и  $\kappa$ , а теоретические расчеты наиболее прямо определяют  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  через микроскопические параметры.

При наличии поглощения ( $\kappa(\omega) \neq 0$ ) уменьшение поля излучения определяется комбинацией множителя  $1/r$  и

$$\exp[-in(\omega)\omega r/c - \kappa(\omega)\omega r/c].$$

Второй член в фигурной скобке уравнения (1.8) описывает поле в ближней зоне и с ростом расстояния от диполя падает достаточно быстро. По этой причине в длинноволновом пределе можно пренебречь запаздыванием и положить в этом члене  $\omega r/c = 0$ , после чего ядро  $\tilde{K}_{ij}$  разбивается на сумму квазистационарного поля диполя и поля его электромагнитного излучения:

$$\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3r_i r_j - \delta_{ij} r^2}{\tilde{\epsilon}(\omega) r^5} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\delta_{ij} r^2 - r_i r_j}{r^3} e^{-\kappa(\omega)\omega r/c - in(\omega)\omega r/c}. \quad (1.12)$$

Поле излучения полностью поперечно (электрический вектор перпендикулярен радиус-вектору  $\mathbf{r}$ , направление которого совпадает с направлением распространения излучения), в то время как квазистационарное поле дипольного момента включает в себя как поперечные, так и продольные компоненты.

Из уравнения (1.6) видно, что электрическое поле резко возрастает, если знаменатель  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$  приближается к нулю. В случае

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = 0 \quad (1.13)$$

продольное поле  $\mathbf{E}_l$  может существовать и без внешнего источника  $\tilde{\rho}_0(\omega, \mathbf{k})$ , то есть уравнение (1.13) является уравнением для свободных продольных колебаний. Соответственно, свободные поперечные колебания, существующие без внешнего источника тока  $\tilde{\mathbf{j}}_0(\omega, \mathbf{k})$ , определяются уравнением

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = c^2 k^2 / \omega^2. \quad (1.14)$$

Свет в вакууме представляет из себя поперечную



электромагнитную волну, в которой векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B}$  перпендикулярны как друг другу, так и направлению распространения волны, которое характеризуется единичным вектором  $\mathbf{s}$ . Волны с продольной поляризацией (в которых вектор  $\mathbf{E}$  параллелен направлению распространения) не существуют в вакууме (для которого  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = 1$ ). В то же время в среде с диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) \neq 1$  могут существовать волны обоих типов.

Тем не менее понятие продольных электромагнитных колебаний вводится и в вакууме (например, при описании Фурье-разложения стационарного кулоновского поля). Такие поля не распространяются волновым образом, напротив, они локализованы в пространстве. Это связано с тем, что никакие действительные значения  $\omega$  и  $\mathbf{k}$ , соответствующие фурье-компонентам из полного набора функций, по которым производится разложение произвольного поля, могут не удовлетворять секулярному уравнению (1.13).

Разложения (1.1) и (1.2) справедливы не только для изменяющихся во времени электромагнитных полей, но также и для стационарных и квазистационарных полей (например, кулоновских полей покоящихся или относительно медленно движущихся зарядов). Частота  $\omega$  для таких полей равна нулю (точнее, много меньше частот, характерных для видимого света).

Выше уже было упомянуто, что диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_1(\omega, \mathbf{k}) + i\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  является комплексной функцией. Это является фундаментальным свойством, связанным с принципом причинности (отличие от единицы  $\epsilon_1(\omega, \mathbf{k})$  для каких-либо частот  $\omega$  означает, что где-то при других  $\omega$  связанная с поглощением мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  также отлична от нуля; подробности и причины этого рассмотрены в разделе 1.3). Поэтому решения уравнений (1.13) и (1.14) в общем случае также являются комплексными. Характеристическое уравнение (1.14) для поперечных волн может быть переписано так, чтобы определить связь волнового вектора  $\mathbf{k}$  с частотой  $\omega$ :

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \tilde{n}(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{s}, \quad (1.15)$$

где  $\mathbf{s}$  является единичным вектором, параллельным вектору  $\mathbf{k}$ . В качестве основных можно рассмотреть два случая. В первом случае, задавая действительным значением  $\omega$ , получаем комплексное значение  $\tilde{\mathbf{k}}$ , которое описывает стационарное возбуждение колебаний с частотой  $\omega$ . Этому типу возбуждения соответствуют электромагнитные волны, огибающая которых затухает в пространстве по закону  $e^{-k_2 r}$ . Такая задача соответствует граничной задаче, когда источники

стационарного электромагнитного поля расположены вне области, в которой распространяются поля. Случай действительного  $\mathbf{k}$  и мнимой частоты  $\tilde{\omega}$  описывает релаксацию во времени начального возмущения. Пространственно-неоднородное возмущение может быть в этом случае разложено по функциям действительного  $\mathbf{k}$ , и при этом комплексные частоты  $\tilde{\omega}$  описывают затухание во времени  $e^{-\omega_2 t}$ . Таким образом, комплексная диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ , зависящая от частоты  $\omega$  и волнового вектора  $\mathbf{k}$ , позволяет проводить рассмотрение как пространственной, так и временной эволюции возмущений любого типа в среде, которая находится близко от равновесного состояния. Для сильного возбуждения среды (например, в области радиационного трека) необходимо, кроме того, учитывать изменение диэлектрической проницаемости со временем.

Диэлектрическая проницаемость также определяет флуктуационные свойства электромагнитных полей в диэлектриках. Вообще говоря, в соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой интенсивности поглощения и флуктуаций тесно взаимосвязаны друг с другом (см., например, Ландау, Лифшиц, 1958b, а также раздел 3.3). Это дает возможность описать процессы релаксации возбуждений в терминах взаимодействия с флуктуациями электромагнитного поля. Такой подход, последовательно развитый Ю.Л.Климонтовичем (Климонтович, 1982) для плазмоподобных сред, позволяет провести полуфеноменологическое исследование релаксации электронных возбуждений.

Помимо двух пар функций ( $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ ;  $n$  и  $\kappa$ ), другой важной характеристикой вещества является коэффициент поглощения света. Для простоты мы ограничимся волнами с плоской поляризацией, распространяющейся вдоль оси  $x$ , с электрическим вектором, параллельным оси  $y$  (вектор-потенциал также параллелен этой оси). Модуль вектора Умова – Пойнтинга, характеризующий поток энергии в электромагнитной волне, равен

$$|\mathbf{S}| = S_x = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E}\mathbf{H}]_x = \frac{\omega^2 |\mathbf{A}|^2}{8\pi c} e^{-2\omega\kappa x/c} . \quad (1.16)$$

Интенсивность плоской электромагнитной волны имеет такое же экспоненциальное затухание. Величина

$$\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\nu\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda \quad (1.17)$$

называется коэффициентом поглощения света в веществе. Интенсивность плоской волны на расстоянии  $x$  от поверхности описывается законом Ламберта  $I \sim \exp(-\alpha x)$ . Интенсивность электромагнитной волны, излучаемой единичным диполем (1.12), падает по формуле  $\exp(-\alpha r)/r^2$ . Коэффициент поглощения  $\alpha$  чаще всего измеряется в

обратных сантиметрах.

На рис. 16 схематически показан спектр поглощения диэлектрика, иллюстрирующий типичную частотную зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости. Весь спектр можно разделить на четыре области, которые соответствуют различным типам возбужденных состояний в твердом теле. Детальный анализ этих областей составляет значительную часть содержания данной книги, поэтому здесь мы только кратко их опишем. Область I в большинстве диэлектриков попадает в область инфракрасного света (ИК), в которой свет взаимодействует с квантами колебаний решетки, называемых фононами. Коэффициент поглощения  $\alpha$  в этой области достигает  $10^2 \text{ см}^{-1}$ . Вторая область соответствует области прозрачности кристалла. Область прозрачности в полупроводниках попадает в область ИК, в то время как для большинства оксидов и щелочно-галогидных кристаллов эта область тянется от ИК до ВУФ-диапазона. Из-за неидеальности кристаллов, в частности, примесей или дефектов, коэффициент поглощения  $\alpha$  не равен нулю во всем диапазоне. В этой области наблюдаются полосы поглощения, для которых коэффициент поглощения  $\alpha$  в максимумах достигает значений  $10^{-1} - 10^2 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от концентрации примесей или дефектов. Цвет кристаллов определяется именно этими полосами поглощения.

Область III называется областью фундаментального поглощения. Коэффициент поглощения резко возрастает до значений порядка  $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение в этой области вызвано электронными переходами в атомах, составляющих регулярную решетку. Эти переходы ослабляются для энергии падающих фотонов порядка 20–40 эВ, и при этом падает коэффициент поглощения  $\alpha$ . В области IV, которая соответствует еще большим энергиям (ультрамягкий рентген, УМР, и рентгеновская область), наблюдаются новые всплески коэффициента поглощения, связанные с возбуждением из внутренних атомных оболочек.

Спектр на рис. 1 характеризует диэлектрики с широкой областью прозрачности. В полупроводниках область прозрачности намного уже, а в инфракрасной области наблюдается поглощение свободными носителями заряда. В металлах это поглощение доминирует в низкоэнергетической области, в результате чего области прозрачности нет вообще. Разница между металлами и диэлектриками в областях III и IV выражена существенно слабее.

Описанная классификация различных областей всего спектра может быть проведена и при анализе других оптических функций. В каждой области спектра наиболее ярко проявляются возбужденные состояния кристалла определенного типа. Однако зачастую взаимодействие возбуждений друг с другом являются сильным, и только дополнительная информация из других областей спектра позволяет

объяснить все свойства возбуждений.

Исследование диэлектрических констант  $\alpha$ ,  $\epsilon_2$  и проч. дает наиболее непосредственную информацию о внутренних процессах в твердых телах, связанных с взаимодействием со светом. Однако их прямое измерение зачастую затруднено. Например, для измерения  $\alpha$  в области фундаментального поглощения требуются очень тонкие пленки (толщиной  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  см). По этой причине в спектроскопии широко применяются не прямые методы измерения диэлектрических констант. В частности, вместо измерения  $\alpha$  часто производится измерение коэффициента отражения  $R$ , которое имеет и самостоятельное значение.

## 1.2 Отражение света от твердых тел

Для того чтобы получить связь коэффициента отражения с коэффициентами преломления  $n$  и экстинкции  $\kappa$ , рассматривается идеализированная задача отражения света, падающего из вакуума на полубесконечную однородную среду под углом  $\theta$  между нормалью к поверхности и направлением распространения света (рис. 2). При этом для получения коэффициента отражения падающей волны используют непрерывность тангенциальных к поверхности компонент электрического поля волны и скачок нормальных компонент с учетом комплексного показателя преломления  $\tilde{n}$ . Получаемые формулы носят название формул Френеля (Борн, Вольф, 1968). Поскольку в большинстве учебников их приводят для прозрачных сред, приведем их для поглощающих диэлектрических сред.

Комплексный коэффициент отражения  $\tilde{r}_\perp$  по амплитуде для падающей волны, поляризованной перпендикулярно плоскости падения, (электрический вектор лежит перпендикулярно плоскости падения, что обычно обозначается значком  $\perp$  или индексом  $s$ ) равен

$$\tilde{r}_\perp = \frac{a^2 + b^2 - \cos^2 \theta - 2ib \cos \theta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \theta + \cos^2 \theta}, \quad (1.18)$$

где  $a^2 = \frac{d + \sqrt{d^2 + 4n^2\kappa^2}}{2}$ ,  $b^2 = \frac{-d + \sqrt{d^2 + 4n^2\kappa^2}}{2}$ ,  $d = n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \theta$ .

При нормальном падении ( $\theta = 0$ ) параметры  $a$  и  $b$  значительно упрощаются:  $a = n$ ,  $b = \kappa$ .

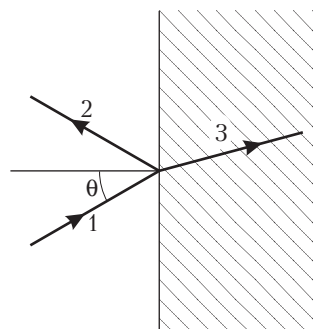


Рис. 2. Падение света на поверхность кристалла: 1 - падающий свет; 2 - отраженный; 3 - преломленный в кристалле свет

Коэффициент отражения волны, поляризованной в плоскости падения (что обозначается знаком  $\parallel$  или индексом  $p$ ), равен

$$\tilde{r}_{\parallel} = \tilde{r}_{\perp} \frac{a^2 + b^2 - \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \theta + 2ib \sin \theta \operatorname{tg} \theta}{a^2 + b^2 + 2a \sin \theta \operatorname{tg} \theta + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \theta}. \quad (1.19)$$

Определяемый формулами (1.18) и (1.19) комплексный коэффициент отражения описывает изменения не только амплитуды, но и фазы электромагнитной волны. Однако в большинстве случаев измеряют только коэффициент отражения электромагнитной волны по интенсивности  $R = |\tilde{r}|^2$ , так что информация о фазе волны утрачивается. Для двух разных поляризаций коэффициенты отражения по интенсивности имеют вид

$$R_{\perp} = \frac{(a - \cos \theta)^2 + b^2}{(a + \cos \theta)^2 + b^2}, \quad R_{\parallel} = R_{\perp} \frac{(a - \sin \theta \operatorname{tg} \theta)^2 + b^2}{(a + \sin \theta \operatorname{tg} \theta)^2 + b^2}.$$

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента отражения от угла падения  $\theta$ . При  $k=0$  коэффициент отражения  $R_{\parallel}$  волны, поляризованной в плоскости падения, обращается в нуль для угла падения, равного углу Брюстера  $\theta_{\text{Бр}}$ . При малых  $k \ll 1$  картина в целом такая же, но коэффициент отражения  $R_{\parallel}$  в нуль уже не обращается. При больших  $k$  зависимость коэффициента отражения от поляризации ослабевает. Коэффициент отражения не зависит от поляризации и для малых углов падения. Практически в области  $0 \leq \theta < 12^\circ$  можно не различать поляризацию падающего излучения:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2.$$

При больших углах падения необходимо, однако, принимать во внимание как влияние поляризации, так и угла падения. Такая зависимость приводит к тому, что при применении зеркал в спектральной аппаратуре необходимо учитывать изменение поляризации при

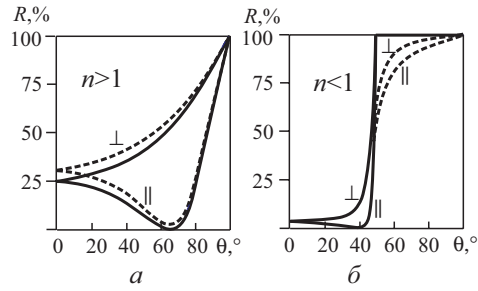


Рис. 3. Характерная зависимость коэффициента отражения света от угла падения для двух поляризаций в отсутствие поглощения (сплошные кривые) и при наличии поглощения (пунктир)

отражении. В области больших углов падения (скользящее падение,  $\theta \rightarrow 90^\circ$ ) коэффициент отражения резко возрастает и приближается к единице. В области ультрамягкого рентгена и рентгена коэффициент отражения при нормальном падении для всех веществ существенно уменьшается, и для уменьшения потерь необходимо использовать отражательную оптику со скользящими углами падения. В случае  $n < 1$  может наблюдаться хорошо известное явление полного внутреннего отражения (рис. 3б).

При изменении угла падения меняется и глубина проникновения света в вещество. Эффективный коэффициент поглощения оказывается равным

$$\alpha_{\text{eff}}(\theta) = \frac{2\omega}{c} b = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \sqrt{(\epsilon_1 - \sin^2 \theta)^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1 + \sin^2 \theta ,$$

и при наклонном падении света на поглощающее полупространство его интенсивность изменяется вдоль оси  $x$ , перпендикулярной плоскости поверхности, как  $\exp(-\alpha_{\text{eff}}(\theta)x)$ . В рентгеновской области спектра  $\epsilon_1 \approx 1$ ,  $\epsilon_2 \ll 1$ , что позволяет упростить выражение для эффективного коэффициента поглощения:

$$\alpha_{\text{eff}}(\theta) = \alpha / \cos \theta .$$

На примере исследования отражения света можно проанализировать те сложности, которые встречаются на пути исследователей и вносят коррективы в интерпретацию экспериментов. Перечислим некоторые из них.

1. Как уже говорилось, в области фундаментального поглощения коэффициент  $\alpha$  может достигать  $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что поглощение света происходит в слое толщиной порядка 10–100 нм — порядка сотни постоянных решетки. Это приводит к ряду ограничений на применение простых формул Френеля. Во-первых, поверхностный слой наиболее «грязный», он содержит существенно больше дефектов и примесей, чем основной объем кристалла. Особенно сильно поверхностный слой нарушается при механических воздействиях, например, полировке кристалла. Концентрация этих примесей может довольно сильно изменяться со временем за счет диффузии внутрь кристалла, взаимодействия с газовой средой, окружающей кристалл. Поэтому коэффициенты  $n$  и  $k$  могут довольно сильно изменяться для приповерхностной области. К таким же последствиям приводит и изменение структуры даже чистого кристалла на поверхности. Во-вторых, поглощение в объеме отличается от поглощения вблизи поверхности еще и тем, что в последнем случае принимают участие и поверхностные электронные состояния (так называемые таммовские состояния

- (Тамм, 1932); см. также Davidson, 1970). К сожалению, подробный анализ проявления этих состояний в спектрах отражения нам неизвестен. Хотя плотность таммовских состояний невелика, однако их энергия может лежать в области прозрачности кристалла. Наконец, длина пробега электронных возбуждений  $l$  может быть достаточно большой, сравнимой с глубиной проникновения света в кристалл. Типичным примером этого явления может служить аномальный скин-эффект в металлах, когда  $l$  становится больше нормальной глубины скин-слоя, и электромагнитное поле «переносится» электронами вглубь кристалла. При этом меняется зависимость коэффициента отражения от частоты падающего света.
2. Аномальный скин-эффект является одним из примеров пространственной дисперсии показателей  $n$  и  $k$ - зависимости  $\tilde{n}$  от волнового вектора электромагнитной волны  $\mathbf{k}$ . При учете этой зависимости уравнение для определения волнового вектора электромагнитной волны в однородном кристалле (1.15) может иметь уже не одно решение. При этом в кристалле возможно распространение нескольких волн с одной и той же частотой  $\omega$ , но разными, вообще говоря, комплексными векторами  $\mathbf{k}$ . Помимо аномального скин-эффекта, к такого рода зависимостям могут приводить эффекты взаимодействий между фотонами и элементарными возбуждениями в кристалле (поляритоны разных типов). Строгий путь исследования задачи отражения предусматривает решение микроскопических уравнений с соответствующими граничными условиями на функции распределения возбуждений. Однако возможен и феноменологический учет появления добавочных волн в кристалле. При сшивке решений вне и внутри кристалла, аналогичной сшивке при получении формул Френеля, используют так называемые дополнительные граничные условия. В настоящее время предложено довольно много различных формулировок дополнительных граничных условий, применяемых в конкретных задачах (см., например, Агранович, Гинзбург, 1979).
  3. При измерениях в области прозрачности необходимо учитывать конечность толщины кристалла, т. е. принимать во внимание отражение от задней грани или от границы раздела кристалл — подложка. В случае, когда толщина кристалла (или пленки, выращенной на поверхности подложки) порядка длины волны, помимо отражения необходимо учитывать и интерференцию от задней грани.
  4. Реально исследуемые поверхности не являются геометрически идеальными. Даже у кристаллов высокого качества на поверхности наблюдаются ступени роста. По мере увеличения энергии квантов падающего света высота этих ступеней становится сравнимой с длиной волны, и при этом необходимо учитывать возникновение

интерференции при отражении. Еще одно следствие геометрической неидеальности поверхности - появление диффузной компоненты в отраженном свете, когда помимо отражения света под углом падения наблюдается рассеяние по всем направлениям. Этот эффект также усиливается при переходе к более коротковолновому излучению. Эффект диффузного отражения в полной мере проявляется в случае работы с поликристаллами и порошками, состоящими из большого числа монокристалликов разного размера. При этом наблюдаются многократное отражение света, прохождение уже отраженного света через микрокристаллы и т. д. Количественное описание этого явления возможно только в достаточно специфических случаях из-за множества параметров, описывающих порошок и влияющих на процессы взаимодействия света с порошком (соотношение длины волны, глубины проникновения  $\alpha^{-1}$  и характерного размера частиц порошка, функции распределения частиц по размерам и ориентации граней микрокристаллов, отношения объема, занимаемого кристаллами порошка, к свободному объему между кристалликами и т. д.), поэтому использование диффузного отражения для количественного определения диэлектрических констант является чрезвычайно сложной задачей.

5. При выводе формул (1.18), (1.19) предполагалась изотропность вещества. В действительности для многих типов кристаллов необходимо учитывать эффекты анизотропии, когда свет распространяется с разной скоростью в разных направлениях в кристалле. При этом вместо скалярных величин  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  вводятся тензоры  $(\epsilon_1)_{ij}$  и  $(\epsilon_2)_{ij}$ . Если главные оси этих тензоров совпадают и перпендикулярны одной из граней кристалла, то при исследовании отражения света, нормально падающего на эту грань, можно получить соответствующие диагональные элементы этих тензоров вдоль рассматриваемой оси по обычным формулам для изотропного кристалла. В противном случае требуется довольно громоздкий анализ (Борн, Вольф, 1968).
6. При изучении спектров отражения необходимо иметь в виду, что при очень сильных интенсивностях падающего света (например, при исследованиях с помощью лазеров) возможно проявление нелинейных эффектов (умножение частоты, параметрические эффекты). При описании поглощения в этом случае уже нельзя пользоваться линейной теорией с восприимчивостями  $n$  и  $\kappa$ .
7. Наконец, процесс взаимодействия света с веществом сводится не просто к отражению света. Поглощение энергии падающих квантов света приводит к множеству вторичных процессов: рассеяние света в кристалле без изменения частоты комбинационное рассеяние с относительно слабым изменением частоты падающего света,



люминесценция, в том числе и с довольно значительной временной задержкой, фотоэффект и пр. При этом в практических измерениях бывает необходимо отделять свет люминесценции от отраженного света и т. д. Из-за различия диаграмм направленности люминесценции и зеркально отраженного света, из-за частотных сдвигов разделение этих процессов в принципе несложно осуществить. В настоящей книге подробно рассмотрены многие вторичные процессы, по этому здесь можно ограничиться сделанными замечаниями.

Таким образом, исследование даже такого простого процесса, как отражение света от кристаллов, связано с рядом принципиальных ограничений и усложнений. Выше были приведены различные факторы, влияющие не только на процесс отражения света, но и на многие другие спектроскопические эффекты.

Рассмотрим коротко ряд способов измерения оптических констант. В широкой области спектра возможно непосредственное измерение только коэффициента поглощения  $\alpha$ . Непосредственное измерение  $n$  ограничивается областью прозрачности кристалла ( $\alpha \leq 1 \text{ см}^{-1}$ ). Однако измерения поглощения в области фундаментального поглощения, как уже указывалось, требуют очень тонких слоев вещества. Поэтому большое число косвенных методов определения оптических констант предусматривает измерение коэффициента отражения. Поскольку из этих измерений необходимо получить две независимые константы  $n$  и  $k$  (или  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ ), то приходится измерять два раза коэффициент отражения света при разных условиях. Можно привести несколько таких способов.

1. Измерение коэффициентов отражения света  $R_1$  и  $R_2$ , падающего под двумя углами к поверхности,  $\theta_1$  и  $\theta_2$ .
2. Измерение коэффициентов  $R_1$  и  $R_2$  света с различной поляризацией.
3. Иммерсионные методы, при которых сравниваются коэффициенты отражения от кристалла в вакууме (на воздухе) и в прозрачной жидкой среде с известным показателем преломления. Эти методы применимы только в той области энергий падающих фотонов, в которых прозрачны жидкости.

Перечисленные методы приводят к системе двух уравнений, выражающих  $R_1$  и  $R_2$  через константы  $n$  и  $k$ . В принципе возможно решить такие системы. Однако эти методы имеют следующее принципиальное ограничение. В ряде областей изменения  $n$  и  $k$  якобиан преобразования  $\partial(R_1, R_2)/\partial(n, k)$  очень мал, т. е. малым изменениям коэффициентов отражения  $\Delta R_1$ ,  $\Delta R_2$  соответствуют большие изменения оптических констант  $\Delta n$  и  $\Delta k$ . Поскольку точность измерения  $R$  ограничена, ошибки при определении коэффициента отражения приводят к значительным ошибкам при вычислении оптических констант.

Это сильно сужает область применимости приведенных выше методов.

В ряде случаев эффективно применяются эллипсометрические измерения. При этом исследуется превращение линейной поляризации падающего света в эллиптическую, что дает возможность определить комплексный коэффициент отражения  $\tilde{r}_\perp$  или  $\tilde{r}_\parallel$ . Метод ограничен наличием сложностей получения поляризованного света в некоторых областях спектра.

### 1.3 Соотношения Крамерса—Кронига и правила сумм

Все перечисленные выше методы определения оптических констант требуют измерения двух величин на одной частоте падающего света. Существует достаточно надежный способ определения оптических констант по измерениям коэффициента отражения света в широкой области спектра. Предварительно необходимо сделать несколько замечаний о свойствах оптических констант (Ландау, Лифшиц, 1958а).

Диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  связывает Фурье-компоненты индукции  $\tilde{\mathbf{D}}(\omega)$  и напряженности  $\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$  электрического поля. Функцию  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , определенную при действительных  $\omega$ , можно аналитически продолжить в область комплексных  $\tilde{\omega}$ . Аналитические свойства  $\tilde{\epsilon}(\tilde{\omega})$  определяются принципом причинности, согласно которому индукция  $\mathbf{D}(t)$  может быть связана с напряженностью электрического поля  $\mathbf{E}(t)$  лишь в предшествующие моменты времени:

$$\mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \hat{\epsilon}(t-t') \mathbf{E}(t), \quad (1.20)$$

то есть обратное Фурье-преобразование  $\hat{\epsilon}(t)$  от  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  обращается в ноль для отрицательных значений времен. Это приводит к тому, что  $\tilde{\epsilon}(\tilde{\omega})$  не будет иметь особенностей в верхней полуплоскости  $\tilde{\omega}$ . Применение теории функций комплексного переменного к такого рода функции дает возможность записать интегральную связь  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ :

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \text{V.p.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(x)}{x - \omega} dx, \quad (1.21)$$

$$\epsilon_2(\omega) - \frac{4\pi\sigma}{\omega} = -\frac{1}{\pi} \text{V.p.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(x) - 1}{x - \omega} dx. \quad (1.22)$$

Из-за наличия сингулярности в точке  $x = \omega$  интегралы воспринимаются в смысле главного значения. Дополнительный член в левой части (1.21) появляется из-за того, что при высоких частотах  $\omega$ , много больших всех характерных частот движения электронов в

веществе,  $\tilde{\epsilon} \rightarrow 1$  (более подробно это поведение обсуждается ниже). Второй член в левой части уравнения (1.22) возникает в проводящих кристаллах с проводимостью  $\sigma$ , для которых диэлектрическая проницаемость при малых частотах имеет полюс  $4\pi i\sigma/\omega$ . При рассмотрении аналитических свойств  $\tilde{\epsilon}(\tilde{\omega})$  этот полюс следует исключить явным образом. Для диэлектриков  $\sigma = 0$ . Случай сверхпроводящих кристаллов, для которых  $\epsilon_1 \sim 1/\omega^2$  при  $\omega \rightarrow 0$ , мы рассматривать не будем.

Соотношения (1.21) и (1.22) по имени авторов называются дисперсионными соотношениями Крамерса – Кронига (Kramers, 1927, Kronig, 1926). Эти соотношения в принципе позволяют знать только одну из функций ( $\epsilon_1$  или  $\epsilon_2$ ), но во всей области частот, и получить по ним вторую функцию.

Частота  $\omega$  в соотношениях (1.21) и (1.22) (равно как и переменная интегрирования  $x$ ) может меняться в пределах от  $-\infty$  до  $\infty$ . Более естественно работать только с положительными значениями частоты. Для этого необходимо связать  $\tilde{\epsilon}(-\omega)$  с  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ . В формуле (1.20)  $\hat{\epsilon}(t-t')$  связывает две действительные величины  $\mathbf{D}(t)$  и  $\mathbf{E}(t)$ , поэтому  $\hat{\epsilon}(t-t')$  тоже является действительной функцией. Отсюда следует, что ее Фурье-компоненты удовлетворяют соотношению  $\tilde{\epsilon}(-\omega) = \tilde{\epsilon}^*(\omega)$  или

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1(-\omega), \quad \epsilon_2(\omega) = -\epsilon_2(-\omega). \quad (1.23)$$

Тогда формулы (1.21) и (1.22) могут быть приведены только к положительным частотам:

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \text{V.p.} \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon_2(x)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (1.24)$$

$$\epsilon_2(\omega) - \frac{4\pi\sigma}{\omega} = -\frac{2\omega}{\pi} \text{V.p.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(x) - 1}{x^2 - \omega^2} dx. \quad (1.25)$$

Соотношения (1.21) и (1.22) представляют и самостоятельный интерес, и мы еще вернемся к их обсуждению. Вернемся теперь к первоначальной цели нашего обсуждения - получению оптических функций из спектров отражения. В принципе можно получить систему двух нелинейных интегральных уравнений, используя связь  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  с комплексным коэффициентом отражения  $\tilde{r}$ . Однако решить такую систему чрезвычайно трудно. Рядом авторов (см., например, Stern, 1963, Roessler, 1965) был предложен метод нахождения оптических констант из дисперсионных соотношений несколько другого вида. При этом в качестве аналитической функции, не имеющей полюсов в верхней полуплоскости комплексной частоты  $\tilde{\omega}$ , рассматривается логарифм комплексного коэффициента отражения по амплитуде  $\tilde{r} = \sqrt{R} e^{i\varphi}$ , где  $\varphi(\omega)$  - фазовый сдвиг электромагнитной волны после

отражения от кристалла. Для функции  $\ln \tilde{r}(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\varphi(\omega)$  можно записать

$$\varphi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \ln \frac{R(x)}{R(\omega)} \frac{dx}{x^2 - \omega^2}. \quad (1.26)$$

В этом соотношении нет необходимости рассматривать интеграл в смысле главного значения, поскольку  $\ln[R(x)/R(\omega)]$  обращается в ноль при  $x = \omega$ , и при этом особенность в интеграле исчезает. В действительности  $\ln \tilde{r}$  не является «хорошей» аналитической функцией в верхней полуплоскости, поскольку  $\tilde{r}$  может обращаться в ноль при некоторых значениях  $\tilde{\omega}$  (например, для действительной  $\omega$  и  $p$  — поляризации света — при угле Брюстера  $\theta_{Br}$ ), что проявляется в наличии точек ветвления  $\ln \tilde{r}$ . Поэтому равенство (1.26) имеет приближенный характер (более точно, соотношение (1.26) удовлетворяется с точностью до некоторой гладкой функции от частоты  $\omega$ , поэтому форма особенностей воспроизводится правильно). Несмотря на это, соотношения Крамерса — Кронига для отражения часто применяются для получения оптических констант, особенно в области фундаментального поглощения диэлектриков.

Зная коэффициент отражения  $R(\omega)$ , можно вычислить фазу  $\varphi(\omega)$ , а затем и константы  $n$  и  $k$ . При этом приходится сталкиваться с тем обстоятельством, что коэффициент отражения известен только в ограниченной области частот — от  $\omega_{min}$  до  $\omega_{max}$ . Ядро интегрального преобразования (1.26) плохо спадает с ростом частоты, поэтому вклад внешних областей от 0 до  $\omega_{min}$  и от  $\omega_{max}$  до  $\infty$  является существенным, и возникает задача аппроксимации  $R$  в двух внешних областях. Обычно коэффициент отражения в области малых частот можно аппроксимировать литературными данными. Кроме того, область до  $\omega_{min}$  обычно попадает на область прозрачности вещества, при этом  $\varphi(\omega) = 0$ , поскольку в этом диапазоне  $\tilde{r}$  — действительная величина (см. (1.18), (1.19)). Аппроксимация в высокочастотной области обычно основывается на поведении диэлектрической проницаемости на очень больших частотах. Если эти частоты много больше характерных частот электронов в атомах, то такие электроны могут рассматриваться как свободные и может применяться формула для диэлектрической проницаемости свободного электронного газа (Mott, Jones, 1956):

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = o(1/\omega^3) \text{ при } \omega \rightarrow \infty. \quad (1.27)$$

Здесь  $N$  — число электронов в единице объема во всех атомах,  $m$  и  $e$  — масса и заряд свободного электрона. Используя эту зависимость, можно показать, что на больших частотах  $R \sim \omega^{-4}$ . К сожалению,

границы применимости этой формулы лежат выше частот всех электронных переходов в твердом теле. Для тяжелых атомов это соответствует далекому рентгену. Однако если  $\omega_{\max}$  находится в области, в которой переходы из внутренних оболочек атомов еще невозможны, а переходы из внешних оболочек уже исчерпаны, диэлектрическая проницаемость также описывается формулой (1.27), в которой под величиной  $N$  понимается число электронов на соответствующих внешних оболочках атомов.

Однако, кроме сделанных аппроксимаций, часто требуется дополнительная коррекция фазы после вычисления интеграла (1.26). Это связано как с неточностями примененных приближений и ошибками в экспериментальных данных, так и с отмеченным выше нестрогим характером вывода соотношения (1.26). Коррекция состоит в добавлении к рассчитанной фазе гладкой функции, которая выбирается исходя из следующих критериев:

- а) во всей области прозрачности вплоть до области фундаментального поглощения фаза  $\varphi$  обращается в ноль;
- б) в области малого коэффициента поглощения на больших частотах фаза  $\varphi(\omega)$  приближается к  $\pi$  (по аналогии с колебаниями маятника под действием внешней силы, который колеблется в противофазе с внешней силой, если частота последней много больше резонансной частоты маятника);
- в) наилучшим критерием является сравнение результатов расчета с оптическими характеристиками, полученными в одной или нескольких точках другими методами; к сожалению, обычно невозможно получить такую информацию;
- г) контроль результатов расчета по точности выполнения соотношений Крамерса — Кронига для функций  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , вычисленных из  $R(\omega)$  и  $\varphi(\omega)$ ;
- д) контроль точности выполнения описанных ниже правил сумм.

Этот метод определения диэлектрических констант с помощью соотношений Крамерса — Кронига является одним из основных в области фундаментального поглощения (рис. 4).

Как правило, вычисления по формулам (1.24) — (1.26) проводятся как с использованием метода Симпсона с выделением из интеграла области вблизи точки сингулярности, так и с использованием специальных процедур интегрирования. Широко применяется линейная или квадратичная интерполяция экспериментальных данных, что приводит к появлению логарифмов под знаком сумм. Поэтому прямое вычисление по соотношениям Крамерса — Кронига для  $N$  точек требует порядка  $N^2$  умножений или вычислений логарифма. Для ускорения расчета можно применять метод, основанный на быстром преобразовании Фурье (Bortz, French, 1989, Васильев и др., 1990), что позволяет проводить вычисления с коррекцией в интерактивном

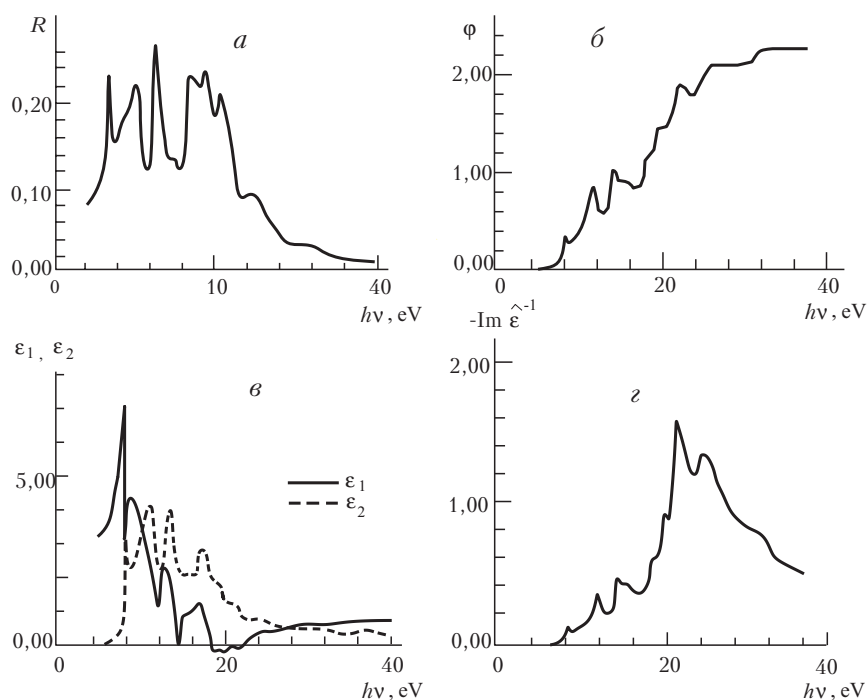


Рис. 4. Экспериментальный спектр отражения монокристалла MgO (а) (Васильев и др., 1984) и вычисление оптических констант с помощью соотношений Крамерса—Кронига (фазовый угол  $\varphi$  (б), функции  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  (в) и  $\text{Im}(-\hat{\epsilon}^{-1})$  (г))

режиме.

В математике преобразования (1.21) и (1.22) называются преобразованиями Гильберта (см., например, Корн, Корн, 1968). Преобразование Гильберта от  $\sin \omega t$  равно  $\cos \omega t$ , а от  $\cos \omega t$  равно  $-\sin \omega t$ . Если произвольная функция  $f(\omega)$  представлена интегралом Фурье

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} [a(t) \cos \omega t + b(t) \sin \omega t] dt,$$

то ее преобразование Гильберта имеет вид

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} [b(t) \cos \omega t - a(t) \sin \omega t] dt.$$

Поэтому процедура вычислений преобразований Крамерса—Кронига сводится к последовательному применению прямого и обратного преобразований Фурье. Если применять алгоритм быстрого

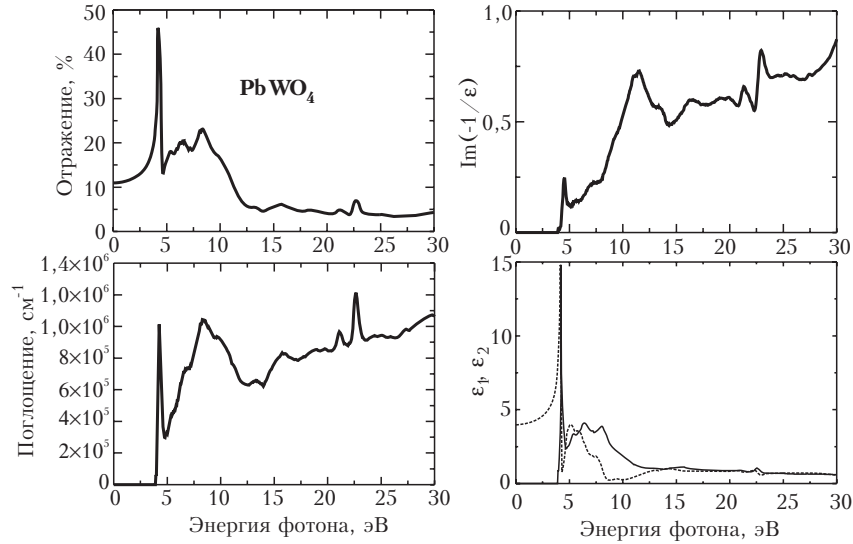


Рис. 5. Спектр отражения вольфрамата свинца [????] и пересчитанные с использованием БПФ оптические функции.

преобразования Фурье (БПФ), то потребуется только  $N \ln N$  умножений. Пример использования такого подхода к расчету оптических функций приведен на рис. 5.

Дисперсионные соотношения (1.21) и (1.22) позволяют получить ряд интересных интегральных соотношений (см., например, Altarelli et al, 1972). Как уже было отмечено выше,  $\epsilon_2$  на больших частотах стремится к нулю, и поэтому можно записать

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = -\frac{2}{\pi\omega^2} \int_0^{\infty} x\epsilon_2(x) dx \text{ при } \omega \rightarrow \infty. \quad (1.28)$$

Сравнение (1.28) с соотношением (1.27) дает правило сумм в следующей форме:

$$\frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\infty} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega \equiv \int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = N. \quad (1.29)$$

Здесь введена сила осцилляторов  $f(\omega) \equiv \frac{m\omega\epsilon_2(\omega)}{2\pi^2 e^2} d\omega$ , приходящихся

на интервал частот  $d\omega$ . Правило сумм (1.29) выражает тот факт, что сумма всех сил осцилляторов в единице объема равна числу электронов в единице объема. Интеграл в (1.29) должен быть сходящимся, откуда следует, что  $\epsilon_2(\omega)$  при больших частотах падает с ростом

$\omega$  быстрее, чем  $\omega^{-2}$ .

В другом пределе  $\omega \rightarrow 0$  для диэлектриков ( $\sigma = 0$ ) можно получить:

$$\varepsilon_1(0) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \equiv \frac{4\pi e^2 N}{m} \overline{\omega^{-2}}, \quad (1.30)$$

где черта означает усреднение с помощью силы осцилляторов:

$$\overline{\omega^{-2}} \equiv \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega^2} f(\omega) d\omega.$$

В уравнении (1.30)  $\varepsilon_1(0)$  - статическая диэлектрическая проницаемость, обычно обозначаемая как  $\varepsilon_0$ . Необходимо обратить внимание на то, что интегрирование в (1.30) производится по всему диапазону частот, в том числе и по области поглощения в ИК-диапазоне с участием фононов. Вообще говоря, в отличие от формулы (1.30), которая чувствительна к поведению  $\varepsilon_2(\omega)$  при сравнительно низких частотах, правило сумм (1.29) в основном определяется поведением  $\varepsilon_2(\omega)$  при высоких частотах. Оценка точности расчета по правилам Крамерса — Кронига с помощью этих правил сумм помогает выбрать аппроксимацию для высоко- и низкочастотных частотных диапазонов.

При анализе оптических функций с помощью правил сумм часто вводится эффективное число электронов  $N_{\text{eff}}(\omega)$  и эффективная статическая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_{\text{eff}}^0(\omega)$ . Они получаются по формулам (1.29) и (1.30), в которых верхний предел интегрирования заменен на частоту  $\omega$ . Эти две функции интерпретируются как число электронов, участвующих в переходах в диапазоне частот от 0 до  $\omega$  и как вклад таких электронов в  $\varepsilon_0$ . Быстрый ступенчатый рост таких функций указывает на начало переходов из все более глубоких оболочек. К сожалению, точное определение таких функций оказывается невозможным. Более того, они крайне чувствительны (особенно  $N_{\text{eff}}(\omega)$ ) к ошибкам подгонки при вычислении преобразований Крамерса — Кронига.

Правила сумм, аналогичные соотношениям (1.29) и (1.30), можно записать и для  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$ , а также для других оптических функций (например, используемой ниже функции потерь энергии  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right)$ ).



## § 2 Характеристические потери энергии электронов

При прохождении через вещество заряженная частица интенсивно взаимодействует со всеми возможными возбуждениями. Рассматривая только электростатическое взаимодействие через продольное электрическое поле, необходимо учитывать поляризацию вещества (см., напр. Neufeld, Ritchie, 1965, Vager, Gemmel, 1976, Калашников и др., 1980). Можно показать, что потери энергии электрона на создание возбуждения с импульсом  $\hbar\mathbf{q}$  и энергией  $\hbar\omega$  пропорциональны

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{q})}\right) = \frac{\epsilon_2(\omega, \mathbf{q})}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{q})|^2}. \quad (2.1)$$

Вообще говоря,  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{q})$  в этой формуле должна соответствовать продольной, а не поперечной части тензора диэлектрической проницаемости (более подробно различие между этими двумя тензорами рассматривается в следующей главе). Формула (2.1) связана с наличием  $\tilde{\epsilon}^{-1}$  в выражении (1.6) для продольного электрического поля  $\mathbf{E}_l$ . Электрон (или другая заряженная частица) создает в кристалле поле с потенциалом  $\phi(r) = -e/\hat{\epsilon}r$ , где  $\hat{\epsilon}$  - оператор диэлектрической проницаемости. Фурье-компонента этого поля имеет вид  $4\pi e/q^2 \tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{q})$ , где  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{q})$  - фурье образ оператора диэлектрической проницаемости по пространственным координатам и времени. Для оценки потерь энергии электрона в формуле (2.1) можно положить  $\mathbf{q} = 0$  и проинтегрировать по всем частотам:

$$-\frac{dE}{dx} \sim \int d\omega \text{Im}\left(-\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega)}\right).$$

Рассмотрим более подробно свойства функции  $\text{Im}(-\tilde{\epsilon}(\omega)^{-1})$ . Во-первых, согласно (2.1), потери энергии квантами  $\hbar\omega$  отличны от нуля в двух случаях. Если  $\epsilon_2(\omega) \neq 0$ , то возбуждаются такие электронные состояния, которые дают вклад в  $\epsilon_2(\omega)$  на соответствующей частоте. Тем самым потери энергии приводят к рождению новых электронных возбуждений. Правда, вклад разных состояний меняется в силу

изменения  $1/|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2$  с частотой. В частности, он возрастает с уменьшением  $|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2$ . Наиболее интересный вклад в потери энергии возможен и при  $\epsilon_2(\omega) = 0$ . Если определить  $\omega_{pl}$  как корень уравнения  $\epsilon_1(\omega_{pl}) = 0$ , то

$$\frac{\epsilon_2(\omega)}{|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2} \approx \frac{\pi\omega_{pl}}{2} [\delta(\omega - \omega_{pl}) - \delta(\omega + \omega_{pl})].$$

Частота, на которой  $\epsilon_1$  обращается в ноль, называется плазменной частотой. При этом возбуждаются особые квазичастицы - плазмоны, являющиеся продольными колебаниями электрического поля. Случай  $\epsilon_2(\omega) = 0$  соответствует модели свободных электронов. При этом

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2}, \quad (2.2)$$

где  $N$  - концентрация и  $m$  - масса свободных электронов. Из (2.2) получаем

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m}}. \quad (2.3)$$

Если поглощение отлично от нуля,  $\epsilon_2(\omega) \neq 0$ , то все равно на больших частотах  $\epsilon_2(\omega) \rightarrow 0$ . В этой области соотношение (2.2) связано с правилами сумм, следующими из дисперсионных соотношений Крамерса - Кронинга (1.24). В качестве  $N$  здесь стоит плотность валентных электронов, переходы с которых к  $\omega_{pl}$  уже исчерпаны. Однако в большинстве случаев выражение для  $\omega_{pl}$  (2.3) представляет собой лишь грубую оценку. Даже в металлах это соотношение в большинстве случаев не применимо. В действительности плазменную частоту необходимо определять из условия  $\epsilon_1(\omega_{pl}) = 0$ . В силу комплексности  $\tilde{\epsilon}$  выражение для плазменной частоты также получается комплексным, причем мнимая часть  $\tilde{\omega}_{pl}$  растет с ростом  $\epsilon_2(\text{Re}\omega_{pl})$ . Тем самым плазмоны становятся короткоживущими. В большинстве диэлектриков максимум на

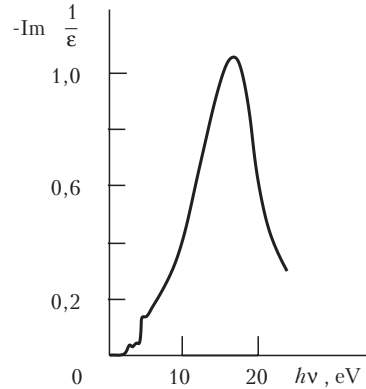


Рис. 6. Спектр характеристических потерь для Ge (Philipp, Ehrenrich, 1963)

частоте  $\omega_{pl}$  имеет полуширину порядка нескольких электрон-вольт (см., например, рис. 4–6), т.е. время жизни плазмона порядка  $10^{-15}$  с. Только в металлах плазмон является относительно долгоживущим возбуждением, и именно там он наиболее достоверно определяется через характеристические потери электронов.

На примере плазмона можно наиболее просто оценить влияние поверхности на возбуждения в твердом теле, поскольку ее влияние на другие электронные возбуждения (образование таммовских состояний) оценить можно лишь на уровне микроскопической теории. Для плазменных волн в диэлектрике, ограниченном плоскостью и занимающем полупространство, уравнение для частоты продольных волн имеет вид

$$\tilde{\epsilon}(\omega_{ps}) + 1 = 0. \quad (2.4)$$

В рамках приближений, для которых получено выражение (2.3), имеем (см., напр. Ritchie, 1957)

$$\omega_{ps} = \sqrt{\frac{2\pi N e^2}{m}},$$

т. е.  $\omega_{ps} = \omega_{pl} / \sqrt{2}$ . В случае же, когда асимптотика (2.2) вблизи  $\omega_{ps}$  не работает, необходимо пользоваться точным уравнением (2.4), а отношение частот поверхностных и объемных плазмонов отличается от  $1/\sqrt{2}$ .

Функция  $\epsilon(\omega)$  может обращаться в ноль не только в области энергий электронных переходов, но и в области фоновых колебаний решетки. В первом приближении в фоновой области диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов имеет вид (см., например, Давыдов, 1976, а также часть 3 данной книги):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2}. \quad (2.5)$$

При этом

$$\frac{\epsilon_2(\omega)}{|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2} \approx \frac{\pi\Omega_{LO}}{2} \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[ \delta(\omega - \Omega_{LO}) - \delta(\omega + \Omega_{LO}) \right],$$

где  $\epsilon_0$  - статическая и  $\epsilon_{\infty}$  - высокочастотная диэлектрические проницаемости,  $\Omega_{LO}$  - частота продольного, а  $\Omega_{TO}$  - поперечного оптического фона, связанные между собой соотношением  $\Omega_{LO}^2 = \Omega_{TO}^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}}$ .

Частота  $\Omega_{TO}$  соответствует полюсу диэлектрической проницаемости

(2.5), а  $\Omega_{LO}$  - нулю этой функции.

Функция потерь энергии электрона показывает в этом случае на испускание и поглощение продольных оптических фононов. Таким образом, быстрый электрон при прохождении через вещество теряет свою энергию на создание всего комплекса элементарных возбуждений, взаимодействующих с электроном через продольное электрическое поле: продольных оптических фононов, электронно-дырочных возбуждений и плазмонов. Проведенное выше рассмотрение было справедливо для электронов достаточно высоких энергий, таких, что испускание возбуждения с энергией в несколько электрон-вольт незначительно меняло импульс возбуждения. Для рассеяния более низкоэнергетичных электронов необходимо учитывать рождение не только длинноволновых возбуждений, но и коротковолновых, поэтому функция потерь уже не выражается через  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , а лишь через  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{q})$ . Подробно все эти процессы рассмотрены в параграфе 4.13.

## § 3 Микроскопическое описание взаимодействия света с веществом

### 3.1 Диэлектрическая проницаемость

Взаимодействие света с веществом описывается обычно в полуклассическом приближении. Подробное описание этих процессов можно найти в ряде книг (Pines (1963), Pines, Nozieres (1966), Platzman, Wolf (1973)). Здесь мы введем основные понятия, касающиеся этого взаимодействия. В полуклассическом приближении гамильтониан системы «электромагнитное поле плюс твердое тело» может быть разбит на сумму трех слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (3.1)$$

где  $\hat{H}_0$  — гамильтониан, описывающий твердое тело без излучения,  $\hat{H}_R$  — гамильтониан свободного электромагнитного поля,  $\hat{H}_{\text{int}}$  — член, описывающий взаимодействие света с веществом. Полуклассическое описание предусматривает, во-первых, квазиклассическое описание поля излучения. Во-вторых, член  $\hat{H}_{\text{int}}$  рассматривается лишь как возмущение. При таком описании опускаются эффекты образования поляритонов разного типа — состояний, представляющих собой смесь электронных или фононных возбуждений с фотонами. Взаимодействие подобного типа на примере экситонного поляритона будет разобрано в §8.

Согласно тем же полуклассическим представлениям для вычисления  $\hat{H}_{\text{int}}$  поступают следующим образом. Электромагнитное поле рассматривается как внешняя система, поэтому член  $\hat{H}_R$  в (3.1) опускается. При помещении твердого тела в электромагнитное поле в гамильтониане, описывающем твердое тело, происходит замена операторов импульса всех частиц  $\hat{\mathbf{p}}_i$  на операторы обобщенного импульса  $\hat{\mathcal{P}}_i = \hat{\mathbf{p}}_i + \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ , где  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  — вектор-потенциал электромагнитного поля,  $e_i$  и  $\mathbf{r}_i$  — заряд и координаты  $i$ -й частицы. В нерелятивистском приближении обобщенные импульсы входят в гамильтониан в виде суммы кинетических энергий частиц:

$$\sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} = \sum_i \frac{\hat{\mathcal{P}}_i^2}{2m_i} - \sum_i \frac{e_i}{m_i c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathcal{P}}_i + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i). \quad (3.2)$$

При вычислении второго члена учтено, что для поперечной электромагнитной волны  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ , и поэтому  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$  и  $\hat{\mathcal{P}}_i$  коммутируют друг с другом. В случае относительно слабых интенсивностей электромагнитного излучения нелинейный по вектор-потенциалу член в (3.2) можно опустить. Его влияние становится существенным в основном при использовании мощного излучения лазеров. Таким образом, в полуклассическом приближении

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = - \sum_i \frac{e_i}{m_i c^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathcal{P}}_i. \quad (3.3)$$

Выражение для диэлектрической проницаемости твердого тела можно получить многими способами. Мы выберем не очень строгий, но наглядный путь решения этой задачи. Более последовательно эти формулы будут рассмотрены в следующих разделах этого параграфа. Для начала рассмотрим поглощение на системе атомов, слабо взаимодействующих друг с другом.

Коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  можно выразить через сечение поглощения на одном атоме  $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)/N$ , где  $N$  — число атомов в элементе объема. Для простоты рассмотрим плоскополяризованную падающую волну, распространяющуюся в направлении оси  $x$  (при этом  $\hat{k}_x = (n + i\kappa)\omega/c$ ). Вектор-потенциал такой электромагнитной волны равен

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A} \mathbf{e} \cos(\omega t - \omega n x/c) \exp(-\omega \kappa x/c)$$

где  $\mathbf{e}$  — вектор поляризации света, лежащий в плоскости  $yz$ . Поток энергии в электромагнитной волне описывается соотношением (1.16), а поток фотонов выражается величиной

$$\frac{S}{\hbar \omega} = \frac{A^2 \omega n}{8\pi \hbar c} \exp\left(-\frac{2\kappa \omega x}{c}\right). \quad (3.4)$$

Гамильтониан взаимодействия вещества с такой электромагнитной волной можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \frac{e}{mc} A \sum_i e^{-\omega \kappa x_i/c} \cos(\omega t - \omega n x_i/c) \mathbf{e} \hat{\mathbf{p}}_i, \quad (3.5)$$

где суммирование проводится по всем электронам с номерами  $i$ . При этом предполагается, что взаимодействие происходит только с электронной подсистемой ( $e$  — величина заряда электрона,  $m$  — его

масса). Непосредственное взаимодействие электромагнитной волны с ионной подсистемой не учитывается. Это возможно, если не рассматривать инфракрасную область спектра, в которой происходит прямое превращение фотона в поляризационный фонон.

Использование теории возмущений предполагает, что известны основное состояние и возбужденные состояния системы, описываемой гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Каждое из этих состояний характеризуется набором квантовых чисел, который мы будем обозначать одной буквой, например,  $i$  для начального состояния  $|i\rangle$  системы или  $f$  для конечного состояния  $|f\rangle$ . Ниже чаще всего будут использоваться дираковские обозначения векторов состояний (с использованием угловых скобок), но в некоторых случаях будут выписываться полные шредингеровские волновые функции, в том числе их явная зависимость от координат гильбертова пространства.

Среди квантовых чисел, которые характеризуют состояния системы с невозмущенным гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , часто удобно выделить энергию состояния  $E_\alpha$  (для состояния  $|\alpha\rangle$ ) и полный импульс  $\mathbf{P}_\alpha$ . В случае стационарной однородной системы энергия и импульс, соответствующие собственным состояниям гамильтониана, сохраняются и являются хорошими квантовыми числами. Вообще говоря, проблема нахождения собственных состояний и соответствующих собственных значений энергии и полного импульса не имеет точного решения. Разработано большое число приближенных методов их нахождения. Здесь мы будем предполагать, что эта проблема уже решена, и известен полный набор состояний  $|\alpha\rangle$  системы, соответствующие гамильтониану  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , не возмущенному внешним электромагнитным полем.

В полуклассическом приближении предполагается, что твердое тело находится в одном из состояний  $|i\rangle$ , и переход происходит в другое состояние  $|f\rangle$  под действием внешнего электромагнитного поля. Вероятность перехода из состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|f\rangle$  под действием возмущения (3.5) можно вычислить, используя «Золотое правило Ферми»:

$$\begin{aligned} w_{if} &= 2\pi\hbar^{-1} \left| \langle f | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} | i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) = \\ &= \frac{\pi e^2}{2\hbar^2 m^2 c^2} A^2 \left| \left\langle f \left| \sum_j e^{i\omega n_j/c - \omega \kappa_j/c} \hat{\mathbf{p}}_j \mathbf{e} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}), \end{aligned}$$

где  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$  — частота перехода из одного электронного состояния в другое. Чтобы получить парциальное сечение поглощения на одном атоме, необходимо  $w_{fi}$  поделить на поток фотонов (3.4):

$$\sigma_{if}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar m^2 c \omega n} \left| \left\langle f \left| \sum_j \hat{\mathbf{p}}_j \mathbf{e} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}), \quad (3.6)$$

Здесь предполагается, что работает дипольное приближение — длина волны излучения много больше характерных размеров волновых функций электронов. Поэтому в разложении экспоненты  $e^{i\omega n x_j / c}$  оставлен только нулевой член. При этом матричный элемент  $\langle f | \sum_j \hat{\mathbf{p}}_j | i \rangle$  считается отличным от нуля. Если же симметрия начального и конечного состояний такова, что  $\langle f | \sum_j \hat{\mathbf{p}}_j | i \rangle = 0$ , необходимо учитывать следующие члены разложения экспоненты в ряд. Это приводит к процессам магнитно-дипольного и квадрупольного поглощения света.

Для преобразования выражения (3.6) можно воспользоваться известным коммутационным соотношением

$$\hat{\mathbf{p}}_j = \frac{im}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \mathbf{r}_j].$$

что приводит к равенству

$$\langle f | \sum_j \hat{\mathbf{p}}_j | i \rangle = im\omega_{fi} \langle f | \sum_j \mathbf{r}_j | i \rangle.$$

Для того чтобы перейти от сечения поглощения двухуровневой системы к коэффициенту поглощения электромагнитного излучения в твердом теле, необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, необходимо просуммировать (3.6) по всем возможным конечным состояниям в твердом теле, исключая занятые состояния (в соответствии с принципом Паули). Во-вторых, при ненулевой температуре твердое тело не находится в своем основном состоянии. При конечной температуре можно ввести функцию распределения по энергии  $f(E)$ , описывающую заселенность квантовых состояний. При этом коэффициент поглощения приобретает вид

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \omega N}{\hbar c n} \sum_{i,f} \left| \left\langle f \left| \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e} \right| i \right\rangle \right|^2 \times \times [1 - f(E_f)] f(E_i) \delta(\omega - \omega_{fi}), \quad (3.7)$$

а мнимая часть диэлектрической проницаемости равна



$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) = & \frac{4\pi^2 e^2 N}{\hbar} \sum_{i,f} \left\langle \left| f \left| \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e} \right| i \right\rangle \right|^2 \times \\ & \times [1 - f(E_f)] f(E_i) \delta(\omega - \omega_{fi}), \end{aligned} \quad (3.8)$$

Необходимо отметить, что в этом приближении правая часть уравнения (3.8) не содержит никаких оптических констант (в отличие от формулы (3.7), в знаменателе которой стоит показатель преломления  $n(\omega)$ ). Это означает, что в приближении слабой связи конденсированной среды с электромагнитным полем переходы между различными состояниями вносят аддитивный вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(\omega)$ . Это выделяет диэлектрическую проницаемость среди остальных оптических функций и делает ее наиболее удобной для теоретических расчетов.

Действительную часть диэлектрической проницаемости можно выразить через  $\varepsilon_2(\omega)$  с помощью соотношений Крамерса — Кронига. Тогда для комплексной  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$  получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}(\omega) = & 1 + \frac{8\pi e^2 N}{\hbar} \sum_{i,f} \left\langle \left| f \left| \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e} \right| i \right\rangle \right|^2 \times \\ & \times \frac{\omega_{fi}}{\omega_{fi}^2 - (\omega + is)^2} \Bigg|_{s \rightarrow +0} [1 - f(E_f)] f(E_i), \end{aligned} \quad (3.9)$$

В этом выражении введена бесконечно малая положительная величина  $s$ , определяющая правильный знак  $\varepsilon_2$ . В реальных случаях, поскольку возбужденные состояния в твердом теле не имеют бесконечного времени жизни, роль  $s$  играет величина  $2\pi/\tau_f$ , где  $\tau_f$  — время жизни данного возбужденного состояния. Более подробное описание возбужденных состояний с конечным временем жизни будет дано при исследовании формы линии экситонного поглощения.

Выражение (3.9) дает возможность проанализировать, какие переходы вносят вклад в действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости. В формуле (3.8) для мнимой части диэлектрической проницаемости стоит дельта-функция, соответствующая закону сохранения энергии для реальных переходов между различными состояниями. Поэтому в  $\varepsilon_2$  в этом приближении вносят вклад только переходы между такими состояниями, разница энергий между которыми находится в резонансе с падающим светом. С другой стороны, в действительную часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$  вносят вклад все возможные переходы, в том числе и те, для которых не выполняется закона сохранения энергии при переходе. Вклад таких состояний пропорционален

$$\Delta t \approx 2\pi\hbar / |\hbar\omega - E_f + E_i| = 2\pi / |\omega - \omega_{fi}|$$

— времени, в течение которого может нарушаться закон сохранения энергии (в соответствии с соотношением неопределенности между наблюдаемой энергией  $\Delta E$  и временем измерения  $\Delta t$ , связанных между собой соотношением  $\Delta E \Delta t \approx 2\pi\hbar$ ). Такая интерпретация дает возможность говорить, что действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  соответствует виртуальным переходам. В частности, диэлектрическая проницаемость в области прозрачности, которая является чисто действительной величиной, определяется в основном виртуальными переходами с энергией в области фундаментального поглощения.

При выводе формул (3.6)–(3.9) предполагалось, что волновые функции конечного и начального состояния нормированы на единицу для каждого из атомов, поэтому в качестве множителя выступает  $N$  — число атомов в единице объема. Если пользоваться волновыми функциями твердого тела, нормированными на единичный объем, множитель  $N$  пропадает. Первый способ удобен для описания вклада в диэлектрическую проницаемость локализованных электронных состояний, таких, как электронные состояния дефектов и примесей в твердом теле. Второй способ необходим при описании собственных электронных состояний, например состояний непрерывного спектра и т. д.

Помимо различия в нормировке волновых функций вклад локализованных состояний отличается от вклада состояний, принадлежащих всему кристаллу, еще одним множителем — так называемой поправкой на эффективное поле. Эта поправка обычно записывается как  $(E_{\text{eff}}/E_0)^2$ . Происхождение ее следует из того факта, что эффективное поле  $E_{\text{eff}}$ , которое индуцирует переходы, содержит вклад, пропорциональный поляризации, и не равно приложенному полю  $E_0$ . Простая модель Лоренц—Лоренца, по которой вычисляется электрическое поле в сферической полости, находящейся в диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_\infty$ , дает  $E_{\text{eff}}/E_0 = (\epsilon_\infty + 2)/3$ . При этом в качестве диэлектрической проницаемости надо брать высокочастотную проницаемость  $\epsilon_\infty$ , поскольку ионы практически не успевают за изменением электрического поля. В отличие от статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , в которую вносят вклады как электронные переходы, так и колебания ионов,  $\epsilon_\infty$  соответствует области прозрачности кристалла и связана только с электронными переходами. Символ  $\infty$  означает, что соответствующие частоты много больше характерных частот движения ионов в твердом теле. Эти обозначения, уже встречавшиеся в предыдущем разделе, будут широко использоваться при рассмотрении

экситонных и фононных эффектов.

В действительности корректно учесть поправку на эффективное поле чрезвычайно трудно, поскольку в области электронных переходов необходимо учитывать частотную дисперсию  $\epsilon(\omega)$ , несферичность полости, в которой находится дефект, и т. д. Разные методы дают довольно сильно различающиеся результаты. Экспериментальная проверка в ряде случаев приводит к заключению, что формула Лоренц–Лоренца переоценивает поправку на эффективное поле (см., напр., Stoneham, 1975). Кроме того, эта поправка, возможно, оказывается разной для различных состояний дефекта, в частности из-за неодинаковой протяженности состояний. Здесь мы ограничимся сделанными замечаниями.

Сделанные выше замечания указывают на важность пространственной дисперсии, то есть различного отклика диэлектрической среды под воздействием электромагнитного поля с различными пространственными частотами. В действительности, поправка на эффективное поле связана с попыткой найти такую амплитуду длинноволнового электромагнитного поля, которая по своему действию была бы эквивалентна реальной электромагнитной волне в твердом теле, которая содержит большое количество коротковолновых компонент, значительно меняющихся на межатомных расстояниях (более подробно см. Агранович, Гинзбург, 1979). Корректный учет этого явления возможен только при расчете диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  для всех значений волнового вектора  $\mathbf{k}$ . При учете зависимости от  $\mathbf{k}$  свойства диэлектрической проницаемости существенно изменяются. В частности, в случае сильной пространственной дисперсии величина  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  не удовлетворяет соотношениям Крамерса-Кронига (эти соотношения всегда выполняются лишь для функции  $\epsilon^{-1}(\omega, \mathbf{k})$ ) и т. д. Более подробно эти вопросы освещены в работах Киржница (1976) и Долгова и Максимова (1981).

### 3.2 Поляризационное приближение для взаимодействия электромагнитных полей с твердым телом

В предыдущем разделе, исходя из простых предположений, было получено выражение (3.9) для диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$ . В данном разделе будет обобщен вывод соответствующих уравнений, при этом основное внимание будет уделяться другой стороне взаимодействия электромагнитного поля с веществом. В основном это рассмотрение будет основано на работах Ю.Л.Климонтовича (1980).

Как и в разделе 3.1, будем предполагать, что система описывается гамильтонианом (3.1), и что собственные значения и собственные векторы  $\hat{\mathcal{H}}_0$  известны. Матрица плотности системы без учета взаимодействия будет обозначаться через  $\mathcal{R}_{ij}$ . Уравнение для матрицы

плотности имеет обычный вид (Ландау, Лифшиц, 1958d):

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{R}_{nm}}{\partial t} = \sum_k (\hat{\mathcal{H}}_{nk} \mathcal{R}_{km} - \mathcal{R}_{nk} \hat{\mathcal{H}}_{km}).$$

Будем предполагать, что состояния  $n$ , используемые в качестве безисных, соответствуют многочастичным собственным значениям гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Тогда уравнение для матрицы плотности системы, описываемой гамильтонианом с учетом взаимодействия, имеет форму

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{nm} \right) \mathcal{R}_{nm} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k ((\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}})_{nk} \mathcal{R}_{km} - \mathcal{R}_{nk} (\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}})_{km}). \quad (3.10)$$

В равновесном состоянии матрица плотности системы диагональна. Таким образом, для состояний, достаточно близких к равновесию, можно записать

$$\mathcal{R}_{nm} = f_n \delta_{nm} + \delta f_{nm}. \quad (3.11)$$

Существенно более аккуратное описание эволюции матрицы плотности, в том числе и оценка точности примененных приближений, может быть получена другими методами, например, с использованием техники проекционных операторов (см., например, Nakajima, 1958, Zwanzig, 1964, Grabert, 1982). Приближение (3.11) соответствует рассмотрению системы на временах, больших времен поперечной релаксации, в течение которых пропадают недиагональные элементы матрицы плотности.

В состоянии равновесия среднее значение  $\langle f_n \rangle = f_n^0$  удовлетворяет распределению Гиббса

$$f_n^0 = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T}, \quad Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}, \quad (3.12)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, а  $T$  — абсолютная температура. Отметим, что в данном разделе  $f_n$  описывает вероятность нахождения всей системы в многочастичном состоянии  $n$  и не имеет никакого отношения к числам заполнения одноэлектронных состояний, появляющихся в приближении Хартри–Фока, которые будут обозначаться как  $f_\alpha$ . Тем самым при нулевой температуре ( $T=0$ )  $f_n = \delta_{n0}$ , что означает нахождение всей системы в основном состоянии.

Выражение для оператора взаимодействия (3.3) может быть записано через оператор тока

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{e_i}{m_i} \hat{\mathcal{P}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i),$$

где суммирование проводится по всем частицам с номерами  $i$ . Тогда

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\int \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) d^3 r . \quad (3.13)$$

Оператор тока  $\hat{\mathbf{j}}$  связан с вектором поляризации  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  соотношением  $\hat{\mathbf{j}} = \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$ . Подставляя это равенство в (3.13) и выделяя полную производную по времени, получаем

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\int \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d^3 r + \frac{\partial}{\partial t} (\dots) . \quad (3.14)$$

В дальнейшем нам понадобятся фурье-компоненты  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$  по времени. В этом случае полную производную можно опустить.

Вектор поляризации связан с матрицей плотности системы равенством

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{nm} \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{R}_{nm}(t) = \sum_{nm} \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r}) \delta f_{nm}(t) , \quad (3.15)$$

где  $\mathbf{D}_{nm}$  — матричный элемент оператора дипольного момента

$$\hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}) = \sum_i e_i \mathbf{r}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) , \quad \mathbf{D}_{nm} = \langle n | \hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}) | m \rangle . \quad (3.16)$$

Последнее равенство в (3.15) связано с тем, что в равновесном состоянии вектор поляризации всей системы обращается в ноль (сегнетоэлектрические системы здесь не рассматриваются).

Флуктуационные добавки к матрице плотности разделяются на сумму двух слагаемых: индуцированных полем  $\delta f_{nm}^{\text{ind}}$  и флуктуаций источника  $\delta f_{nm}^{\text{src}}$ . Природа флуктуаций источника имеет фундаментальную природу и связана с атомарной структурой вещества. Тем самым и поляризация  $\mathbf{P}$  в свою очередь разбивается на две части: поляризацию  $\mathbf{P}^{\text{ind}}$ , индуцированную электромагнитным полем, и поляризацию источника  $\mathbf{P}^{\text{src}}$ .

Важную роль играют величины, усредненные по ансамблю систем. Такое усреднение будем обозначать угловыми скобками  $\langle \dots \rangle$ . Чтобы получить выражение для корреляционных функций флуктуаций источника  $\langle \delta f_{nm}^{\text{src}}(t) \delta f_{n'm'}^{\text{src}*}(t') \rangle$ , можно рассмотреть двухвременную матрицу плотности системы  $\mathcal{R}_{nm, n'm'}(t, t')$ . При совпадающих временах эта матрица выражается через  $\mathcal{R}_{nm}(t)$ :

$$\mathcal{R}_{nm, n'm'}(t, t) = \frac{1}{2} [\delta_{nm} \mathcal{R}_{mm'}(t) + \delta_{mm'} \mathcal{R}_{nn'}(t)] .$$

Корреляционная функция флуктуаций источника определяется как разность между двухвременной матрицей плотности и произведением двух одновременных матриц плотности:

$$\langle \delta f_{nm}^{\text{src}}(t) \delta f_{n'm'}^{\text{src}*}(t') \rangle = \mathcal{R}_{nm, n'm'}(t, t') - \mathcal{R}_{nm}(t) \mathcal{R}_{n'm'}(t').$$

Отсюда для совпадающих времен получаем

$$\langle \delta f_{nm}^{\text{src}}(t) \delta f_{n'm'}^{\text{src}*}(t) \rangle = \frac{1}{2} [\delta_{nn'} \mathcal{R}_{mm'}(t) + \delta_{mm'} \mathcal{R}_{nn'}(t)] - \mathcal{R}_{nm}(t) \mathcal{R}_{n'm'}(t).$$

Если рассматриваемое состояние неравновесно, но достаточно близко от состояния равновесия, то

$$\begin{aligned} \langle \delta f_{nm}^{\text{src}}(t) \delta f_{n'm'}^{\text{src}*}(t) \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \delta_{nn'} \delta_{mm'} [f_m(t) + f_n(t)] - \delta_{nm} \delta_{n'm'} f_n(t) f_{n'}(t). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Эта формула аналогична тому, что при пуассоновском распределении средний квадрат числа событий  $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$  равен  $\langle N \rangle$ .

В формуле (3.17) предполагается, что временная зависимость функций  $f_n(t)$  относительно медленная (по сравнению с временами порядка  $2\pi\omega_{nm}^{-1}$ ).

Флуктуационные источники  $\delta f_{nm}^{\text{src}}$  имеются и в системе без взаимодействия ( $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = 0$ ), и поэтому коррелятор удовлетворяет уравнению

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{nm} + s \right) \langle \delta f_{nm}^{\text{src}}(t) \delta f_{n'm'}^{\text{src}*}(t') \rangle = 0$$

с начальным условием (3.17) ( $s > 0$  – малая добавка, обеспечивающая ослабление корреляций на больших временах). Предполагая стационарность системы, можно перейти к фурье-компонентам по времени, и для  $\omega \neq 0$  получаем

$$(\delta f_{nm}^{\text{src}} \delta f_{n'm'}^{\text{src}*})_{\omega} = \pi \delta(\omega - \omega_{nm}) \delta_{nn'} \delta_{mm'} (f_m + f_n), \quad (3.18)$$

где  $(\dots)_{\omega}$  обозначает спектральную плотность, определяемую в стационарном случае соотношением

$$\langle x_{\omega} y_{\omega'} \rangle = \langle x_{\omega} y_{-\omega'}^* \rangle = 2\pi (xy)_{\omega} \delta(\omega + \omega'), \quad (3.19)$$

и связанную с корреляционной функцией  $\langle x(t+\tau)y(t) \rangle$  (в стационарном случае выполняется соотношение  $\langle x(t+\tau)y(t) \rangle = \langle x(\tau)y(0) \rangle$ ), то есть эта функция не зависит от времени  $t$ ) Фурье-преобразованием

$$(xy)_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(\tau)y(0) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (3.20)$$

Используя обратное преобразование, можно выразить

корреляционную функцию через спектральную плотность:

$$\langle x(t)y(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (xy)_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} 2(xy)_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (3.21)$$

Здесь отдельно выписано интегрирование только по положительным частотам, что часто используется при описании спектральных характеристик. Необходимо напомнить, что

$$(xy)_{\omega} = (yx)_{-\omega} = (yx)_{\omega}^*. \quad (3.22)$$

Если рассматривается нестационарный случай, то  $f_n$  медленно меняются со временем, и формулы (3.18)–(3.22) выполняются лишь приближенно, с точностью до отношения быстрых характерных времен  $2\pi\omega_{nm}^{-1}$  ко времени релаксации. Малость этого параметра связана с предположением малости выделенного гамильтониана взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$ . В таком случае корреляционные функции типа  $\langle x(t+\tau)y(t) \rangle$  слабо зависят от времени  $t$  и существенно — от времени  $\tau$ . Переходя к Фурье-компонентам по  $\tau$ , получаем спектральные характеристики, медленно меняющиеся со временем  $t$ . Такое двойное представление в переменных время-частота возможно в случае существенной разницы характерных времен системы. Медленная зависимость от  $t$  будет выделяться отделением этого аргумента функций точкой с запятой от остальных переменных. Кроме того, предполагается, что возмущение системы внешним полем является слабым, и возбужденные состояния гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$  не изменяются. В частности, со временем не меняются состояния системы  $|n\rangle$ , их энергии  $E_n$  и матричные элементы  $\mathbf{D}_{nm}$ .

Если перейти к Фурье-компонентам и предположить малость матричных элементов  $\mathcal{H}_{\text{int}}$ , то из (3.10) можно получить уравнение для индуцированной внешним полем добавки к функции распределения:

$$\begin{aligned} (-i\omega + s + i\omega_{nm}) \delta f_{nm}^{\text{ind}}(\omega; t) = \\ = \frac{i}{\hbar} (f_m(t) - f_n(t)) \int \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega; t) d^3r, \end{aligned}$$

где вместо  $\mathcal{R}_{nm}$  используется ее диагональное приближение, и для сходимости интегралов Фурье в уравнения добавлен малый релаксационный член, пропорциональный  $s \rightarrow 0$ . Отсюда полная добавка к функции распределения имеет вид

$$\begin{aligned} \delta f_{nm}(\omega; t) &= \delta f_{nm}^{\text{src}}(\omega; t) + \\ &= \frac{f_n(t) - f_m(t)}{\hbar(\omega + i s - \omega_{nm})} \int \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega; t) d^3 r. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Ниже в уравнениях медленная зависимость от времени  $t$  будет часто опускаться.

Учитывая (3.15), получаем соотношение между поляризацией и электрическим полем:

$$P_i(\mathbf{r}, \omega; t) = \int \tilde{\alpha}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega; t) E_j(\mathbf{r}', \omega; t) d^3 r' + P_i^{\text{src}}(\mathbf{r}, \omega; t). \quad (3.24)$$

Здесь введен тензор поляризуемости

$$\tilde{\alpha}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega; t) = \sum_{nm} (D_i(\mathbf{r}))_{mn} (D_j(\mathbf{r}'))_{nm} \frac{f_n(t) - f_m(t)}{\hbar(\omega + i s - \omega_{nm})}. \quad (3.25)$$

Поляризационный источник  $\mathbf{P}^{\text{src}}$  связан с источником  $\delta f_{nm}^{\text{src}}$  формулой, аналогичной (3.15). Учитывая соотношение (1.3), можно получить тензор диэлектрической проницаемости через тензор поляризуемости:  $\tilde{\epsilon}_{ij} = 1 + 4\pi\tilde{\alpha}_{ij}$ .

В формуле (3.24) можно перейти к Фурье-компонентам по волновому вектору  $\mathbf{k}$ :

$$P_i(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \alpha_{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) E_j(\omega, \mathbf{k}') d^3 k' + P_i^{\text{src}}(\omega, \mathbf{k}),$$

где

$$\tilde{\alpha}_{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \sum_{nm} (D_i(-\mathbf{k}))_{mn}^* (D_j(-\mathbf{k}'))_{nm} \frac{f_n - f_m}{\hbar(\omega + i s - \omega_{nm})}. \quad (3.26)$$

В пространственно-однородной системе тензор поляризуемости (3.25) зависит только от разности  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , в соответствии с чем

$$\tilde{\alpha}_{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \tilde{\alpha}_{ij}(\omega, \mathbf{k}). \quad (3.27)$$

Если, кроме того, система изотропна,  $\tilde{\alpha}_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  сводится к сумме двух тензоров, один из которых пропорционален  $\delta_{ij}$ , а другой —  $k_i k_j / \mathbf{k}^2$  (в изотропной системе невозможно построить никаких других тензоров):

$$\tilde{\alpha}_{ij} = \tilde{\alpha}^{\parallel} k_i k_j / \mathbf{k}^2 + \tilde{\alpha}^{\perp} (\delta_{ij} - k_i k_j / \mathbf{k}^2), \quad (3.28)$$

где введены два скаляра: продольная  $\tilde{\alpha}^{\parallel}$  и поперечная  $\tilde{\alpha}^{\perp}$  поляризуемости. В таком случае, если  $\tilde{\alpha}^{\parallel} \neq \tilde{\alpha}^{\perp}$ , то зависимость  $\tilde{\alpha}_{ij}$  от  $\mathbf{k}$



становится неаналитической в пределе  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Умножая (3.28) на  $k_i k_j$  и производя суммирование по  $i$  и  $j$ , можно получить выражение для продольной поляризуемости

$$\tilde{\alpha}^{\parallel}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar k^2} \sum_{nm} \left( |\tilde{\rho}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \frac{f_n - f_m}{\omega + is - \omega_{nm}}, \quad (3.29)$$

где было использовано уравнение непрерывности (1.4), из которого для изотропной системы из него следует соотношение

$$\left( |\tilde{\rho}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} = \left( |\mathbf{k} \mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} = \frac{k^2}{3} \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}}.$$

Далее в большинстве случаев мы будем предполагать, что  $\tilde{\alpha}^{\parallel} = \tilde{\alpha}^{\perp}$ . В таком случае  $\tilde{\alpha}_{ij} = \tilde{\alpha} \delta_{ij}$ , откуда

$$\tilde{\alpha}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{3\hbar} \sum_{nm} \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \frac{f_n - f_m}{\omega + is - \omega_{nm}}. \quad (3.30)$$

Поскольку в соответствии с соотношениями (3.27) дельта-функция  $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  уже выделена из поляризуемости, обозначение  $\left( |\cdot|^2 \right)_{-\mathbf{k}}$  в уравнениях (3.29) и (3.30) имеют тот же смысл, что и спектральная плотность  $(x^2)_{\omega}$  в формуле (3.19), то есть являются коэффициентами перед соответствующей дельта-функцией, например,

$$\left( \tilde{\rho}(-\mathbf{k}) \right)_{nm}^* \left( \tilde{\rho}(-\mathbf{k}') \right)_{nm} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left( |\tilde{\rho}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}}.$$

В таких обозначениях диэлектрическая проницаемость принимает вид

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = 1 + \frac{4\pi}{3\hbar} \sum_{nm} \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \frac{f_n - f_m}{\omega + is - \omega_{nm}}. \quad (3.31)$$

Ее мнимая часть равна

$$\epsilon_2(\omega, \mathbf{k}) = 1 + \frac{4\pi^2}{3\hbar} \sum_{nm} \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} (f_m - f_n) \delta(\omega - \omega_{nm}). \quad (3.32)$$

Меняя индексы, по которым происходит суммирование,  $n \leftrightarrow m$ , и используя очевидное соотношение  $\omega_{nm} = -\omega_{mn}$ , легко показать нечетность мнимой части  $\tilde{\epsilon}$  и четность действительной:  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}^*(-\omega, -\mathbf{k})$ . Обобщение этого соотношения на анизотропный случай имеет вид:

$$\tilde{\epsilon}_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}_{ji}^*(-\omega, -\mathbf{k}).$$

В неравновесном состоянии система в общем случае неоднородна и неизотропна. В таком случае необходимо использовать общее

выражение

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega; t) = & \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \\ & + 4\pi \sum_{nm} (D_i(\mathbf{r}))_{nm} (D_j(\mathbf{r}'))_{nm} \frac{f_n(t) - f_m(t)}{\hbar(\omega + is - \omega_{nm})}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

в координатном представлении и формулу, аналогичную (3.26) в представлении волновых векторов. Отличие неравновесной диэлектрической проницаемости от равновесной описывает целый ряд эффектов, в частности, наведенное поглощение.

Наличие  $k^2$  в знаменателе уравнения (3.29) связано с экранированием электромагнитного поля, если

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \left( |\tilde{\rho}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \neq 0. \quad (3.34)$$

В таком случае в длинноволновом пределе знаменатель первого члена в правой части уравнения (1.5) не зависит от  $\mathbf{k}$ , и электрическое поле точечного заряда падает быстрее любой степени расстояния (в большинстве случаев экспоненциально). Можно показать, что для локализованных состояний предел (3.34) равен нулю. Тем самым экранирование кулоновского поля напрямую связано с наличием делокализованных возбуждений, например, свободных электронов.

### 3.3 Флуктуационно-диссипационная теорема

Для дальнейшего обсуждения необходимо выразить электрическое поле через флуктуации матрицы плотности. Используя приведенную выше формулу (3.18) для коррелятора  $\delta f_{nm}^{\text{src}}$ , можно получить

$$(\delta \mathbf{P} \delta \mathbf{P})_{\omega, \mathbf{k}}^{\text{src}} = \pi \sum_{nm} \delta(\omega - \omega_{nm}) \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} (f_n + f_m). \quad (3.35)$$

С помощью формулы (1.7) получаем спектральную плотность флуктуаций продольных компонент поля  $\mathbf{E}^{\parallel}(\omega, \mathbf{k}) \parallel \mathbf{k}$ :

$$\left( \delta \mathbf{E}^{\parallel} \delta \mathbf{E}^{\parallel} \right)_{\omega, \mathbf{k}} = \frac{16\pi^3}{k^2} \sum_{nm} \frac{\left( |\tilde{\rho}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}}}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})|^2} (f_n + f_m) \delta(\omega - \omega_{nm}) \quad (3.36)$$

и спектральную плотность флуктуаций поперечных компонент  $\mathbf{E}^{\perp}(\omega, \mathbf{k}) \perp \mathbf{k}$  (таких компонент две, и они взаимно перпендикулярны):

$$\begin{aligned}
(\delta \mathbf{E}^\perp \delta \mathbf{E}^\perp)_{\omega, \mathbf{k}}^{\text{src}} &= \\
&= \frac{32\pi^3}{3} \sum_{nm} \frac{(\mathbf{D}_{nm} |^2)_{-\mathbf{k}}}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2|^2} (f_n + f_m) \delta(\omega - \omega_{nm}). \quad (3.37)
\end{aligned}$$

Эти спектральные плотности являются четными функциями частоты  $\omega$ . Формулы (3.36) и (3.37) описывают флуктуации не только в равновесной среде, но также и в среде, находящейся в неравновесном состоянии (но достаточно близко от равновесного состояния, что более подробно рассмотрено у Климонтовича, 1980). Эти формулы справедливы, если неравновесное состояние однородно и изотропно.

Формулы (3.35)–(3.37) могут быть обобщены на неоднородный случай в приближении отсутствия пространственной дисперсии, то есть когда  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}(\omega)$ . В таком случае координатная зависимость коррелятора компонент электрического поля имеют вид

$$\begin{aligned}
\langle E_i(\omega, \mathbf{r}; t) E_j^*(\omega, \mathbf{r}'; t) \rangle_\omega &= \\
&= \pi \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 K_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) K_{jl}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \times \\
&\quad \times \sum_{nm} \delta(\omega - \omega_{nm}) (\mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r}_1))_k (\mathbf{D}_{mn}^*(\mathbf{r}_2))_l (f_m(t) + f_n(t)), \quad (3.38)
\end{aligned}$$

где ядро  $K_{ij}(\mathbf{r})$  определено соотношением (1.12) и включает в себя квазистационарное поле диполя и поперечное поле излучения этого диполя.

В состоянии равновесия  $f_n^0$  описывается распределением Гиббса (3.12), откуда легко получить

$$(f_m^0 + f_n^0) = (f_m^0 - f_n^0) \text{cth} \frac{\hbar \omega_{nm}}{2k_B T}. \quad (3.39)$$

Подстановка этого выражения в (3.36) и (3.37) приводит к соотношениям Каллена – Велтона (см., например, Силин, Рухадзе, 1961)

$$\begin{aligned}
(\delta \mathbf{E}^{\parallel} \delta \mathbf{E}^{\parallel})_{\omega, \mathbf{k}} &= \frac{4\pi\hbar \epsilon_2(\omega, \mathbf{k})}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})|^2} \text{cth} \frac{\hbar \omega}{2k_B T} = \\
&= 4\pi\hbar \text{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} \right) \text{cth} \frac{\hbar \omega}{2k_B T}, \quad (3.40)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\delta \mathbf{E}^\perp \delta \mathbf{E}^\perp)_{\omega, \mathbf{k}} &= \frac{8\pi\hbar \varepsilon_2(\omega, \mathbf{k})}{|\tilde{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2|^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} = \\
&= 8\pi\hbar \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}.
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Эти соотношения выражают флуктуационно-диссипационную теорему для электрического поля в среде.

В соотношения (3.40), (3.41) входит гиперболический котангенс, который можно записать в виде

$$\operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} = 2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right]. \tag{3.42}$$

Первый член в этой сумме соответствует нулевым колебаниям поля, а второй член соответствует распределению Бозе для фононов.

Флуктуации продольного поля отличны от нуля только для таких частот, для которых мнимая часть диэлектрической проницаемости не обращается в ноль. Кроме того, флуктуации резко возрастают, когда  $\tilde{\varepsilon}$  приближается к нулю. Это соответствует флуктуационному возбуждению плазменных мод (см. выражение (1.13) и параграф 2). Флуктуации поперечного поля не равны нулю даже при  $\varepsilon_2 = 0$ , то есть в области прозрачности вещества. Вычисляя предел, соответствующий обращению в ноль знаменателя в соответствии с (1.14), получаем

$$\begin{aligned}
&\operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\varepsilon_1(\omega) + i0 \cdot \operatorname{sign} \omega - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right] = \\
&= \frac{\pi\omega}{2cn(\omega)} \left[ \delta(|\mathbf{k}| - \omega n(\omega)/c) + \delta(|\mathbf{k}| + \omega n(\omega)/c) \right],
\end{aligned} \tag{3.43}$$

где  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega, 0)}$  — показатель преломления (1.10) в области прозрачности. Интегрируя по всем волновым векторам, можно получить

$$\begin{aligned}
2(\mathbf{E}^\perp \mathbf{E}^\perp)_\omega &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, 2(\mathbf{E}^\perp \mathbf{E}^\perp)_{\omega, \mathbf{k}} = \\
&= \frac{8\hbar\omega^3 n}{c^3} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right].
\end{aligned}$$

Коэффициент 2 появляется из-за того, что интегрирование проводится только по положительным частотам. Учитывая, что на интервал  $d\omega$  приходится энергия (см. Ландау, Лифшиц, 1959)

$$\frac{1}{8\pi} \left[ 2(\mathbf{E}^\perp \mathbf{E}^\perp)_\omega \frac{d(\omega\epsilon)}{d\omega} + 2(\mathbf{H}^\perp \mathbf{H}^\perp)_\omega \right] \frac{d\omega}{2\pi},$$

и, кроме того, в поперечной волне  $|\mathbf{H}| = n|\mathbf{E}|$ , получаем, что энергия  $\mathcal{U}$  электромагнитного поля в равновесном состоянии при температуре  $T$  в единице объема в частотном интервале  $d\omega$  равна

$$\frac{d\mathcal{U}}{d\omega} = \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] \frac{\omega^2 n^2}{\pi^2 c^3} \frac{d(n\omega)}{d\omega}.$$

Это выражение соответствует энергии черного излучения в среде с показателем преломления  $n(\omega)$  с учетом нулевых колебаний (см. Ландау, Лифшиц, 1978).

В неравновесном случае флуктуации поля (3.36), (3.37) отличаются от равновесных (3.40), (3.41) из-за отличия функции распределения  $f_n$  от равновесной  $f_n^0$ . Это отличие входит в формулы (3.36) и (3.37) не только явным образом, но также и через отличие диэлектрической проницаемости (3.31) от равновесной. Люминесценция твердых тел как раз и является превышением флуктуаций поперечного поля над уровнем тепловых флуктуаций.

### 3.4 Кинетическое уравнение в поляризованном приближении

Из уравнений (3.10) можно получить кинетическое уравнение для функции  $f_n$ . После усреднения правых частей уравнений (3.10) для диагональных компонент матрицы плотности члены, содержащие  $f_n$ , сокращаются, и остаются только средние значения типа  $\langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} \delta f_{mn} \rangle$ . Используя выражение для гамильтониана взаимодействия (3.15), можно получить кинетическое уравнение

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_m \int \langle \delta f_{nm} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle \mathbf{D}_{mn}(\mathbf{r}) d^3 r \equiv I_n(t), \quad (3.44)$$

где введено обозначение  $I_n(t)$  для интеграла столкновений. Подставляя (3.23) в (3.44), можно записать интеграл столкновений через спектральную плотность флуктуаций поля:

$$I_n = \frac{V}{3\hbar^2 (2\pi)^2} \sum_m \int d\omega d^3 k \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{nm}) \times \\ \times \left\{ \left[ (\delta \mathbf{E}^\parallel \delta \mathbf{E}^\parallel)_{\omega \mathbf{k}} + (\delta \mathbf{E}^\perp \delta \mathbf{E}^\perp)_{\omega \mathbf{k}} \right] (f_m - f_n) - \right.$$

$$-4\pi\hbar \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} - \frac{2}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right] (f_m + f_n) \Big\}. \quad (3.45)$$

В отличие от выражений для энергии поля, интегрирование по частотам  $\omega$  производится в пределах от  $-\infty$  до  $\infty$ . Первый член в квадратных скобках соответствует взаимодействию с продольным полем, в то время как второй — с поперечным полем. Поскольку соотношения (3.40), (3.41) удовлетворяются в равновесном состоянии, то, учитывая (3.42), получаем, что в равновесном состоянии интеграл столкновений  $I_n$  обращается в ноль.

Чтобы выделить вклад в интеграл столкновений, возникающий из-за переходов, индуцированных электрическим полем, и от спонтанных переходов, необходимо вычесть вклад нулевых колебаний из объемной плотности энергии электромагнитного поля:

$$\begin{aligned} \pi\sigma_{\omega\mathbf{k}} &= \frac{1}{4\pi} (\delta\mathbf{E}\delta\mathbf{E})_{\omega\mathbf{k}} - \\ &- \hbar \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} - \frac{2}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right] \operatorname{sign} \omega. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Подстановка плотности нулевых колебаний в (3.45) дает

$$\begin{aligned} I_n &= \frac{V}{3\hbar^2\pi} \sum_m \int d\omega d^3k \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{nm}) \times \\ &\times \left\{ \pi\sigma_{\omega\mathbf{k}} (f_m - f_n) - 2\hbar \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} - \frac{2}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times (f_m \theta(-\omega_{nm}) + f_n \theta(\omega_{nm})) \right\} \equiv \\ &\equiv \int d\omega d^3k \left\{ \sum_{m < n} [\sigma_{\omega\mathbf{k}} B_m^n (f_m - f_n) - A_m^n f_n] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m > n} [\sigma_{\omega\mathbf{k}} B_m^n (f_m - f_n) + A_m^n f_m] \right\}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Здесь мы ввели коэффициенты Эйнштейна  $A_m^n$  и  $B_m^n$ , характеризующие соответственно спонтанные и индуцированные процессы:

$$B_m^n = \frac{1}{3\hbar^2} \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{nm}),$$

$$A_m^n = \frac{2}{3\hbar\pi} \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{nm}) \times \\ \times \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} - \frac{2}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right].$$

Порядок суммирования по  $n$  и  $m$  записан в предположении, что энергии  $E_n$  растут с ростом  $n$ . Индуцированные процессы вызываются как внешним электромагнитным полем, так и равновесными и неравновесными колебаниями поля.

Диэлектрическая проницаемость и плотность энергии электромагнитного поля в уравнениях (3.45) и (3.47) усредняются по ансамблю систем с функцией распределения  $f_n$ . Но эта функция распределения появляется в интегралах столкновения еще в одном месте явным образом. Независимое усреднение возможно только в случае, если точки излучения и поглощения виртуальных фотонов принадлежат различным статистически независимым подсистемам. Таким образом, в этом приближении вся система разбивается на подсистемы, которые могут взаимодействовать между собой только путем обмена фотонами. Функция распределения  $f_n$  в этом случае является функцией распределения этих подсистем, а не для всей системы в целом.

Интеграл столкновений может быть также записан в форме интеграла столкновений Больцмана, если в (3.45) подставить выражения (3.32), (3.36) и (3.37):

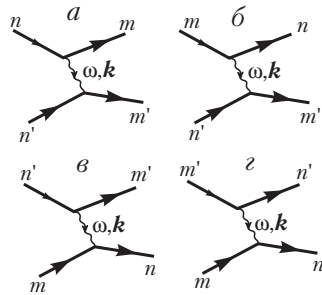


Рис. 7. Различные процессы, вносящие вклад в интеграл столкновений (3.48)

$$\begin{aligned}
I_n = & \frac{4V\pi}{9\hbar^2} \sum_{mn'm'} \int d\omega d^3k \left( |\mathbf{D}_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \left( |\mathbf{D}_{n'm'}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \times \\
& \times \delta(\omega - \omega_{nm}) \delta(\omega - \omega_{n'm'}) \left[ \frac{1}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})|^2} + \frac{2}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2|^2} \right] \times \\
& \times (f_m f_{n'} - f_{m'} f_n) \}. \tag{3.48}
\end{aligned}$$

В такой формулировке поле исключается из интеграла столкновений, и процесс рассеяния (столкновения) более явным образом описывается в терминах обмена продольными (первый член в квадратных скобках) или поперечными (второй член) фотонами. Таким образом, система, например, переходит из состояния  $n$  в состояние  $m$ , испуская фотон с энергией  $\hbar\omega = \hbar\omega_{nm}$  и импульсом  $\hbar\mathbf{k}$ , после чего этот фотон поглощается другой частью системы, переходящей из состояния  $m'$  в  $n'$ . Другие возможные процессы изображены на рис. 7.

Формулы (3.47) и (3.48) приводят к различным интерпретациям процессов, описываемых интегралом столкновений. Переходы, приводящие к испусканию и последующему поглощению фотонов, явным образом выделяются в форме (3.48) интеграла столкновений. Фотоны, участвующие в этих процессах, должны быть поглощены или испущены в рассматриваемой конденсированной среде, и не могут покинуть ее. С другой стороны, в интеграле столкновений в форме (3.47) происхождение поглощаемых фотонов (в членах, описывающих индуцированные процессы) или судьба испущенных фотонов (в членах, описывающих спонтанные и индуцированные процессы) не конкретизируется. Тем самым интеграл столкновений в форме (3.47) удобно использовать при рассмотрении системы во внешнем электромагнитном поле или в случае, когда испущенные поперечные фотоны покидают рассматриваемую систему. Ниже мы будем использовать также и смешанную форму интеграла столкновений.

Если неравновесное состояние является анизотропным и неоднородным, необходимо использовать выражения для корреляторов компонент поля в форме (3.38) и выражения для нелокальной диэлектрической проницаемости (3.33). Это приводит к следующей форме интеграла столкновений:

$$\begin{aligned}
I_n = & \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{mn'm'} \int d\omega \times \\
& \times \left| \sum_{ik} \int d^3r d^3r_1 K_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) (\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{r}))_i (\mathbf{D}_{m'n'}(\mathbf{r}_1))_k \right|^2 \times \tag{3.49} \\
& \times \delta(\omega - \omega_{nm}) \delta(\omega - \omega_{n'm'}) (f_m f_{n'} - f_{m'} f_n) \}.
\end{aligned}$$



где  $K_{ij}(\mathbf{r})$  определяется формулой (1.12). Такая форма удобна в том случае, если функции  $|n\rangle$  локализованы в ограниченных пространственных областях, а переходы происходят также в локализованные состояния  $|m\rangle$ . В таком случае интеграл (3.49) будет описывать диполь-дипольный (для обмена продольными фотонами) и радиационный (в случае поперечных фотонов) перенос энергии между локализованными состояниями. Подробное рассмотрение этих вопросов будет проведено в параграфах ? и ?.

## Глава 2

### Состояния в недеформируемой решетке

#### § 4 Электронные состояния в недеформируемой решетке

##### 4.1 Иерархия приближений в теории твердого тела

В предыдущей главе было показано, что для получения конкретных результатов необходимо уметь вычислять волновые функции в твердом теле. Поскольку в одном кубическом сантиметре вещества находится порядка  $10^{23}$  частиц, вычислить точно волновые функции невозможно. При изучении твердого тела широко используются различные приближения, что соответствует различным представлениям гамильтониана  $H_0$ . В связи с этим сделаем несколько общих замечаний об иерархии приближений, используемых в физике твердого тела.

Для описания различных явлений, связанных с взаимодействием света с веществом, необходимо использовать разные приближения. Так, при описании поглощения света при больших энергиях фотонов, в глубине области фундаментального поглощения, часто оказывается достаточно применить простейшее приближение — описывать невзаимодействующие электроны в поле недеформируемой решетки из ионных остовов. Однако для описания явлений на краю фундаментального поглощения необходимо учитывать взаимодействие между электронами. Это дает качественно правильное описание спектра поглощения. Для того чтобы описать форму линии краевого поглощения, приближение о недеформируемой кристаллической решетке уже не пригодно, и необходимо пользоваться представлением о фононах — квантах колебаний решетки. В области примесного поглощения приходится отказываться от идеальности кристалла. Форма же линии поглощения примеси в принципе не может быть описана в

приближении недеформируемой решетки. В области сильного поглощения в ряде твердых тел нельзя даже пользоваться рассмотрением взаимодействия с фотонами в рамках теории возмущения. Это приводит к представлениям о поляритоне.

Подобный список различных приближений может быть продолжен. Естественно, что для описания каждого явления необходимо ограничиться простейшим приближением, адекватно описывающим характерные черты данного явления. Такое разнообразие приближений в твердом теле приводит к ряду методических трудностей, когда более сложное приближение строится практически в отрыве от предыдущего, а их взаимосвязь часто опускается. Кроме того, в различных приближениях пользуются несколько различным языком. Это ведет к тому, что близкие явления называются различными терминами, например возбужденное состояние примеси и экситон, захваченный примесью, с соответствующей путаницей в интерпретации физических результатов.

Расчету электронных свойств твердых тел посвящено большое количество прекрасных книг (см., например, Займан, 1964, 1971, Callaway, 1964, Madelung, 1973, Slater, 1974 и т.д.), и здесь не будут обсуждаться все связанные с такими расчетами проблемы. Поскольку основное внимание в данной книге уделяется спектроскопии твердых тел, мы ограничимся введением только основных понятий.

#### 4.2 Одноэлектронное приближение

В соответствии с вышесказанным начнем описание твердого тела с простейшего приближения. Гамильтониан твердого тела в нерелятивистском пределе имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_0 = & \sum_I \frac{\hat{\mathbf{p}}_I^2}{2M_I} + \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \\ & - \sum_{i, I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{\mathcal{H}}_s . \end{aligned} \quad (4.1)$$

Здесь первый член описывает кинетическую энергию ядер, второй — электронов. Третий, четвертый и пятый члены описывают кулоновское взаимодействие соответственно между ядрами и ядрами, между электронами и ядрами и между электронами и электронами. В последний член, символически записанный как  $\hat{\mathcal{H}}_s$ , включены все спин-орбитальные эффекты. В основном в этот член вносит вклад спин-орбитальное взаимодействие для электронов.

Этот гамильтониан описывает практически все эффекты в твердом теле. Однако в такой записи пользоваться им бессмысленно —

найти собственные функции  $\hat{\mathcal{H}}_0$  не представляется возможным. Поэтому в качестве первого шага попытаемся максимально упростить выражение (4.1). Воспользуемся тем, что масса ядер  $M$  более чем на три порядка отличается от массы электронов  $m$ . В нулевом приближении можно считать ядра неподвижными (этим приближением мы будем пользоваться до конца данной главы). Это позволяет опустить первый и третий члены: первый член мал по сравнению с кинетической энергией электронов, а третий приводит лишь к постоянному сдвигу начала отсчета энергии. В таком случае  $\hat{\mathcal{H}}_0$  зависит лишь от электронных координат и импульсов:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_i U(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{\mathcal{H}}_s . \quad (4.2)$$

В идеальном кристалле потенциальная энергия электрона в поле ядер  $U(\mathbf{r}_i)$  является периодической функцией  $\mathbf{r}$  с периодами, определяемыми решеткой Браве кристалла. Однако и после такого упрощения решить задачу на собственные функции не представляется возможным. Практически всегда эту задачу решают в так называемом «одноэлектронном» приближении, когда волновая функция аппроксимируется детерминантом Слетера, построенным из функций, каждая из которых зависит от координат только одного электрона. Число таких функций и, следовательно, порядок детерминанта совпадают с числом электронов в твердом теле. Соответствующее приближение в теории многоэлектронных систем называется приближением Хартри — Фока. При этом многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной, но с частичным учетом электрон-электронного взаимодействия.

Собственные функции гамильтониана идеального твердого тела в одноэлектронном приближении определяются квантовыми числами — волновым вектором  $\mathbf{k}$  и номером зоны  $s$ . В периодическом кристалле понятие волнового вектора довольно сильно отличается от понятия волнового вектора электрона в свободном пространстве. Для того, чтобы познакомиться с основными свойствами волновых векторов в кристалле, необходимо оказать несколько слов о теории групп. Об этой абстрактной математической теории написано много превосходных монографий и учебников. Применительно к проблемам физики твердого тела аппарат теории групп изложен, например, в курсе теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, 1958, в «Введении в теорию полупроводников» А. И. Ансельма, 1978 и ряде других учебников, целиком посвященных теории групп (например, Хаммермеш, 1964). Теория групп, исходя из свойств симметрии физической системы, позволяет систематизировать кристаллы по их симметрии, классифицировать электронные состояния как идеального

кристалла, так и кристалла с примесным атомом, определить правила отбора для матричных элементов перехода в системе под действием внешних возмущений. За последовательным изложением теории групп мы отсылаем читателя к вышеупомянутым учебникам, а здесь на практически важных примерах рассмотрим некоторые следствия, широко применяемые в спектроскопии.

Интересующие нас группы симметрии кристалла являются совокупностями операций симметрии, совмещающих кристалл сам с собой. При этом кристалл рассматривается либо как бесконечный, либо на него налагаются циклические граничные условия Борна-Кармана, согласно которым все волновые функции считаются периодическими с периодами, много большими периодов решетки кристалла и кратными последним. В одномерном случае циклические условия Борна-Кармана эквивалентны замыканию длинной цепочки атомов в кольцо. Совокупность всех трансляций кристалла на векторы

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.3)$$

где  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — основные векторы трансляций кристалла, а  $n_i$  — целые числа, образуют группу трансляций кристалла. Кроме трансляций существуют операции симметрии, переводящие эквивалентные векторы в кристалле друг в друга. Эти операции симметрии образуют точечную группу кристаллической решетки. В точечную группу симметрии могут входить: инверсия, повороты вокруг оси на  $60^\circ$  и  $90^\circ$  и кратные им углы; отражения в плоскостях и некоторые комбинации из этих элементов. Точечные группы кристаллов всегда содержат конечное число элементов. Так, одна из самых «богатых» групп точечной симметрии — группа  $O_h$  (группа симметрии куба) — содержит 48 элементов. Полная группа кристалла, так называемая пространственная группа, содержит набор совокупностей элементов трансляций и элементов точечной симметрии. Некоторые группы (называемые несимморфными в отличие от остальных, именуемых симморфными) содержат так называемые неэлементарные трансляции, то есть сдвиг на половину периода совместно с отражением в плоскости (плоскости скольжения), или сдвиг на одну треть периода совместно с поворотом вокруг некоторой оси на  $120^\circ$  (винтовые оси).

Теория групп позволила провести полную классификацию кристаллов. Все кристаллы относятся к семи системам или сингониям: 1) триклинной, 2) моноклинной, 3) ортогональной, или ромбической, 4) квадратичной, или тетрагональной, 5) гексагональной, 6) тригональной, или ромбоэдрической, 7) кубической. В зависимости от типа решетки — простой, базоцентрированной, объемноцентрированной или гранецентрированной — эти семь систем подразделяются на 14 типов решеток. Внутри этих типов можно выделить 230 пространственных групп. Тем самым, например, большинство

щелочно-галогидных кристаллов, обладающих одной и той же пространственной группой, с точки зрения симметрии совершенно идентичны.

Все применения теории групп в квантовой механике основаны на теории представлений групп. Из того факта, что кристаллическая решетка кристалла под действием операций симметрии совмещается сама с собой, не следует, что волновые функции ведут себя так же. В простейшем случае они под действием операторов симметрии домножаются на некоторый фазовый множитель, в более сложных случаях выражаются через линейную комбинацию исходных функций. В системе волновых функций можно выделить базис функций. Под действием операций симметрии  $\hat{P}_S$  каждая базисная функция  $\psi_i$  преобразуется в линейную комбинацию базисных функций:

$$\hat{P}_S \psi_i = \sum_k \Gamma(S)_{ki} \psi_k.$$

Коэффициенты преобразования  $\Gamma_{ki}$  образуют матрицу для каждого элемента группы  $S$ . Совокупность этих матриц для всех элементов группы называется представлением группы.

Представление  $\Gamma(S)_{ki}$  называется приводимым, если с помощью унитарных преобразований можно так преобразовать базис  $\{\psi_i\}$ , что все элементы представления  $\Gamma(S)_{ki}$  для всех элементов  $S$  группы принимают вид

$$\Gamma(S) = \begin{pmatrix} \Gamma'(S) & 0 \\ 0 & \Gamma''(S) \end{pmatrix}$$

причем волновые функции каждой из частей  $\Gamma'$  и  $\Gamma''$  преобразуются через функции своей же части. Сумма размерностей матриц  $\Gamma'$  и  $\Gamma''$  равна размерности матрицы  $\Gamma$ . В противном случае представление называется неприводимым. Неприводимые представления играют основную роль в применениях теории групп в физике. Это связано с тем, что волновые функции, соответствующие определенному уровню энергии, преобразуются по неприводимому представлению.

В качестве примера неприводимых представлений можно привести атомные функции  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и т. д. При этом  $s$ -функции образуют одномерное неприводимое представление,  $p$ -функции — трехмерное неприводимое представление группы вращений вокруг центра атома на произвольные углы. При наложении магнитного поля симметрия системы понижается — остаются только вращения вокруг направления магнитного поля. В этой новой группе все многомерные  $p$ -,  $d$ - и т. д. представления оказываются уже приводимыми. Физически это выливается в расщеплении  $(2l + 1)$ -кратно вырожденного уровня на  $2l + 1$  подуровней.

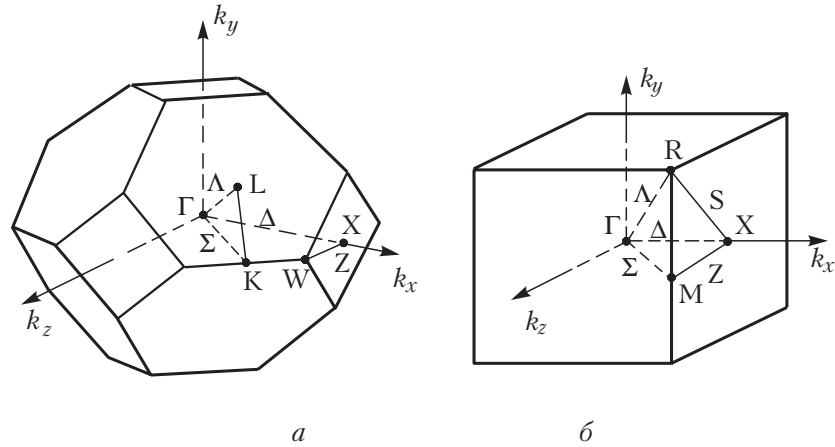


Рис. 8. Зоны Бриллюэна для ГЦК (а) и простой кубической решетки (б). Приведены обозначения высокосимметричных точек.

В качестве другого примера рассмотрим волновую функцию свободного электрона  $V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  ( $V$  является нормировочным объемом системы), которая преобразуется по неприводимому представлению группы трансляций на произвольные векторы. Под действием трансляции на вектор  $\mathbf{a}$  волновая функция умножается на  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{a})$ . Если в первом примере номером неприводимого представления являлось орбитальное квантовое число  $l$ , то в последнем случае — волновой вектор  $\mathbf{k}$ , который может принимать произвольные значения.

Вернемся к пространственной группе кристалла. Неприводимые представления группы трансляций кристалла тоже классифицируются волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Однако теперь волновой вектор может принимать значения только в ограниченной области — так называемой первой зоне Бриллюэна (слово «первая» часто опускается). В одномерном случае первой зоной Бриллюэна является отрезок  $(-\pi/a, \pi/a)$ , где  $a$  — период одномерной цепочки. Форма зоны Бриллюэна в трехмерном случае часто является довольно сложной. На рис. 8 приведены зоны Бриллюэна для гранецентрированного и объемноцентрированного кубических кристаллов. Для удобства обозначений ряд высокосимметричных точек зоны Бриллюэна именуется греческими или латинскими буквами. Центр зоны Бриллюэна (точка  $\mathbf{k} = 0$ ) всегда называется  $\Gamma$ -точкой. Обозначения ряда других точек симметрии приведены на рис. 8. Обычно внутренние точки, соответствующие осям высокой симметрии, обозначаются греческими буквами ( $\Lambda$ ,  $\Delta$ ,  $\Sigma$  и т. д.), а точки, лежащие на границах зоны Бриллюэна — латинскими ( $X$ ,  $K$ ,  $L$  и т. д.).

Можно показать, что в одноэлектронном приближении волновая

функция электрона в кристалле имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = V^{-1/2} u_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (4.4)$$

Здесь  $u_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r} + \mathbf{n})$  — пространственно-периодическая функция с периодами, равными векторам основных трансляций (4.3). Функция (4.4) называется функцией Блоха. Конкретный вид функции  $u_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r})$  определяется гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Блоховская волновая функция характеризуется не только волновым вектором  $\mathbf{k}$ , но и номером зоны  $s$  (аналогичным главному квантовому числу в атоме).

В произвольных точках зоны Бриллюэна уровни энергии не вырождены, т. е. на каждом уровне может находиться по два электрона с противоположно направленными спинами. Однако в точках высокой симметрии возможно вырождение, определяемое пространственной группой кристалла. Для большинства групп максимальная кратность вырождения равна трем. При этом соответствующие электронные состояния чаще всего нумеруют согласно нумерации неприводимых представлений. Так, в  $\Gamma$ -точке в гранецентрированных кубических (ГЦК) кристаллах (например, в NaCl) возможны однократно вырожденные состояния  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , двухкратно вырожденные состояния  $\Gamma_{12}$  и трехкратно вырожденные  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_{25}$ . В зависимости от поведения функций под действием операции инверсии обозначения соответствующих состояний могут иметь дополнительный значок «—» для нечетных по отношению к инверсии волновых функций. К сожалению, общая система обозначений довольно сложна. С ней можно познакомиться в работе Bouckaert, 1936. При уходе из точки  $\mathbf{k} = 0$  большой вектор  $\mathbf{k}$  остается на оси высокой симметрии, например  $\Delta$ , снятое вырождение может быть неполным. Так, на оси  $\Delta$  возможны однократно вырожденные состояния  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  и двухкратно вырожденное  $\Delta_5$ . Можно вывести так называемые соотношения совместности, которые показывают, что, например,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ -состояния переходят в  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ -состояния соответственно,  $\Gamma_{12}$  расщепляется на  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ -состояния,  $\Gamma_{15}$  — на  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$ ,  $\Gamma_{25}$  — на  $\Delta_2$  и  $\Delta_5$  (отсюда, кстати, получается определенное обоснование индексации  $\Gamma$ -состояний).

Поскольку изобразить зависимость энергии состояний от волнового вектора во всей зоне Бриллюэна не представляется возможным, обычно ограничиваются изображением функциональной зависимости  $E(\mathbf{k})$  только вдоль определенных направлений в зоне Бриллюэна.

Приведенная выше классификация состояний справедлива для случая, когда не учитывается спин-орбитальное взаимодействие. При учете этого взаимодействия происходит дополнительное расщепление электронных состояний. Так, шестикратно (при учете двух возможных положений спина электрона) вырожденное состояние



$\Gamma_{25}$  распадается на двукратно вырожденное  $\Gamma_7$  и четырехкратно вырожденное  $\Gamma_8$ -состояния, соответствующие неприводимым представлениям так называемых двойных групп (учитывающих наличие спиновой переменной). Индексы в этом случае уже не имеют наглядной интерпретации.

### 4.3 Приближение почти свободных электронов

Прежде чем рассматривать общий случай, посмотрим, к чему приводит периодичность решетки в одномерном случае в двух пределах. Во-первых, рассмотрим так называемую модель почти свободных электронов. Закон дисперсии для свободных электронов имеет вид  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e$ , причем  $k$  в этой области изменяется в бесконечных пределах. Волновая функция имеет вид  $V^{-1/2} e^{ikx}$ . Теперь введем слабый периодический потенциал  $U(x) = U(x + a)$  и попытаемся привести бесконечную область изменения  $k$  к первой зоне Бриллюэна  $(-\pi/a, \pi/a)$ . Если  $|k| < \pi/a$ , то волновой вектор попадает в первую зону Бриллюэна, и в нулевом приближении волновая функция имеет вид функции Блоха с  $u_{k,0}(x) = 1$ . Если волновой вектор свободного электрона находится в пределах второй зоны Бриллюэна (например,  $\pi/a < k' < 2\pi/a$ ), то необходимо сдвинуть дисперсионную кривую, введя квазиволновой вектор  $k = k' - 2\pi/a$ . При таком сдвиге квазиволновой вектор попадает в первую зону Бриллюэна, а соответствующая ветвь дисперсионной кривой имеет индекс «1». Волновая функция свободного электрона может быть приведена к функции Блоха после выделения периодической функции  $u_{k,1}(x) = e^{2i\pi x/a}$ :

$$V^{-1/2} e^{ik'x} = V^{-1/2} u_{k,1}(x) e^{ikx}.$$

Эта операция называется приведением к первой зоне Бриллюэна и может быть продолжена для всех волновых векторов. В результате получаем зависимость энергии от волнового вектора, показанную пунктирной кривой на рис. 9. Функция  $E(k)$  становится многозначной функцией, и ее ветви нумеруются от нуля до бесконечности.

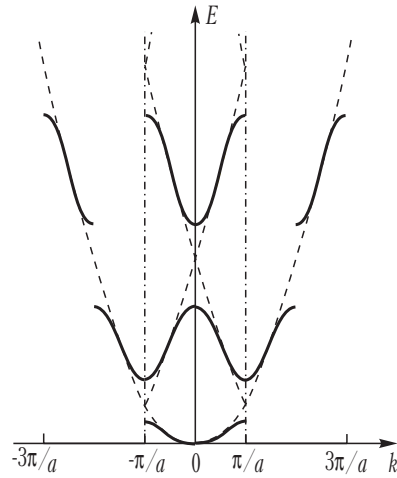


Рис. 9. Зависимость энергии от волнового вектора для одномерного случая в модели свободных электронов (пунктир) и почти свободных электронов (сплошные линии).

Такая картина справедлива только в предположении пренебрежения потенциалом  $U(x)$ . В первом приближении по периодическому возмущению возникнут расщепления пересекающихся уровней, и зависимость энергии от волнового вектора окончательно приобретет вид, показанный на рис. 9 сплошной линией. Слабый потенциал изменяет только области  $k$  вблизи пересекающихся уровней. Расщепление пропорционально квадратному корню из матричного элемента потенциала  $U(x)$  и даже для слабых потенциалов не является пренебрежимым.

Это расщепление состояний создает запрещенные зоны в спектре энергий, то есть зоны, в которых нет решений, соответствующих бесконечной системе. Необходимо отметить, что в приближении почти свободных электронов такие запрещенные зоны возникают только в одномерном случае. В дву- и трехмерных случаях аналогичное расщепление возникает на границах зоны Бриллюэна и в некоторых точках высокой симметрии в зоне Бриллюэна, но при этом щели в различных высокосимметричных точках сдвинуты друг относительно друга, и поэтому зоны разрешенных энергий в одних направлениях перекрываются с зонами запрещенных энергий в других направлениях в зоне Бриллюэна. Дисперсия состояний для ГЦК-решетки с параметрами, соответствующими твердому ксенону, приведена на рис. 10.

Закон дисперсии  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  может быть переписан в виде, более удобном для проведения оценок:  $E(k) = Ry (ka_B)^2$ , где введена постоянная Ридберга для атома водорода  $Ry = \hbar^2 / 2m_e a_B^2 = 13,6$  эВ, а  $a_B = \hbar^2 / m_e e^2 = 0,053$  нм — боровский радиус. Пользуясь этой

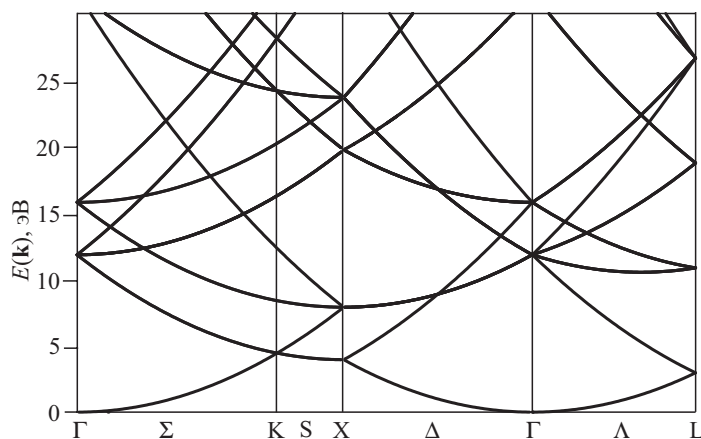


Рис. 10. Закон дисперсии электронов для почти свободных электронов в ГЦК-решетке с постоянной решетки, соответствующей твердому ксенону.

формулой легко оценить энергию, при которой возникает первое пересечение волнового вектора с границей зоны Бриллюэна  $k = \pi/a$ :  $E(\pi/a) = \text{Ry} (\pi a_B / a)^2$  и для постоянной решетки  $a = 0,25$  нм имеет значение порядка 6 эВ.

Приближение слабо связанных электронов имеет не только методическое значение, но оно адекватно описывает высоколежащие состояния в зоне проводимости, энергия которых больше 10–30 эВ. Более того, для таких электронных состояний периодическим потенциалом можно часто пренебречь, и такие электроны могут рассматриваться как свободные (с массой  $m_e$ , равной массе свободных электронов).

#### 4.4 Приближение сильно связанных электронов

Другой простейший пример — приближение сильно связанных электронов. Оно пригодно для описания остовных электронов. В простейшем случае предполагается, что окружающие атомы и ионы слабо воздействуют на электронное состояние выделенного атома. Одноэлектронная волновая функция  $\varphi_\alpha$  изолированного атома, соответствующая состоянию  $\alpha$  с энергией  $\varepsilon_\alpha$ , удовлетворяет уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + w(\mathbf{r}) - \varepsilon_\alpha \right] \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = 0,$$

в которое входит потенциал иона  $w(\mathbf{r})$ , действующий на рассматриваемый электрон (при этом пренебрегаем всеми корреляционными и обменными эффектами).

В первом приближении можно пренебречь перекрытием волновых функций, относящихся к разным узлам решетки, находящимся в точках  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{n}'$ :

$$\int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \varphi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{n}') d^3r = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{nn}'},$$

где  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}'$  определены в (4.3). Функцию первого приближения, удовлетворяющую теореме Блоха, можно искать в виде

$$\psi_{\mathbf{k}\alpha} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{n}),$$

где  $N$  — число атомов в кристалле (для простоты кристалл предполагается одноатомным). Гамильтониан электрона в кристалле отличается от гамильтониана одного атома наличием потенциальных энергий от соседних атомов:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{n}} w(\mathbf{r} + \mathbf{n}).$$

При этом энергия электрона в первом приближении имеет вид

$$E_{\alpha}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\alpha} + \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r} + \mathbf{n}) \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} \varpi(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) d^3 r .$$

Часто можно ограничиться приближением ближайших соседей, то есть ограничить суммирование по  $\mathbf{n}$  только первой координационной сферой (в то же время в сумме по  $\mathbf{m}$  можно оставить все члены, поскольку потенциал  $\varpi(\mathbf{r})$ , имеющий на больших расстояниях дальнедействующий характер, спадает существенно медленнее, чем атомные волновые функции  $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ ). В этом случае для простой кубической решетки закон дисперсии имеет следующий вид:

$$E_{\alpha}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\alpha} - w_0 - 2w_a [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a] , \quad (4.5)$$

где

$$w_0 = - \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} \varpi(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) d^3 r > 0 ,$$

$$w_a = - \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} \varpi(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) d^3 r .$$

Величина  $w_0$  определяет сдвиг середины зоны по отношению к основному уровню изолированного атома, а  $2|w_a|$  — ширину зоны разрешенных энергий.

Для длинноволновых состояний ( $ka \ll 1$ ) можно разложить  $E_{\alpha}(\mathbf{k})$  в ряд по  $ka$ :

$$E_{\alpha}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\alpha} - w_0 - 6w_a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} ,$$

где введено понятие эффективной массы  $m^* \equiv \hbar^2 / 2a^2 w_a$ . Знак эффективной массы при  $\mathbf{k} = 0$  зависит от знака  $w_a$ , т. е. она может быть и отрицательной. Эффективная масса электронного возбуждения имеет в квазиклассическом пределе смысл массы во втором законе Ньютона для электронного возбуждения. Это понятие применимо только в непосредственной близости от экстремума ( $ka \ll 1$ ). В случае отрицательной эффективной массы отрицательно заряженный электрон ведет себя в электромагнитном поле как положительно заряженная частица. Положительная эффективная масса соответствует дну зоны разрешенных энергий, а отрицательная — потолку зоны. Поскольку приближение сильно связанных электронов справедливо только при малом перекрытии волновых функций, величина  $w_a$  должна быть относительно малой. Вследствие этого данное приближение справедливо только для узких зон, и поэтому эффективные массы электрона в

таких зонах много больше массы свободного электрона.

Выражение (4.5) достигает экстремума и во всех углах зоны Бриллюэна, то есть в точках  $|k_x| = |k_y| = |k_z| = \pi/a$ . Вблизи этих экстремумов закон дисперсии имеет вид

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \varepsilon_\alpha - \omega_0 + 6\omega_a + \hbar^2 \frac{(|k_x| - \pi/a)^2 + (|k_y| - \pi/a)^2 + (|k_z| - \pi/a)^2}{2m^{**}},$$

где  $m^{**} = -m^* = -\hbar^2/2a^2\omega_a$ .

Кроме этих двух экстремумов, зависимость энергии от импульса (4.5) имеет несколько стационарных точек, в которых обращаются в ноль производные  $\partial E_\alpha/\partial \mathbf{k}$ . Например, в точке  $k_x = 0, k_y = k_z = \pi/a$  имеем

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \varepsilon_\alpha - \omega_0 + 6\omega_a + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 (k_y - \pi/a)^2}{2m^{**}} + \frac{\hbar^2 (k_z - \pi/a)^2}{2m^{**}}.$$

Поскольку  $m^*$  и  $m^{**}$  имеют противоположные знаки, энергетические поверхности вблизи от таких точек представляют из себя гиперболоиды. Такие стационарные точки, для которых эффективные массы по разным направлениям имеют различные знаки, называются седловыми точками. В трехмерном случае седловые точки могут быть двух типов: с одной отрицательной и двумя положительными массами, и с двумя положительными и одной отрицательной массой. В окрестности седловой точки движение электрона достаточно необычно: если электрическое поле приложено в одном направлении, электрон ведет себя как отрицательно заряженная частица, а в другом направлении – как положительно заряженная.

На рис. 11 изображены изоэнергетические поверхности в двумерной зоне Бриллюэна для прямоугольной решетки. Для энергий вблизи дна зоны (мы рассматриваем случай  $m^* > 0$ ), то есть для малых  $\mathbf{k}$ , изоэнергетические поверхности являются замкнутыми эллипсами вокруг  $\Gamma$ -точки (в трехмерном случае они являются эллипсоидами или, для кубической решетки – сферами). С ростом

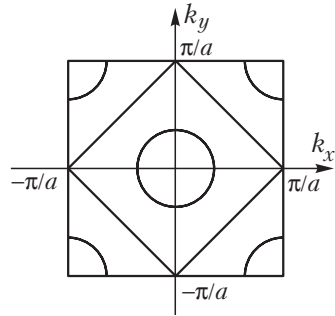


Рис. 11. Изоэнергетические поверхности в простой двумерной кубической решетке в приближении сильной свя-

энергии изоэнергетические поверхности деформируются, и при энергии, равной энергии одной из седловых точек, эти поверхности начинают пересекать границу зоны Бриллюэна. Изоэнергетические поверхности из замкнутых превращаются в открытые, то есть меняется их топология. В схеме расширенных зон Бриллюэна они представляют из себя разнообразные периодические структуры: гофрированные цилиндры и плоскости, а также другие структуры достаточно общего вида. С дальнейшим ростом энергии топология этих изоэнергетических поверхностей меняется по крайней мере еще раз. При последней смене топологии поверхности становятся опять замкнутыми. На рис. 11 четыре части эллипсов около угловых точек зоны Бриллюэна как раз и соответствуют таким замкнутым поверхностям. Из-за периодичности в пространстве квазиимпульса эти части эллипса могут быть объединены в один эллипс вокруг любого из углов зоны Бриллюэна.

Упомянутые выше изменения топологии изоэнергетических поверхностей с ростом энергии от дна зоны до потолка вовсе не являются следствием модели сильной связи, но являются типичными для всех топов одноэлектронного приближения. Это утверждение составляет содержание теоремы Ван Хофа (1953). Изменение топологии происходит также и на потолке и дне зоны, где изоэнергетические поверхности исчезают или появляются, соответственно, с ростом энергии. Тем самым, с каждой зоной связаны как минимум четыре изменения топологии изоэнергетических поверхностей.

Выше рассматривался лишь случай, когда состояние атома, формирующее зону, не является вырожденным. При наличии вырождения (например, если зона формируется из  $p$  или  $d$ -состояний атома) уравнение (4.5) превращается в систему уравнений, и для определения энергии можно записать секулярное уравнение. Например, в случае формирования зоны из  $p$ -состояний для кристалла ГЦК-структуры можно получить (Пантелидес, 1975):

$$\begin{vmatrix} H_1(x, y, z) - E & H_2(y, x) & H_2(z, x) \\ H_2(x, y) & H_1(y, z, x) - E & H_2(z, y) \\ H_2(x, z) & H_2(y, z) & H_1(z, x, y) - E \end{vmatrix} = 0,$$

$$H_1(x, y, z) = (\omega_p - \omega_\pi)[\cos(x + y) + \cos(x - y) + \cos(x + z) + \cos(x - z)] - 2\omega_\pi[\cos(y + z) + \cos(y - z)],$$

$$H_2(x, y) = (\omega_p + \omega_\pi)[\cos(x + y) - \cos(x - y)],$$

$$x = k_x d, \quad y = k_y d, \quad z = k_z d.$$

Здесь  $\omega_p$  и  $\omega_\pi$  — интегралы типа для  $p$ -функций, ориентированных вдоль оси, соединяющей атомы, и перпендикулярно ей,

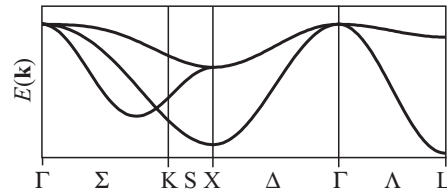


Рис. 12. Дисперсионные кривые в приближении сильной связи для зоны, сформированной  $p$ -функциями атомов (ГЦК-решетка)

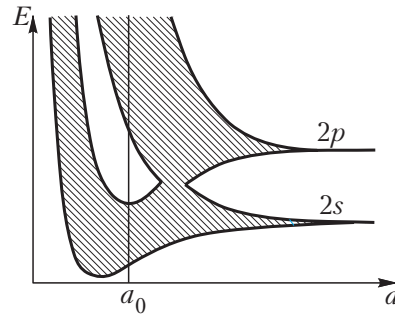


Рис. 13. Изменение разрешенных зон энергий в зависимости от расстояния между атомами в алмазе.

соответственно, а  $2d$  – постоянная решетки. Это кубическое уравнение имеет простые решения для высокосимметричных направлений. Зависимость  $E(\mathbf{k})$  показана на рис. 12. Такого типа зависимость характерна для верхней заполненной зоны в щелочногалогидных соединениях. Видно, что состояния на потолке зоны в  $\Gamma$ -точке являются трехкратно вырожденными и образуют подзоны легких и тяжелых дырок.

На примере приближения сильной связи можно показать образование энергетических зон при сближении системы атомов. Дело в том, что ширина энергетической зоны  $12|w_a|$  зависит от межатомного расстояния, экспоненциально увеличиваясь с уменьшением последнего. При этом можно нарисовать зависимость разрешенных зон энергий как функцию постоянной решетки  $a$  гипотетической системы атомов (рис. 13). Предположим, что атомная система имеет один заполненный и один свободный уровень. При сближении атомов за счет изменения  $w_0$  и  $w_a$  с расстоянием каждый из уровней расширяется при одновременном изменении их положения. Приближение сильной связи, во всяком случае, перестает работать, когда получившиеся зоны энергий начинают пересекаться. После пересечения уже нельзя сказать, что нижняя зона сформирована из нижнего состояния атома, а верхняя – из верхнего. Каждая из зон построена на суперпозиции атомных функций обоих состояний. Такое явление как раз характерно для верхних валентных зон и нижних зон проводимости многих кристаллов. Это приводит к необходимости сильно увеличивать базис атомных функций для расчета энергетических спектров.

В общем случае задача расчета электронных состояний в твердом теле – чрезвычайно громоздкая задача, которая может быть решена только на больших ЭВМ, да и то в достаточно грубых приближениях. Большая часть из этих приближений в своей основе содержит две

рассмотренные выше модели. Так, в приближении присоединенных плоских волн (ППВ, APW) и ряде других весь объем кристалла разбивается на две части: на сферы вокруг атомов и пространство между атомными сферами (такой способ называется muffin-tin, по названию формы для выпечки сдобы). В первой области в качестве базисных используются атомные или ионные функции, во второй — волновые функции свободных электронов. Эти функции сшиваются на границе сфер. Поэтому приближенная волновая функция электрона внутри кристалла оказывается связанной с определенными атомными состояниями (или состояниями ионов в ионных кристаллах).

В сложных кристаллах, содержащих большое число атомов в элементарной ячейке, часто основную роль играют волновые функции группы атомов (так называемого кластера), которые могут быть исследованы независимо от остального объема кристалла. Поэтому до сих пор при изучении сложных систем, которые не могут быть рассчитаны как кристаллы, применяются расчеты молекулярных состояний отдельных групп атомов.

#### 4.5 Плотность зонных состояний в твердом теле

Для характеристики энергетического спектра твердого тела, кроме зависимости энергии от волнового вектора  $E_s(\mathbf{k})$ , можно использовать плотность состояний  $g(E)$ , которая является числом различных состояний, попадающих в единичный интервал энергии около  $E$ :

$$g(E) = \sum_s g_s(E), \quad g_s(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_B} \delta(E_s(\mathbf{k}) - E) d^3k, \quad (4.6)$$

где  $\Omega_B$  — объем зоны Бриллюэна,  $V$  — объем системы. Интеграл в данной формуле можно преобразовать в интеграл по элементам  $dS_{\mathbf{k}}$  изоэнергетической поверхности в  $\mathbf{k}$ -пространстве и по энергии. Выполняя затем интегрирование по энергии (с учетом  $\delta$ -функции в (4.6)), получаем

$$g_s(E) = \frac{V}{8\pi^3} \oint_{E_s(\mathbf{k})=E} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_s(\mathbf{k})|}. \quad (4.7)$$

Около экстремума или стационарной точки, которая достигается при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{ext}}$ , энергию  $E_s(\mathbf{k})$  можно разложить в ряд. В общем случае кристалла произвольной симметрии для невырожденной зоны получаем

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s(\mathbf{k}_{\text{ext}}) + \sum_{i,j=x,y,z} \left( \frac{1}{m} \right)_{ij} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\text{ext}})_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\text{ext}})_j. \quad (4.8)$$

После приведения к главным осям тензор обратной эффективной



массы  $(m^{-1})_{ij}$  может иметь различное число (от 0 до 3) отрицательных компонент. В первом случае (который обозначается как  $M_0$ ), энергия имеет минимум, а в последнем случае ( $M_3$ ) - максимум. Промежуточные случаи ( $M_1$  и  $M_2$ ) соответствуют особенностям типа седловых точек. В соответствии с этим плотность состояний имеет не менее четырех особенностей для каждой зоны, связанные с изменением топологии изоэнергетических поверхностей. Каждая из этих особенностей приводит к неаналитическим добавкам к плотности состояний, которые называются особенностями Ван Хова. Эти особенности впервые обсуждались Ван Ховом (1953) для колебаний решетки. В трехмерном случае эти добавки имеют вид

$$\begin{aligned} M_0: \quad \Delta g_s(E) &\sim \sqrt{E - E_{\text{ext}}} \theta(E - E_{\text{ext}}), \\ M_1: \quad \Delta g_s(E) &\sim -\sqrt{E_{\text{ext}} - E} \theta(E_{\text{ext}} - E), \\ M_2: \quad \Delta g_s(E) &\sim -\sqrt{E - E_{\text{ext}}} \theta(E - E_{\text{ext}}), \\ M_3: \quad \Delta g_s(E) &\sim \sqrt{E_{\text{ext}} - E} \theta(E_{\text{ext}} - E), \end{aligned} \quad (4.9)$$

где  $\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x \leq 0. \end{cases}$

Тем самым вклад от каждой зоны в плотность состояний имеет вид, схематически показанный на рис. 14.

Плотность состояний для зоны, построенной из вырожденных функций, имеет большое число особенностей Ван Хова. В частности, плотности состояний для валентных зон кристаллов с ГЦК и ОЦК решетками показаны на рис. 14б и 14в.

В двумерном и одномерном случаях особенности Ван Хова выражены ярче. Например, в двумерном случае  $\sqrt{\Delta E}$  в формулах (4.9) заменяется на  $\ln \Delta E$ , а в одномерном – на  $(\Delta E)^{-1/2}$ . Хотя окружающий мир явно является трехмерным, двумерный и одномерный случаи

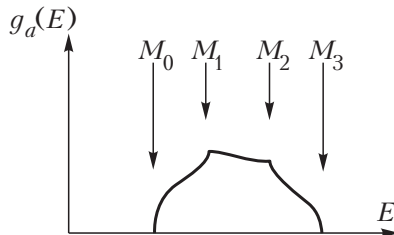


Рис. 14. Схематическое изображение особенностей Ван Хова в простой зоне, образованной невырожденным состоянием.

представляют не только академический интерес. Так, плотности электронных состояний в полимерных цепочках или состояний вдоль дислокаций описываются одномерным случаем, а поверхностные состояния — двумерным.

Плотность состояний в модели свободных электронов с эффективной массой  $m^*$  равна

$$g_{free}(E) = \frac{V(2m^*)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}. \quad (4.10)$$

С учетом вырождения по спину плотность состояний удваивается.

#### 4.6 Заполнение одноэлектронных состояний в твердом теле

Итак, в результате какого-либо расчета получается картина одноэлектронных состояний и соответствующих им зон энергий в твердом теле. После этого необходимо заполнить полученные одноэлектронные состояния электронами твердого тела. При этом в принципе возможны две ситуации (рис. 15). Если верхняя зона, в которой еще находятся электроны, заполнена лишь частично, до уровня, имеющего энергию  $E_F$  (энергия Ферми), то такое вещество оказывается металлом, поскольку для перевода электрона в незанятое состояние, в котором он может двигаться по кристаллу, требуется очень малая энергия. В том случае, если верхняя валентная зона заполнена полностью и, чтобы достичь следующего электронного состояния, в котором электроны могут перемещаться по кристаллу, электрону необходимо приобрести заметную энергию, вещество оказывается диэлектриком или полупроводником. Разница между этими двумя типами твердых тел в случае идеальных кристаллов в основном количественная — ширина запрещенной зоны у диэлектриков выше 3–4 эВ, у полупроводников — ниже этой цифры.

Поскольку, в соответствии с принципом Паули, в одном и том же электронном состоянии могут находиться не более двух электронов, имеющих противоположно направленные спины, кристаллы с нечетным числом электронов на элементарную ячейку всегда создают частично заполненные зоны и, соответственно, являются металлами. Обратное в общем случае не верно: из-за перекрытия нескольких зон многие кристаллы, имеющие четное число электронов на ячейку, тем не менее являются металлами.

Этой картине одноэлектронных состояний в твердом теле присуща определенная ограниченность. В гамильтониане  $\hat{\mathcal{H}}_0$  в процессе заполнения электронами состояний меняется вклад члена, описывающего электрон-электронное взаимодействие. В некоторых случаях это взаимодействие приводит к полной перестройке энергетического

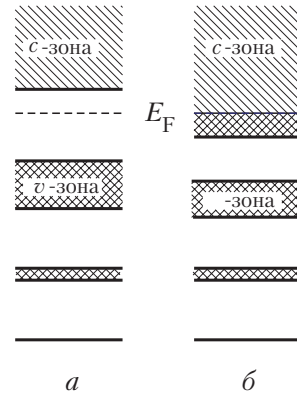


Рис 15. Распределение энергетических зон в твердом теле в одноэлектронном приближении *a* - диэлектрик; *б* - металл. Двойной штриховкой отмечены заполненные зоны.

спектра, что в свою очередь может привести к переходу из металлического в диэлектрическое состояние (так называемые переходы Мотта (см., например, Мотт, Девис, 1971)). Поэтому одноэлектронные переходы обычно не учитывают этот вклад, называемый корреляционной энергией. Последовательное решение в рамках приближения Хартри-Фока, учитывающего корреляционные эффекты, обычно осуществить не удастся. Часто ограничиваются учетом некоторого среднего самосогласованного поля заполненных электронных состояний. Это приводит к разграничению описания одноэлектронных переходов (без учета влияния самосогласованного поля) и переходов в экситонные состояния.

## § 5 Переходы под действием света в идеальном кристалле

### 5.1 Межзонные переходы

Рассмотрим переходы под действием кванта света из одной зоны в другую (так называемые межзонные переходы). При этом будем работать в рамках одноэлектронного приближения. Волновые функции электрона описываются функциями Блоха (4.4)

$$\psi_{\mathbf{k}\alpha} = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}),$$

которым соответствуют энергии  $E_{\alpha}(\mathbf{k})$ . Здесь  $\alpha$  — номер энергетической зоны,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, определенный в зоне Бриллюэна. Матричный элемент перехода из начального состояния  $\mathbf{k}_i, \alpha_i$  в конечное  $\mathbf{k}_f, \alpha_f$  имеет вид

$$\langle f | \mathbf{e} | i \rangle = V^{-1} \int_V e^{-i\mathbf{k}_f \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}_f \alpha_f}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \mathbf{r} u_{\mathbf{k}_i \alpha_i}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}} d^3 r.$$

Здесь интеграл берется по всему объему кристалла. Пользуясь периодичностью функций  $u_{\mathbf{k}\alpha}$ , можно свести этот интеграл к интегралу только по элементарной ячейке кристалла. Для этого определим вектор  $\bar{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{n}$  — радиус-вектор какой-либо точки  $\mathbf{r}$  в элементарной ячейке относительно центра ячейки. При этом  $\mathbf{n}$  совпадает с одним из векторов трансляций (4.3). Матричный элемент разбивается на сумму по ячейкам объема  $v$ :

$$\langle f | \mathbf{e} | i \rangle = V^{-1} \sum_{\mathbf{n}} e^{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \mathbf{n}} \int_v u_{\mathbf{k}_f \alpha_f}^*(\bar{\rho}) \mathbf{e} \bar{\rho} u_{\mathbf{k}_i \alpha_i}(\bar{\rho}) e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \bar{\rho}} d^3 \rho.$$

Член, пропорциональный  $\mathbf{e} \mathbf{n}$ , выпадает из-за ортогональности функций  $u_{\mathbf{k}\alpha}$ . Сумма по  $\mathbf{n}$  может быть преобразована в сумму  $\delta$ -функций, что приводит к закону сохранения импульса электрона:

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \mathbf{n}} = \frac{8\pi^3}{V} \sum_{\mathbf{b}} \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{b}).$$

Здесь  $\mathbf{b} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ , где  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{b}_3$  — базисные векторы

обратной решетки. Принимая во внимание, что волновые векторы  $\mathbf{k}_i$  и  $\mathbf{k}_f$  определены в пределах первой зоны Бриллюэна, находим, что в сумме  $\delta$ -функций остается только одна функция  $\delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)$ . Это справедливо только в использованном нами длинноволновом приближении. При более точном рассмотрении импульс электрона меняется на величину импульса поглощаемого фотона, что изменяет  $\delta$ -функцию на  $\delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{s}\omega n/c)$ , где  $s$  — единичный вектор в направлении распространения фотона. Тем самым в сумме из  $\delta$ -функций остаются и члены, описывающие так называемые процессы переброса. Если  $\mathbf{k}_i$  выбран в пределах первой зоны Бриллюэна, то с учетом импульса фотона  $\mathbf{k}_f$  может выйти за пределы этой зоны. Для приведения этого вектора в первую зону необходимо вычесть из него вектор обратной решетки. Волновым вектором фотона невозможно пренебрегать (и тем самым, использовать длинноволновое приближение) в случае, если длина волны падающего излучения становится сравнимой или меньше постоянной решетки, то есть для достаточно жесткого рентгеновского излучения.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости (3.8) принимает вид

$$\varepsilon_2(\omega) = 4\pi \sum_{\mathbf{k}, \alpha_f, \alpha_i} |\mathbf{e} \mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k})|^2 \times \\ \times [1 - f(E_f)] f(E_i) \delta(\hbar\omega + E_i(\mathbf{k}) - E_f(\mathbf{k})),$$

где

$$\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k}) = ev^{-1} \int_{\bar{\rho}} u_{\mathbf{k}_f \alpha_f}^*(\bar{\rho}) \bar{\rho} u_{\mathbf{k}_i \alpha_i}(\bar{\rho}) d^3 \rho.$$

Переходя от суммы по импульсам к интегралу с помощью соотношения  $\sum_{\mathbf{k}} \dots = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\Omega_B} \dots d^3 k$ , получаем

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int d^3 k \sum_{\alpha_f, \alpha_i} |\mathbf{e} \mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k})|^2 \times \\ \times [1 - f(E_f)] f(E_i) \delta(\hbar\omega + E_i(\mathbf{k}) - E_f(\mathbf{k})). \quad (5.1)$$

Эта формула описывает мнимую часть диэлектрической проницаемости для переходов электрона из одной зоны в другую. Интегрирование проводится по всей зоне Бриллюэна.

Для металлических кристаллов возможны переходы либо из частично заполненной энергетической зоны, либо в нее. При нулевой температуре интегрирование из-за наличия множителя  $[1 - f_f] f_i$

производится либо внутри, либо вне поверхности Ферми металла.

Для диэлектриков возможны лишь межзонные переходы из заполненной валентной зоны ( $f(E_i) = 1$ ) в свободную зону проводимости ( $f(E_f) = 0$ ). В силу этого при низких температурах множитель  $[1 - f_f] f_i$  можно опустить. Для диэлектриков это возможно при всех температурах, а для чистых полупроводников этот множитель описывает появление некоторого числа свободных равновесных электронов в зоне проводимости и, соответственно, такого же числа (для полупроводников без примесей) свободных состояний на потолке валентной зоны. Такие свободные состояния называются дырками. В дальнейшем в основном будут рассматриваться диэлектрики, поэтому мы будем считать нижнюю зону полностью заполненной, а верхнюю — свободной.

При поглощении кванта света происходят переходы электрона из состояния  $\alpha_i$  в состояние  $\alpha_f$ . Такое описание используется в случае, когда основное состояние рассматривается как состояние  $N$  электронов, заполняющих все валентные состояния. В этом случае полное число электронов во всех состояниях не меняется, а изменяются лишь их состояния. Далее состояния электронов в зоне проводимости мы будем отмечать индексом  $c$ , а в валентной зоне —  $v$ .

Однако часто удобнее рассматривать состояние твердого тела, используя понятия возбужденных состояний. Невозбужденное состояние, соответствующее заполненным валентным зонам, рассматривается как вакуум, в котором отсутствуют возбуждения. Поглощение фотона (или другой переход твердого тела в возбужденное состояние приводит к появлению пары: электрон  $e$  в зоне проводимости и дырка  $h$  в валентной зоне. Далее при работе с одноэлектронными состояниями будем использовать индексы  $c$  и  $v$ , а для описания возбуждений —  $e$  и  $h$ .

Если начало энергии в картине одноэлектронных состояний выбрано на потолке валентной зоны, энергия такого электрона  $E_e(\mathbf{k}_e)$  совпадает энергией одноэлектронного состояния в зоне проводимости  $E_c(\mathbf{k}_c)$ , в то время как  $E_h(\mathbf{k}_h)$  равна по абсолютной величине и противоположна по знаку энергии соответствующего состояния в валентной зоне:  $E_h(\mathbf{k}_h) = -E_v(-\mathbf{k}_v)$ . Таким образом, энергии как электрона, так и дырки оказываются положительными величинами. Импульс дырки равен по абсолютной величине и противоположен по направлению импульсу соответствующего одноэлектронного состояния:  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_v$  (если полный импульс системы из  $N$  электронов равен нулю, то импульс системы из  $N - 1$  электронов противоположен импульсу удаленного электрона).

Законы сохранения энергии и импульса при поглощении длинноволнового фотона на языке возбужденных электронно-дырочных пар могут быть записаны как

$$\hbar\omega = E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) = E_e(\mathbf{k}_e) + E_h(\mathbf{k}_h) ,$$

$$0 = \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h .$$

Переходы этого типа называются прямыми межзонными переходами, поскольку на графике зависимости энергии одноэлектронных состояний  $E_\alpha$  от квазиимпульса  $\mathbf{k}$  (рис. 16) эти переходы изображаются вертикальными линиями из-за сохранения импульса электрона.

Из-за наличия  $\delta(\hbar\omega + E_i(\mathbf{k}) - E_f(\mathbf{k}))$  в формуле (5.1) переходы имеют пороговый характер, поскольку зона проводимости и валентная зона разделены по энергии. Функция  $E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})$  имеет минимум при определенном значении  $\mathbf{k}_{\min}$ , и переходы начинаются для данной пары ветвей при  $\hbar\omega = E_{c,f}(\mathbf{k}_{\min}) - E_{v,i}(\mathbf{k}_{\min})$ . Если экстремумы зон (минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны) достигаются в различных точках зоны Бриллюэна, то значение пороговой энергии может быть больше, чем минимальное расстояние по энергии между валентной зоной и зоной проводимости. Квазиимпульс  $\mathbf{k}_{\min}$  определяется из условия

$$\left| \nabla_{\mathbf{k}} E_{c,f}(\mathbf{k}) - \nabla_{\mathbf{k}} E_{v,i}(\mathbf{k}) \right| = 0 . \quad (5.2)$$

Последнее уравнение, вообще говоря, определяет все экстремумы  $\mathbf{k}_{\text{ext}}$  разности энергий зон. Это уравнение, во всяком случае, удовлетворяется в центре зоны Бриллюэна  $\Gamma$  и в точках высокой симметрии на ее границах, в которых в силу симметричных соображений зануляются производные функции  $E_\alpha(\mathbf{k})$ :

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_{c,f}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_{v,i}(\mathbf{k}) = 0 .$$

Уравнение (5.2) может также удовлетворяться в одной из точек вдоль осей симметрии третьего и четвертого порядков, вдоль которых обращаются в ноль компоненты градиентов, перпендикулярные осям.

Для исследования зависимости  $\epsilon_2$  от частоты перейдем к

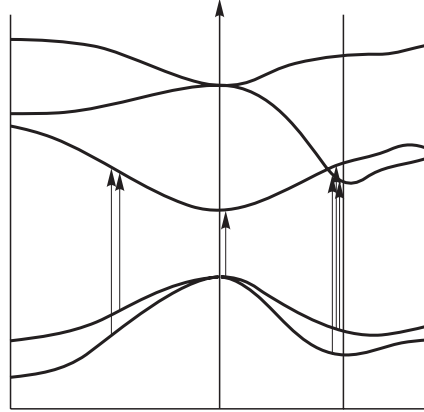


Рис. 16. Прямые межзонные переходы в диэлектрике со структурой NaCl.

интегрированию по поверхностям постоянной разности энергий ветвей зоны проводимости и валентной зоны (это преобразование аналогично переходу от формулы (4.6) к (4.7)). В таком случае интеграл от  $\delta$ -функции снимается, и мы приходим к равенству

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha_f, \alpha_i} \oint_{E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = \hbar\omega} \frac{|\mathbf{ed}_{fi}(\mathbf{k})|^2 dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_f(\mathbf{k}) - \nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k})|}. \quad (5.3)$$

Если переходы между экстремальными точками ветвей  $\alpha_i$  и  $\alpha_f$  разрешены, то выражение  $|\mathbf{ed}_{fi}(\mathbf{k}_{\text{ext}})|^2$  отлично от нуля и его можно вынести за знак интеграла при интегрировании вблизи экстремума. Вклад этих ветвей в  $\varepsilon_2$  оказывается равным

$$\frac{1}{2\pi} |\mathbf{ed}_{fi}(\mathbf{k}_{\text{ext}})|^2 \oint_{E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = \hbar\omega} \frac{|\mathbf{ed}_{fi}(\mathbf{k})|^2 dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_f(\mathbf{k}) - \nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k})|}.$$

Получающийся здесь интеграл по аналогии с плотностью состояний называется комбинированной межзонной плотностью состояний. В соответствии с этим комбинированная межзонная плотность состояний будет иметь не менее четырех особенностей Ван Хова для каждой пары ветвей. Вблизи от экстремума можно разложить  $E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})$  в ряд аналогично разложению (4.8). Коэффициенты соответствующей квадратичной формы определяют тензор обратных приведенных масс  $\mu_{ij}^{-1}$ . Этот тензор (в случае, если экстремумы обеих ветвей достигаются в одной и той же точке) равен разности тензоров обратных эффективных масс двух ветвей:  $\mu_{ij}^{-1} = m_{c,ij}^{-1} - m_{v,ij}^{-1}$ , или, на языке электронно-дырочных возбуждений,  $\mu_{ij}^{-1} = m_{e,ij}^{-1} + m_{h,ij}^{-1}$ . Таким образом приведенная межзонная масса оказывается меньше как массы электрона, так и массы дырки.

Для дипольно-разрешенных переходов вклады особенностей Ван Хова в мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2$  имеют различную форму в зависимости от числа отрицательных составляющих приведенного к главным осям тензора  $\mu_{ij}^{-1}$ . Обозначения особых точек совпадают с обозначениями, приведенными в предыдущем параграфе:



$$\begin{aligned}
M_0: \quad \Delta\varepsilon_2(\omega) &\sim \sqrt{\hbar\omega - E_{\text{ext}}} \theta(\hbar\omega - E_{\text{ext}}), \\
M_1: \quad \Delta\varepsilon_2(\omega) &\sim -\sqrt{E_{\text{ext}} - \hbar\omega} \theta(E_{\text{ext}} - \hbar\omega), \\
M_2: \quad \Delta\varepsilon_2(\omega) &\sim -\sqrt{\hbar\omega - E_{\text{ext}}} \theta(\hbar\omega - E_{\text{ext}}), \\
M_3: \quad \Delta\varepsilon_2(\omega) &\sim \sqrt{E_{\text{ext}} - \hbar\omega} \theta(E_{\text{ext}} - \hbar\omega),
\end{aligned} \tag{5.4}$$

где  $E_{\text{ext}} = E_{c,f}(\mathbf{k}_{\text{ext}}) - E_{v,i}(\mathbf{k}_{\text{ext}})$ .

В ряде случаев по соображениям симметрии матричный элемент дипольного перехода  $\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k}_{\text{ext}})$  обращается в ноль в точке экстремума. В таком случае необходимо учитывать следующую степень разложения матричного элемента перехода в ряд по степеням  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\text{ext}}$ :  $\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k}_{\text{ext}}) \sim \mathbf{k} - \mathbf{k}_{\text{ext}}$ . В интеграле (5.3) квадрат  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\text{ext}}$  остается под знаком интеграла, и сингулярность Ван Хова в этой точке становится значительно слабее: показатель степени в (5.4) меняется с 1/2 на 3/2. Обратим внимание на тот факт, что в случае дипольно-запрещенных переходов в твердом теле нет необходимости рассматривать магнитно-дипольные и квадрупольные переходы в точке экстремума, поскольку небольшой сдвиг по  $\mathbf{k}$  из этой точки обычно снимает запрет на переходы, и вклад в диэлектрическую проницаемость при энергиях немного выше пороговой энергии становится конечным и для дипольных переходов.

Поскольку спектр энергий имеет много ветвей как в валентной зоне, так и в зоне проводимости, в оптическом спектре поглощения должно наблюдаться большое число особенностей Ван-Хова. Для примера на рис. 17 изображены рассчитанный спектр  $\varepsilon_2$  германия и экспериментально наблюдаемый спектр. На пунктирной кривой — теоретическом расчете переходов между нижними двумя зонами проводимости и валентной зоной — отчетливо проявляются особенности Ван-Хова. Аналогичные особенности наблюдаются и в экспериментально измеренном спектре. Некоторое различие в положении особенностей связано с приближениями, применявшимися при расчетах. Заметим, что острый пик в области  $\sim 3,7$  эВ является результатом близкого расположения особенностей типа  $M_1$  и  $M_2$ . На рисунке видно качественное согласие между двумя типами кривых. Однако точное количественное совпадение до настоящего времени не получено ни на одном

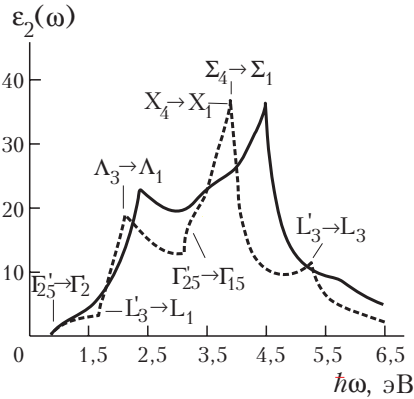


Рис. 17. Экспериментально измеренный спектр  $\varepsilon_2$  для Ge и теоретический расчет  $\varepsilon_2$  (по [24]).

веществе из-за чрезвычайной сложности зонных расчетов.

Одним из наиболее часто применяемым приближением при вычислении  $\epsilon_2$  является приближение постоянного (не зависящего от импульса) матричного элемента  $\mathbf{d}_{fi}$ . Это приближение никак не может быть обосновано, если импульс меняется в пределах всей зоны Бриллюэна, но используется из-за неточного определения функций  $u_\alpha(\mathbf{r})$ . В таком приближении  $\epsilon_2$  пропорционально сумме для всех пар ветвей от приведенной межзонной плотности состояний. Сила осциллятора для соответствующих переходов не падает до нуля с постом энергии, и тем самым не может быть удовлетворено правило сумм, что означает неприменимость приближения постоянного матричного элемента в широкой области энергий. Учет зависимости матричного элемента перехода от волнового вектора может значительно изменить результат расчета оптических функций (на рис. 18 показаны результаты расчета Степанюка и др., 1989).

В металлах особенности оптических функций могут быть связаны не только с критическими точками комбинированной межзонной плотности состояний, но и с резким скачком электронной функции распределения  $f(E)$  на поверхности Ферми. Однако такой эффект возможен лишь в том случае, когда поверхность Ферми достаточно близка к одной из поверхностей постоянной разности энергий  $S_\omega$ . Тем самым при соответствующей энергии происходит резкий скачок числа возможных переходов, участвующих в поглощении света. Такое явление может возникать в металлах с плоскими валентными зонами.

Особое значение имеет особенность Ван Хова в самом начале поглощения (на пороге поглощения), в связи с тем, что при этом поглощение должно резко обрываться в сторону меньших энергий по закону  $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  для разрешенных переходов и  $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$  для

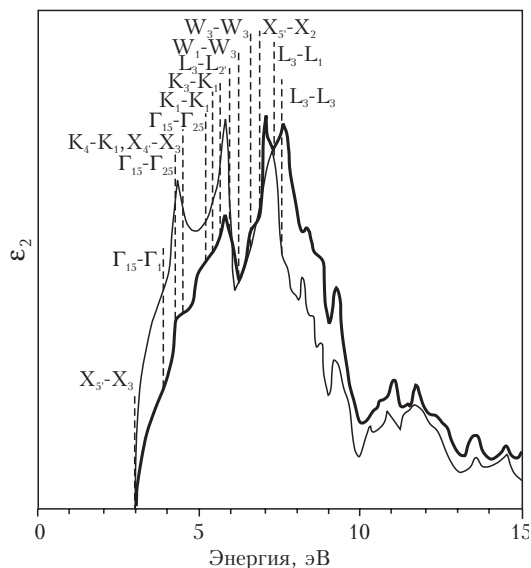


Рис. 18. Мнимая часть диэлектрической проницаемости CaS с учетом (толстая линия) и без учета (тонкая линия) зависимости матричного элемента перехода от волнового вектора (Степанюк и др.).

запрещенных. Однако здесь уже начинаются трудности применения одноэлектронной модели без учета корреляционных эффектов. Если для ряда полупроводников, например Ge, поведение экспериментально измеренного  $\epsilon_2$  на краю качественно (с точностью до относительно малых эффектов, связанных с непрямыми переходами) совпадает с теоретическими расчетами, то для многих широкозонных кристаллов (кристаллов с большей шириной запрещенной зоны,  $E_g > 5$  эВ) наблюдаются резкие отличия между экспериментом и простой теорией. Например, в экспериментально наблюдаемых спектрах поглощения щелочно-галогидных кристаллов имеются резкие максимумы на краю фундаментального поглощения, которые не могут быть объяснены в рамках простых одноэлектронных представлений без учета взаимодействия между электронами.

### 5.2 Пространственная дисперсия межзонной диэлектрической проницаемости

Как уже было сказано, в спектроскопии твердых тел важную роль играет не только частотная, но и пространственная дисперсия оптических функций, в частности,  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$ . Учет этого явления важен не только при описании взаимодействия твердого тела с поперечными фотонами – квантами света, но и при рассмотрении взаимодействия с продольными фотонами кулоновского поля. Поглощение таких фотонов с энергией  $\hbar\omega$  и импульсом  $\hbar\mathbf{k}$  приводит к соответствующим потерям энергии и импульса пролетающей заряженной частицы. Выражение для  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  с учетом зависимости от волнового вектора  $\mathbf{k}$  аналогично (5.1) с единственным различием, что волновой вектор продольного фотона войдет в закон сохранения импульса:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h.$$

Естественно, что это изменение изменяет порог поглощения, поскольку  $\mathbf{k}$  войдет в уравнения для определения экстремума. Матричный элемент  $\mathbf{d}_{fi}$  также зависит от  $\mathbf{k}$ . Но даже в этом случае в  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  проявляются особенности Ван Хова по  $\omega$ , положение которых зависит от  $\mathbf{k}$ . В частности, если рассматривать только область вблизи порога, то для разрешенных переходов будет наблюдаться корневая особенность. В простейшем случае дисперсионные кривые для электронов и дырок могут быть записаны в параболическом приближении:

$$E_e(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2m_e}, \quad E_h(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_h}.$$

(экстремум валентной зоны предполагается находящимся в точке  $\mathbf{k} = 0$ , а экстремум зоны проводимости – в  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ). Если  $\mathbf{k}_0 \neq 0$ , величина  $E_g$  соответствует непрямой запрещенной зоне. В таком случае  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  принимает форму

$$\varepsilon_2(\omega, \mathbf{k}) \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2(m_e + m_h)}}. \quad (5.5)$$

Порог по  $\hbar\omega$  для поглощения продольного фотона зависит от  $\mathbf{k}$ :

$$E_{\min}(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2(m_e + m_h)}.$$

В соответствии с этой формулой изменяются минимальные потери энергии быстрой частицы, передающей твердому телу импульс  $\hbar\mathbf{k}$ .

Минимальная передаваемая энергия  $E_{\min}$  растет с ростом  $\mathbf{k}$ , если положения экстремумов двух зон совпадают ( $\mathbf{k}_0 = 0$ ). Но в случае  $\mathbf{k}_0 \neq 0$  минимальная передаваемая твердому телу энергия при непрямых переходах (всегда равная  $E_g^i = E_g$ ) меньше, чем порог прямого поглощения поперечного фотона (в рассматриваемом случае  $E_g^d = E_g + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2(m_e + m_h)}$ ). Таким образом, поперечные фотоны с энергией между  $E_g$  и  $E_g^d$  могут поглощаться в твердом теле только в процессах с участием третьих частиц, например, дефектов или фононов (более подробно это рассмотрено в параграфе ??).

Если экстремум зоны достигается не в  $\Gamma$ -точке, то в силу симметричных соображений таких экстремальных точек должно быть несколько. Тем самым выражение (5.5) необходимо просуммировать по всем эквивалентным экстремумам, и симметрия функции  $\varepsilon_2$  будет полностью определяться симметрией обратной решетки кристалла.

Поскольку зависимость  $\varepsilon_2$  от  $\mathbf{k}$  в кристалле не является изотропной, вычисление полной зависимости оптических функций от переменных  $\omega$  и  $\mathbf{k}$  не проводится из-за громоздкости. Чаще всего ограничиваются изучением зависимости  $\varepsilon_2$  от  $\mathbf{k}$  при нулевой частоте, что важно для исследования статического экранирования в кристаллах. Но для правильного понимания явлений, связанных с неупругими электрон-электронными взаимодействиями необходимо учитывать, хотя бы на качественном уровне, зависимость  $\varepsilon_2$  как от  $\omega$ , так и от  $\mathbf{k}$ .

### 5.3 Эффект Франца-Келдыша

Если к кристаллу приложено постоянное электрическое поле  $\mathcal{E}$ , то поглощение вблизи порога изменяется. Этот эффект известен как эффект Франца-Келдыша. Электрическое поле приводит к наклону разрешенных зон в координатном пространстве (рис. 19). Если поле  $\mathcal{E}$  приложено вдоль оси  $x$ , все энергии становятся зависящими от координат из-за потенциальной энергии  $-e\mathcal{E}x$ , которую приобретает электрон в таком поле. В таком случае становится возможным туннельный переход электрона из валентной зоны в зону проводимости.

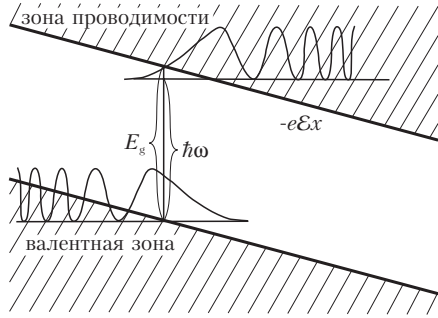


Рис. 19. Разрешенные зоны и схематическое изображение волновых функций в кристалле, к которому приложено электрическое поле  $\mathcal{E}$ .

Пространственная ширина щели, разделяющей эти состояния, обратно пропорциональна приложенному полю  $\mathcal{E}$ .

Волновые функции электронов в зонах уже не описываются блоховскими функциями. Они остаются периодическими по осям, перпендикулярным оси  $x$  (если поле направлено по оси симметрии). Их зависимость от координаты  $x$  описывается довольно громоздкими функциями (типичное поведение  $|\psi|^2$  показано на рис. 19), и поэтому

обычно переходят к импульсному представлению (см., например, Ансельм, 1978). Матричный элемент перехода между валентной зоной и зоной проводимости оказывается пропорциональным функции Эйри. Анализ этих решений довольно громоздок, и поэтому здесь мы приведем только конечные результаты.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости ниже порога поглощения  $E_g$  в присутствии электрического поля оказывается пропорциональной

$$\varepsilon_2(\omega; \mathcal{E}) \sim \exp\left[-\gamma \frac{(E_g - \hbar\omega)^{3/2}}{\mathcal{E}}\right], \quad \hbar\omega < E_g, \quad (5.6)$$

где  $\gamma = 4\sqrt{2\mu}/3e\hbar$ . Выше порога поглощения коэффициент поглощения осциллирует с периодом, уменьшающимся с падением электрического поля  $\mathcal{E}$ . Эти осцилляции связаны с отражением электронов и дырок от барьера, создаваемого электрическим полем. Стоит отметить чисто квантовую природу эффекта Франца-Келдыша, поскольку в пределе  $\hbar \rightarrow 0$  поглощение исчезает.

Отметим еще связанное с эффектом Франца-Келдыша явление, заключающееся во внутренней эмиссии электронов в электрическом поле (эффект Зинера) в отсутствие высокочастотного электромагнитного поля. Вероятность перехода электрона из одной зоны в другую пропорциональна экспоненциальному множителю (5.6), в котором полагается  $\omega = 0$ .

#### 5.4 Поглощение фотонов большой энергии

Поглощение фотонов достаточно большой энергии, соответствующей рентгеновскому диапазону спектра, приводит к переходам

электрона из глубоких остовных зон в зону проводимости. Протяженность волновых функций исходного состояния и конечного состояния существенно отличаются друг от друга. Это связано с тем, что характерные размеры остовных состояний порядка или меньше борковского радиуса для атома водорода. При таких обстоятельствах нет оснований для предположений о постоянстве матричных элементов перехода.

В нулевом приближении волновая функция электрона в зоне проводимости с энергией в десятки и сотни электрон-вольт может быть рассмотрена в приближении свободных электронов, и при этом она имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}} = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Остовные состояния могут быть рассмотрены в противоположном приближении, то есть в приближении сильно связанных электронов, в котором волновая функция строится в виде суперпозиции остовных функций. В таком случае коэффициент поглощения из остовного состояния в нулевом приближении пропорционален вероятности фотоионизации изолированного атома. Значение матричного элемента дипольного момента определяется асимптотическим поведением функции остовного состояния на больших расстояниях. Для остовного состояния эта асимптотика является экспонентой, показатель которой растет с ростом энергии ионизации соответствующего уровня  $E_I$ . Тем самым матричный элемент дипольного момента сильно зависит от волнового вектора конечного состояния  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , определяемого энергией падающего фотона  $p = \sqrt{2m(\hbar\omega - E_I)}$ :

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{er} | i \rangle \sim \frac{\mathbf{e}\mathbf{p}}{(p^2 + mE_I)^2} \quad (5.7)$$

(более подробно вывод этой формулы рассматривается в параграфе ??, где обсуждается фотоионизация дефектных состояний в твердом теле). Тем самым коэффициент поглощения в широкой области энергий в одноэлектронном приближении пропорционален

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \omega^{-7/2}, \quad \hbar\omega \gg E_I. \quad (5.8)$$

Для энергий фотона вблизи порога поглощения с остовного состояния формула (5.8) становится неприменимой по ряду причин. При этом она не применима и в изолированных атомах из-за многоэлектронных эффектов, в результате которых изменяется матричный элемент (5.7). Эти изменения можно подразделить на несколько групп.

1. Переходы из остовных состояний, которые характеризуются

определенным значением орбитального квантового числа  $l$ , происходят не в состояния плоских волн, а в суперпозицию плоских волн, построенную из функций с одинаковым абсолютным значением волнового вектора  $\mathbf{k}$  и являющихся сферическими волнами с орбитальным моментом  $l'$ . Угловая часть этой суперпозиции описывается сферической функцией  $Y_{lm'}(\theta, \varphi)$ . В соответствии с правилами отбора матричный элемент дипольного перехода не равен нулю только для переходов  $l \rightarrow l' = l \pm 1$ . Переходы в другие состояния в дипольном приближении отсутствуют, и появляются только при учете более высоких мультиполей. Переходы в состояния с большим орбитальным квантовым числом  $l \rightarrow l' = l + 1$  обычно имеют интенсивность на один-два порядка выше, чем переходы с уменьшением  $l \rightarrow l' = l - 1$ . Более подробное рассмотрение этих вопросов приводится в литературе по атомной спектроскопии (см., например, Амусья, 1987, Kotani, Toyozawa, 1979, Codling, 1979).

2. Максимум радиальной части волновой функции для состояний с  $l \neq 0$  сдвигается из точки  $\mathbf{r} = 0$  из-за наличия центробежного потенциала  $l(l+1)\hbar^2/2mr^2$ . Тем самым матричный элемент перехода из основного состояния в состояния в зоне проводимости приобретает максимальное значение не на пороге ионизации, а при больших энергиях, для которых радиальная часть волновой функции свободного электрона также имеет максимум, сдвинутый из начала координат. Тем самым полоса поглощения может иметь максимум, существенно сдвинутый от порога ионизации  $E_I$ , и этот сдвиг растет с ростом  $l$ .
3. Структура волновой функции начального состояния проявляется в зависимости формы линии поглощения от главного квантового числа  $n$  основного уровня. Это связано с тем, что число нулей в радиальной части волновой функции растет с ростом  $n$ . Матричные элементы перехода из таких состояний в состояния непрерывного спектра имеют немонотонную зависимость от энергии, что приводит к возникновению структуры в полосах поглощения.
4. Сдвиг полосы поглощения и осцилляции в спектре поглощения возникают при энергиях порядка единиц и десятков электрон-вольт над порогом. Все приведенные выше эффекты (1–3) имеют атомную природу. В этой же области спектра проявляются и эффекты, связанные со структурой твердого тела. В частности, нарушается приближение свободных электронов, использовавшееся для описания конечного состояния. В таком расчете необходимо использовать реальные блоховские функции и учитывать многоэлектронные эффекты. Эта область поглощения используется в методе XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure – Структура рентгеновского поглощения вблизи края) для исследования

структуры вещества путем расчета электронных состояний в зоне проводимости и в остовной зоне.

Абсолютные значения максимума поглощения могут быть грубо оценены с использованием правил сумм (1.29). Если предположить, что поглощение начинается при энергиях, приблизительно равных  $E_I$ , и протяженность области сильного поглощения составляет  $\Delta E$  ( $\Delta E$  меньше или порядка  $E_I$ ), то среднее значение  $\bar{\epsilon}_2$  в этой области равно

$$\bar{\epsilon}_2 \approx \frac{2\pi^2 e^2 \hbar^2 N_c}{m E_I \Delta E a^3} = \frac{\pi}{2} \frac{\hbar^2 \omega_{pl,c}^2}{E_I \Delta E},$$

где  $N_c$  — число электронов на соответствующем остовном уровне на одну элементарную ячейку,  $a$  — постоянная решетки, а  $\omega_{pl,c}$  — плазменная частота, соответствующая данной группе остовных электронов. Поскольку в области рентгеновского поглощения  $n \approx 1$ , то из (1.11) и из определения коэффициента поглощения  $\alpha$  (1.17) следует, что среднее значение коэффициента поглощения равно  $\bar{\alpha} = \omega \bar{\epsilon}_2 / c$ . Поскольку  $\omega \approx E_I / \hbar$ , то получаем

$$\bar{\alpha} \approx \frac{\hbar \omega_{pl,c}^2}{c \Delta E}.$$

Оценим  $\bar{\alpha}$  для вещества с  $N_c = 2$  и постоянной решетки  $a \approx 0,25$  нм. В таком случае  $\hbar \omega_{pl,c} \approx 13$  эВ, откуда  $\bar{\alpha} \approx 10^7 / \Delta E$  см<sup>-1</sup> ( $\Delta E$  измеряется в электрон-вольтах). Если область фундаментального поглощения имеет ширину  $\Delta E \approx 10$  эВ, то  $\bar{\alpha}$  в этой области порядка  $10^6$  см<sup>-1</sup>, а  $\bar{\epsilon}_2 \approx 1$ . Для рентгеновского поглощения с энергией порога  $E_I \approx 10$  КэВ с шириной  $\Delta E \approx 1$  КэВ получаем  $\bar{\alpha} \approx 10^4$  см<sup>-1</sup>, а  $\bar{\epsilon}_2 \approx 10^{-5}$ .

## 5.5 EXAFS

В интервале между областью XANES и областью, в которой коэффициент поглощения описывается формулой (5.8), имеется широкая область поглощения. Метод EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure – Протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения) успешно применяется для исследования структуры вещества. В спектральной области, которая начинается при энергиях порядка 50 эВ над порогом  $E_I$  и растягивается на сотни электрон-вольт, наблюдаются осцилляции коэффициента поглощения, отсутствующие в атомных спектрах фотоионизации. Эти осцилляции связаны также с непостоянством матричных элементов перехода из остовных состояний в состояния непрерывного спектра. Такие осцилляции



могут быть описаны с учетом поправок первого порядка к волновым функциям почти свободных электронов. Волновая функция электрона с энергией в десятки и сотни электронвольт в твердом теле отличается от волновой функции в свободном пространстве из-за суперпозиции с плоскими волнами, отражающимися от различных атомов (Sayers, 1970).

Рассмотрим поглощение на основном состоянии конкретного атома  $A$ , расположенного в начале координат. Поскольку волновая функция начального основного состояния сильно локализована в пространстве вокруг атома  $A$ , матричный элемент дипольного момента перехода будет определяться не всей волновой функцией конечного состояния, а только областью этой функции вблизи атома  $A$ . Удобно строить волновую функцию электрона в таком состоянии, основываясь не на плоской волне, а на сферической волне, распространяющейся от центрального атома, на котором происходит поглощение, и на волнах, отражающихся от соседних атомов. Волновая функция сферической волны имеет вид  $h_1^{(1)}(kr) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}})$ , где  $h_1^{(1)}$  — сферическая функция Ганкеля первого рода,  $\Omega_{\mathbf{r}} = \{\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}\}$  — угловые координаты, соответствующие вектору  $\mathbf{r}$ . Волновой вектор  $k$  определяется энергией электрона  $\hbar\omega - E_I$ :

$$k = \sqrt{2m(\hbar\omega - E_I)}/\hbar = \sqrt{(\hbar\omega - E_I)/Ry}/a_B ,$$

От соседнего атома с номером  $j$ , расположенного в точке  $\mathbf{R}_j$ , отражается сферическая волна, возбужденная первичной волной:

$$h_1^{(1)}(kR_j) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{R}_j}) S(\theta, k) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|} , \quad (5.9)$$

где  $S(\theta, k)$  — амплитуда волны с волновым вектором  $k$ , отраженной от  $j$ -го атома в направлении  $\theta$  по отношению к направлению волны  $\mathbf{k}$ , падающей на данный атом. Поскольку для вычисления матричного элемента перехода необходимо знать волновую функцию только вблизи начала координат, возможно вычислить волновую функцию, раскладывая (5.9) в ряд около  $\mathbf{r} = 0$  и используя асимптотическое представление для радиальной сферической функции:

$$h_1^{(1)}(kr) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}}) + \sum_j \frac{e^{i[2kR_j - (l+1)\pi/2]}}{kR_j^2} Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{R}_j}) S(\pi, k) e^{-ik\mathbf{R}_j\mathbf{r}/R_j} .$$

Если предположить, что начальное основное состояние является  $K$ -состоянием (то есть  $l = 0$ ), то квадрат модуля матричного элемента перехода, рассчитанный для чисто атомного перехода, умножается на множитель

$$1 + \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} |S_j(\pi, k)| \sin(2kR_j + \varphi_j(k)), \quad (5.10)$$

где суммирование производится по координационной сфере, содержащей  $N_j$  атомов, расположенных на расстоянии  $R_j$  от центрального атома. Здесь введены амплитуда и фаза рассеяния электрона с волновым вектором  $k$  назад атомом с номером  $j$ :  $S_j(\pi, k) = |S_j(\pi, k)| e^{i\varphi_j(k)}$ . Множитель (5.10) незначительно модифицируется для  $L$  и  $M$  начальных состояний атома  $A$ .

Таким образом, мнимая часть диэлектрической и коэффициент поглощения домножаются на функцию (5.10), что приводит к осцилляциям коэффициента поглощения. Период осцилляций в  $k$ -пространстве равен  $\Delta k = \pi/R_j$  и численно порядка  $1 \text{ нм}^{-1}$ , что эквивалентно осцилляциям по энергии с периодом порядка  $50 - 150 \text{ эВ}$  в зависимости от энергии электрона  $\hbar\omega - E_I$ . Если энергия фотона превышает порог на  $500 - 1000 \text{ эВ}$ , осцилляции затухают. Это связано с неупругим рассеянием электронов в зоне проводимости (обычно это учитывается введением в изменяющуюся часть (5.10) дополнительного множителя  $e^{-2R_j/l(k)}$ , где  $l(k)$  — средняя длина пробега электрона с волновым вектором  $k$ ; подробности приведены в разделе ??). Кроме того, необходимо учитывать колебания атомов вблизи положений равновесия и возможный структурный беспорядок. Эти две причины приводят к распределению межатомных расстояний  $R_j$  вокруг положения равновесия с функцией распределения

$$\sim \exp[-(R_j - R_j^0)^2 / 2\sigma_j],$$

где дисперсия  $\sigma_j$  равна сумме  $\sigma_j = \sigma_j^T + \sigma_j^S$  дисперсии  $\sigma_j^T$ , связанной с колебаниями атомов, и  $\sigma_j^S$ , определяемой структурным беспорядком. Дисперсия  $\sigma_j^T$  зависит от температуры и уменьшается с ее падением, до величины  $\sigma_j^0$ , определяемой нулевыми колебаниями. Дисперсия  $\sigma_j^S$  от температуры не зависит и содержит информацию о неупорядоченности системы (и полезна для исследования стекол и других систем с нарушениями ближнего порядка). Такого рода распределения приводят к возникновению фактора Дебая-Уоллера  $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ .

Дополнительные осложнения в формулу (5.10) вносит учет начального состояния — дырки на атоме  $A$ , что приводит к появлению дополнительного сдвига фаз в аргументах синусов. Более детальное рассмотрение формирования EXAFS-сигнала учитывает

многократное рассеяние электрона системой окружающих атомов, однако при этом сложность расчетов спектров поднимается до уровня расчетов зонных структур. Многократное рассеяние необходимо учитывать в переходной области между областями EXAFS и XANES.

С помощью метода EXAFS можно оценивать расстояния между атомом  $A$  и окружающими его атомами. Для этого производят фурье-преобразование по переменной  $k$  добавки к атомному спектру поглощения, умноженной на  $k$ . Положения пиков этого преобразования соответствуют расстояниям до различных координационных сфер, а интенсивность этих пиков пропорциональна числу атомов в данной сфере. В связи с такой простой интерпретацией результатов метод EXAFS как метод структурного анализа получил широкое распространение, особенно с применением синхротронного излучения с непрерывным рентгеновским спектром.

Как это следует из предыдущего анализа, метод EXAFS дает информацию о зависимости волновых функций от энергии высоко в зоне проводимости и о ее локальной структуре вблизи возбужденного атома. Исследуя поглощение с основных состояний других атомов, можно получить информацию о структуре той же функции в окрестностях других атомов, которые находятся и в другом окружении.

Поскольку поглощение сильно влияет на все вторичные процессы, был разработан ряд методов (измерение флюоресценции, фотопроводимости и фотоакустического эффекта) по альтернативным способам получения EXAFS-информации. Пример люминесцентного метода EXAFS приведен ниже (см. параграф ??).

## § 6 Экситонные эффекты в твердых телах

### 6.1 Кулоновское взаимодействие электрона и дырки

При предыдущем рассмотрении электронных эффектов в твердых телах член в гамильтониане, описывающий взаимодействие между электронами, учитывался в лучшем случае в усредненном по основному состоянию виде. При этом его вклад не изменялся в зависимости от электронной конфигурации системы. Для описания основного состояния системы такое приближение может быть оправдано. В то же время возможность пренебрежения межэлектронным взаимодействием при описании возбужденного состояния системы и особенно переходов между состояниями представляется куда более сомнительным.

При переходе с изменением состояния одного электрона изменение межэлектронного взаимодействия связано с возникновением электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Вернемся к общему виду гамильтониана для кристалла с недеформируемой решеткой (4.2) и запишем его, выделяя в явном виде члены с межэлектронным взаимодействием:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (6.1)$$

Здесь в член  $\hat{h}(\mathbf{r})$  включены энергия электрона и энергия его взаимодействия с ионными остовами. Будем для простоты предполагать, что система представляет собой диэлектрик, имеющий только две невырожденные зоны: валентную зону  $v$  и зону проводимости  $c$ . В качестве функций начального приближения рассмотрим блоховские одноэлектронные функции  $\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$  (4.4).

Для описания многоэлектронной системы удобно использовать операторы рождения и уничтожения частиц в представлении вторичного квантования (Ландау, Лифшиц, 1958). Будем обозначать оператор рождения электрона в состоянии с волновой функцией  $\psi_{\mathbf{k}\alpha}$  как  $a_{\mathbf{k}\alpha}^+$ , а оператор уничтожения электрона в таком состоянии — как  $a_{\mathbf{k}\alpha}$ . Индекс  $\alpha$  может принимать два значения:  $v$  и  $c$  в соответствии с предположением о невырожденности зон. Основным состоянием

твердого тела является состояние с заполненной валентной зоной:

$$|g\rangle = \prod_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}v}^+ |0\rangle.$$

Для диэлектриков произведение в этой формуле захватывает всю зону Бриллюэна, а для металлов распространяется только на область внутри поверхности Ферми. По причинам, рассмотренным ниже, в данном параграфе речь пойдет только о диэлектриках (или полупроводниках).

Если один из электронов из валентной зоны переходит в зону проводимости, то образуется состояние с полным импульсом  $\hbar\mathbf{K}$  и импульсом электрона  $\hbar\mathbf{k}$ :

$$|\mathbf{kK}\rangle = a_{\mathbf{k}c}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{K},v} |g\rangle.$$

При этом в валентной зоне образуется дырка с импульсом  $\hbar(\mathbf{K} - \mathbf{k})$  (как указывалось в предыдущем параграфе, импульс дырки равен по модулю импульсу электрона, изъятого из валентной зоны, и направлен в противоположную сторону). Такое состояние можно описывать либо используя операторы рождения электрона в зоне проводимости и уничтожения электрона в валентной зоне (то есть на языке одноэлектронных состояний, используя индексы  $c$  и  $v$ ), либо (на языке возбужденных состояний с индексами  $e$  и  $h$ ) пользуясь операторами рождения электрона  $a_{\mathbf{k}e}^+ = a_{\mathbf{k}c}^+$  и дырки  $a_{\mathbf{k}h}^+ = a_{-\mathbf{k}v}$ . Операторы уничтожения, соответствующие таким операторам рождения, имеют вид  $a_{\mathbf{k}e} = a_{\mathbf{k}c}$  и  $a_{\mathbf{k}h} = a_{-\mathbf{k}v}^+$ .

В качестве основного приближения при описании взаимодействия электронов используется приближение Хартри – Фока (Ландау, Лифшиц, 1958). Одноэлектронная энергия в этом приближении зависит только от волнового вектора  $\mathbf{k}$  блоховской функции:

$$E_{\alpha}^{\text{HF}}(\mathbf{k}) = \langle \alpha\mathbf{k} | \hat{h} | \alpha\mathbf{k} \rangle + \sum_{\alpha'\mathbf{k}'} \left( \langle \alpha\mathbf{k}, \alpha'\mathbf{k}' | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \alpha'\mathbf{k}', \alpha\mathbf{k} \rangle - \langle \alpha'\mathbf{k}', \alpha\mathbf{k} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \alpha'\mathbf{k}', \alpha\mathbf{k} \rangle \right).$$

Здесь введено обозначение

$$\left\langle \alpha_1 \mathbf{k}_1, \alpha_2 \mathbf{k}_2 \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \alpha_3 \mathbf{k}_3, \alpha_4 \mathbf{k}_4 \right\rangle =$$

$$= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \Psi_{\alpha_1 \mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{\alpha_2 \mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_{\alpha_3 \mathbf{k}_3}(\mathbf{r}_2) \Psi_{\alpha_4 \mathbf{k}_4}(\mathbf{r}_2).$$

В состояниях  $|\mathbf{k}\mathbf{K}\rangle$  матричный элемент гамильтониана (6.1) диагонален по полному импульсу  $\hbar\mathbf{K}$  и имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}'\mathbf{K} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \mathbf{k}\mathbf{K} \rangle &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [E_c^{\text{HF}}(\mathbf{k}) - E_v^{\text{HF}}(\mathbf{k} - \mathbf{K})] - \\ &- \left\langle c\mathbf{k}', v(\mathbf{k} - \mathbf{K}) \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| v(\mathbf{k}' - \mathbf{K}), c\mathbf{k} \right\rangle + \\ &+ \left\langle v(\mathbf{k} - \mathbf{K}), c\mathbf{k}' \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| v(\mathbf{k}' - \mathbf{K}), c\mathbf{k} \right\rangle. \end{aligned}$$

Видно, что матричные элементы  $\langle \mathbf{k}'\mathbf{K} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \mathbf{k}\mathbf{K} \rangle$  не являются диагональными по импульсу электрона  $\hbar\mathbf{k}$ . Таким образом, при учете межэлектронного взаимодействия состояние с определенным импульсом электрона  $\hbar\mathbf{k}$  не является собственным состоянием  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Для того чтобы получить собственную функцию гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , необходимо составить линейную комбинацию из функций, имеющих одинаковый полный импульс  $\hbar\mathbf{K}$ :

$$|\lambda\mathbf{K}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\mathbf{K}\rangle,$$

и, составив секулярное уравнение, определить коэффициенты  $f_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{k})$ , соответствующие собственному значению  $E_{\lambda\mathbf{K}}$ .

Прежде чем проделать это, введем альтернативное описание взаимодействия электрона с дыркой, которое явным образом учитывает расстояние между электроном и дыркой. Перейдем от функций Блоха к функциям Ванье (Ванье, 1937), связанным с первыми преобразованиями Фурье:

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} \Psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Здесь  $N$  — число атомов в основной области кристалла, на которую накладываются периодические условия Борна-Кармана. Функции Ванье  $\Psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{n})$  имеют максимум в ячейке с дискретным радиус-вектором  $\mathbf{n}$  (4.3). В случае применимости приближения сильно связанных электронов в нулевом приближении функции Ванье просто совпадают с волновой функцией электрона для атома, находящегося в ячейке  $\mathbf{n}$ . Такое состояние включает в себя суммирование по всем состояниям с различными волновыми векторами и не является

собственным состоянием гамильтониана даже при пренебрежении межэлектронным взаимодействием, но здесь его удобно использовать, поскольку для него электрон находится в основном около  $\mathbf{n}$ -ной ячейки. Оператор рождения электрона в этом состоянии равен

$$a_{\alpha\mathbf{n}}^+ = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} a_{\alpha\mathbf{k}}^+.$$

Вместо состояний  $|\mathbf{k}\mathbf{K}\rangle$  для решения задачи на собственные значения можно использовать состояния  $|\mathbf{I}\mathbf{K}\rangle$ , построенные на функциях Ванье, которые соответствуют тому же самому полному моменту  $\hbar\mathbf{K}$  и описывают электрон и дырку, находящиеся на расстоянии  $\mathbf{l}$  друг от друга:

$$|\mathbf{I}\mathbf{K}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{m}} a_{c,\mathbf{m}+1}^+ a_{v\mathbf{m}} |g\rangle.$$

Тогда состояние  $|\lambda\mathbf{K}\rangle$  с определенным значением энергии  $E_{\lambda\mathbf{K}}$  может быть записано через сумму таких функций:

$$|\lambda\mathbf{K}\rangle = \sum_{\mathbf{l}} F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l}) |\mathbf{l}\mathbf{K}\rangle,$$

где функция  $F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l})$  связана с введенными выше коэффициентами  $f_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{k})$  с помощью Фурье-преобразования:

$$F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} f_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{k}).$$

По построению функция  $f_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{k})$  связана с вероятностью найти электрон и дырку, имеющие относительный импульс  $\hbar\mathbf{k}$  в состоянии  $|\lambda\mathbf{K}\rangle$ , в то время как функция  $F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l})$  — с вероятностью найти в том же состоянии электрон на расстоянии  $\mathbf{l}$  от дырки.

Состояние  $|\lambda\mathbf{K}\rangle$ , будучи собственным состоянием гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , и учитывающее межэлектронное взаимодействие, называется экситонным состоянием. Секулярное уравнение для нахождения собственного значения гамильтониана имеет вид (см., например, Нокс, 1963, Котани, Тоязава, 1979):

$$\sum_{\mathbf{l}'} \langle \mathbf{I}\mathbf{K} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \mathbf{l}'\mathbf{K} \rangle F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l}') = E_{\lambda\mathbf{K}} F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l}), \quad (6.2)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{I}\mathbf{K} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \mathbf{l}'\mathbf{K} \rangle &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}' - i\mathbf{k}'\mathbf{l}} \langle \mathbf{k}'\mathbf{K} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \mathbf{k}\mathbf{K} \rangle = \\ &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [E_c^{\text{HF}}(\mathbf{k}) - E_v^{\text{HF}}(\mathbf{k} - \mathbf{K})] e^{i\mathbf{k}(\mathbf{l}' - \mathbf{l})} - \end{aligned}$$

$$- \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} w_{\text{Coul}}(\mathbf{l}) + \delta_{\mathbf{l}\mathbf{0}} \delta_{\mathbf{l}'\mathbf{0}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} w_{\text{ex}}(\mathbf{m}).$$

Здесь

$$w_{\text{Coul}}(\mathbf{l}) = \left\langle c\mathbf{l}, z\mathbf{0} \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| z\mathbf{0}, c\mathbf{l} \right\rangle$$

— энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, максимумы волновых функций которых приходятся на ячейки, разделенные расстоянием  $\mathbf{l}$  (электрон имеет максимум волновой функции в ячейке  $\mathbf{l}$ , а дырка — в ячейке  $\mathbf{0}$ ), а

$$w_{\text{exl}}(\mathbf{m}) = \left\langle c\mathbf{m}, z\mathbf{0} \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| c\mathbf{0}, z\mathbf{m} \right\rangle$$

— энергия обменного взаимодействия электрона и дырки для процесса, в котором в начальном состоянии как электрон, так и дырка находились в ячейке  $\mathbf{m}$ , а в конечном состоянии — в ячейке  $\mathbf{0}$  (то есть возбужденное состояние переносится из ячейки  $\mathbf{m}$  в ячейку  $\mathbf{0}$ ).

В общем виде уравнение (6.2) не может быть решено. Поэтому чаще всего ограничиваются двумя предельными случаями. Если электронно-дырочная пара связана слабо, что бывает в случае большой диэлектрической проницаемости и сильной дисперсии  $E_{\alpha}^{\text{HF}}(\mathbf{k})$ , среднее расстояние между электроном и дыркой велико по сравнению с постоянной решетки, и такое состояние называется экситоном Ванье или экситоном большого радиуса (Wannier, 1937). В противоположном случае, когда электрон и дырка находятся в основном в одной и той же ячейке кристалла, имеют дело с экситоном Френкеля или с экситоном малого радиуса (Frenkel, 1931).

## 6.2 Экситон Френкеля

Если предположить, что радиус экситонного состояния мал, и электрон и дырка принадлежат в основном одной и той же ячейке кристалла, то можно положить  $F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{l}) = \delta_{\mathbf{l}\mathbf{0}}$ . При этом значение энергии получается непосредственно из секулярного уравнения

$$E_{\mathbf{K}} = \langle \mathbf{0}\mathbf{K} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \mathbf{0}\mathbf{K} \rangle = E_c^0 - E_v^0 - w_{\text{Coul}}(\mathbf{0}) + w_{\text{ex}}(\mathbf{0}) + \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} w_{\text{ex}}(\mathbf{m}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{m}}, \quad (6.3)$$

где  $E_{\alpha}^0 = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} E_{\alpha}^{\text{HF}}(\mathbf{k})$  — среднее по зоне Бриллюэна значение энергии одной из зон  $\alpha$  (напомним, что такое рассмотрение справедливо для случая, когда энергетические зоны состоят только из одной



ветви). Можно показать, что энергия  $E_c^0 - E_v^0 - w_{\text{Coul}}(\mathbf{0}) + w_{\text{ex}}(\mathbf{0})$  соответствует энергии возбуждения изолированного атома (сравните с моделью сильно связанных электронов). В этом можно убедиться, увеличивая постоянную решетки. При этом сумма в последнем члене (6.3) стремится к нулю, и мы имеем дело с системой невзаимодействующих атомов. Последний член (6.3) отвечает резонансной передаче возбуждения из-за межатомного взаимодействия. Вся зависимость от полного момента  $\hbar\mathbf{K}$  сосредоточена в этой сумме.

Для анализа этой зависимости предположим, что волновые функции сосредоточены вблизи отдельных атомов, и разложим в выражении для  $w_{\text{ex}}(\mathbf{m})$  множитель  $1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  в ряд вблизи точек  $\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{m}$  и  $\mathbf{r}_2 \approx \mathbf{m}$  (это можно сделать, поскольку член  $\mathbf{m} = \mathbf{0}$  исключен из рассматриваемой суммы). Первый не исчезающий член разложения приведет к выражению для диполь-дипольного взаимодействия дипольных моментов волновых функций, локализованных на атомах:

$$w_{\text{ex}}(\mathbf{m}) = \frac{|\mathbf{p}|^2 m^2 - 3(\mathbf{p}\mathbf{m})^2}{m^5},$$

где  $\mathbf{p} = \langle c\mathbf{0} | e\mathbf{r} | v\mathbf{0} \rangle$ .

Обменная энергия  $w_{\text{ex}}$  связана с вероятностью перехода возбуждения за счет диполь-дипольного взаимодействия из одной ячейки кристалла в другую, расположенную на расстоянии  $\mathbf{m}$  от первой. Характерное время резонансного перехода возбуждения составляет  $\tau(\mathbf{m}) = 2\pi\hbar/w_{\text{ex}}(\mathbf{m})$ . Следующие члены разложения дадут довольно быстро убывающие мультипольные взаимодействия. Суммы от  $w_{\text{ex}}(\mathbf{m})$  могут быть аналитически вычислены в длинноволновом приближении  $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{0}$  для ряда кристаллических решеток. Так, для кубических кристаллов имеем

$$\lim_{\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{0}} \sum_{\mathbf{m}} w_{\text{ex}}(\mathbf{m}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{m}} = -\frac{4\pi}{3v} \left[ p^2 - \frac{3(\mathbf{p}\mathbf{K})^2}{|\mathbf{K}|^2} \right], \quad (6.4)$$

где  $v$  — объем элементарной ячейки кристалла.

Как видно из (6.4), сдвиг энергии экситона Френкеля по отношению к энергии возбуждения изолированного атома имеет сингулярность при малых  $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{0}$ : его значение зависит от направления волнового вектора  $\mathbf{K}$ . Это связано с тем, что сумма (6.4) не имеет абсолютной сходимости ( $w_{\text{ex}}(\mathbf{m})$  падает как  $m^{-3}$ , в то время как число членов с одинаковым  $m$  растет как площадь сферы с радиусом  $m$ , то есть как  $m^2$ ). Если  $\mathbf{K} \parallel \mathbf{p}$ , экситон называется продольным, и его энергия в пределе  $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{0}$  оказывается выше энергии атомного перехода:  $E_{L0} = E_{\text{at}} + 8\pi p^2/3v$ . В случае поперечного экситона,  $\mathbf{K} \perp \mathbf{p}$ , энергия

ниже атомной:  $E_{T0} = E_{at} - 4\pi p^2 / 3v$ . Поскольку соотношение  $\mathbf{K} \perp \mathbf{p}$  удовлетворяется для двух независимых направлений  $\mathbf{K}$ , существуют две ветви поперечных экситонов, которые в случае кубического кристалла оказываются вырожденными. С учетом этого вырождения «центр тяжести» всех трех ветвей совпадает с энергией перехода в атоме. Абсолютное значение разности энергий двух ветвей экситона при  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$  ( $E_{L0} - E_{T0} = 4\pi p^2 / v$ ) называется продольно-поперечным расщеплением, или  $LT$ -расщеплением (Heller 1951). Это расщепление имеет принципиальное значение и связано с появлением сингулярности в сумме по  $\mathbf{m}$  в выражении  $w_{ex}(\mathbf{m})$ , которая, в свою очередь, связана с дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия. В некубических кристаллах зависимость энергии экситона от направления вектора  $\mathbf{K}$  в пределе  $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{0}$  также оказывается существенной.

Оптический переход под действием фотонов происходит как раз в состоянии с  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ , поскольку длина волны фотона, возбуждающего экситон, много меньше постоянной решетки. Однако переход фотона происходит лишь в состояние поперечного экситона, поскольку электромагнитное поле поперечно, и возбуждаться могут переходы лишь в состояния, дипольный момент перехода в которые  $\mathbf{p}$  перпендикулярен волновому вектору. Это дает возможность определить положение линии оптического поглощения и соответствующую силу осциллятора. Используя общие формулы для  $\epsilon(\omega)$ , легко получить выражение для мнимой части тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ij}(\omega)$ :

$$(\epsilon_2)_{ij}(\omega) = 4\pi^2 v^{-1} p_i p_j \delta(\hbar\omega - E_{T0}). \quad (6.5)$$

Однако форму линии поглощения и испускания света экситоном нельзя описать без привлечения представления о фононах. Это мы отложим для последующего изложения.

Переход в состояния продольных экситонов, а также возбуждение состояний с  $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ , оказывается возможным лишь при взаимодействии с электромагнитным полем, возникающим в процессах рассеяния экситонов и зараженных частиц. В частности, в функцию потерь энергии  $\text{Im}(-\tilde{\epsilon}^{-1})$  вносят вклад не поперечные, а только продольные экситоны. К этому вопросу можно будет вернуться при обсуждении экситонных поляритонов.

Выражение (6.5) не является изотропным. В кубических кристаллах необходимо учитывать три различных независимых дипольных момента  $\mathbf{p}^\alpha$  (что связано с вырождением одной из участвующих в переходе зон; если валентная зона сформирована  $p$ -состояниями атомов, а зона проводимости —  $s$ -состояниями, такие переходы оказываются дипольно-разрешенными, и возникают три различных взаимно перпендикулярных дипольных момента, связанных с

трехкратно вырожденными  $p$ -состояниями). Суммирование по всем  $\alpha$  приводит к изотропному выражению для  $\epsilon_2$ :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{3v} p^2 \delta(\hbar\omega - E_{T0}) . \quad (6.6)$$

Поведение действительной части диэлектрической проницаемости определяется соотношениями Крамерса – Кронига (1.21) (необходимо только принять во внимание, что формулы (6.5), (6.6) записаны только для положительных частот, и для отрицательных частот необходимо использовать соотношение (1.23)). Это приводит к появлению полюса в диэлектрической проницаемости:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \dots + \frac{8\pi E_{T0} p^2}{v[E_{T0}^2 - \hbar^2(\omega + i0)^2]} .$$

Несингулярный член в  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , обозначенный в этой формуле точками, определяется из требования, что  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  должно обращаться в ноль на частоте продольного экситона  $\hbar\omega = E_{L0}$ :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty^{\text{ex}} + \frac{(\epsilon_0^{\text{ex}} - \epsilon_\infty^{\text{ex}})E_{T0}^2}{E_{T0}^2 - \hbar^2(\omega + i0)^2} \quad (6.7)$$

где введены выражения для диэлектрической проницаемости на частотах много больших частоты экситонного перехода

$$\epsilon_\infty^{\text{ex}} = \frac{8\pi E_{T0} p^2}{v[E_{L0}^2 - E_{T0}^2]}$$

и на частотах много меньших частоты перехода (статическая диэлектрическая проницаемость):

$$\epsilon_0^{\text{ex}} = \epsilon_\infty^{\text{ex}} \frac{E_{L0}^2}{E_{T0}^2} .$$

Естественно, формула (6.7) справедлива только для изолированного экситонного перехода (только в этом случае вклад остальных переходов в соотношения Крамерса-Кронига может рассматриваться как постоянный), и только для таких переходов параметры  $\epsilon_0^{\text{ex}}$  и  $\epsilon_\infty^{\text{ex}}$  могут иметь определенный смысл.

Зависимость энергии экситона от величины волнового вектора  $\mathbf{K}$  приводит к образованию зоны экситонных состояний. Ширина этой зоны, так же как и  $LT$ -расщепление, определяется резонансным взаимодействием атомов в кристалле и по порядку величины равна  $4\pi p^2/v$ . При малых  $\mathbf{K}$  можно получить зависимость энергии экситона от  $\mathbf{K}$  в виде квадратичной формы от компонент импульса.

Коэффициенты в этой форме являются компонентами тензора обратной эффективной массы  $(m^{-1})_{ij}$ . Однако выражения для  $(m^{-1})_{ij}$  имеют сложный вид и сильно зависят от типа кристаллической структуры. Знак эффективной массы может быть, как и в случае электронной зоны в приближении сильной связи, как положительным, так и отрицательным.

Приведенные выше замечания о числе ветвей экситона Френкеля справедливы в том случае, если в элементарной ячейке кристалла находится один атом (молекула), а у каждого атома имеется только одно возбужденное состояние. Если в элементарной ячейке кристалла имеются две или больше одинаковых молекул, то число ветвей увеличивается в соответствующее число раз, и между зонами возникает дополнительное расщепление. Величина такого расщепления определяется резонансным взаимодействием молекул в ячейке и по величине порядка  $LT$ -расщепления. Этот эффект называется «давыдовским расщеплением» (Давыдов, 1958). Этот эффект по своей природе аналогичен появлению оптической ветви фононных колебаний в кристаллах, содержащих два атома и более атомов в элементарной ячейке.

При описании экситонов Френкеля мы не пытались решать секулярное уравнение, а априори предположили, что волновая функция локализована только в одной ячейке. Применимость этой картины ограничена молекулярными кристаллами. Некоторые черты экситонов Френкеля имеются у нижних экситонных состояний в кристаллах инертных газов, щелочно-галогидных кристаллов и т.д. Но уже более возбужденные состояния являются более рыхлыми, и применение модели экситонов Френкеля уже неправильно. Эти состояния лучше описываются моделью экситонов Ванье.

### 6.3 Экситон Ванье-Мотта

Возбужденные состояния большого радиуса — другой предельный случай электронно-дырочных взаимодействий. Вернемся к секулярному уравнению (6.2).

Радиус экситона Френкеля порядка постоянной решетки. Тем самым, в соответствии с принципом неопределенности, в образовании такого состояния принимают участие состояния с импульсами из всей зоны Бриллюэна (что видно из сумм по  $\mathbf{k}$ , которые определяют энергетические характеристики экситонов Френкеля). Если предположить, что радиус экситонного состояния  $R$  много больше постоянной решетки  $a$ , то согласно принципу неопределенности в формировании такого состояния должны принимать состояния с волновым вектором из области размером  $\pi/R$ , что много меньше, чем размеры зоны Бриллюэна  $\pi/a$ . Тем самым необходимо учитывать только состояния в небольшой окрестности экстремального волнового вектора

$\mathbf{k}_m(\mathbf{K})$ , для которого разность  $E_c^{\text{HF}}(\mathbf{k}) - E_v^{\text{HF}}(\mathbf{k} - \mathbf{K})$  имеет минимум. Вблизи этого экстремума можно разложить эту разность (предполагается, что обе зоны невырождены вблизи экстремума):

$$E_c^{\text{HF}}(\mathbf{k}) - E_v^{\text{HF}}(\mathbf{k} - \mathbf{K}) = E_{\min}(\mathbf{K}) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ik} (\mu^{-1}(\mathbf{K}))_{ik} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_m)_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_m)_k + \dots,$$

где  $(\mu^{-1}(\mathbf{K}))_{ik}$  — тензор приведенной обратной эффективной массы.

Кулоновский интеграл, входящий в секулярное уравнение, на больших расстояниях  $\mathbf{l}$  можно аппроксимировать обычным кулоновским взаимодействием двух зарядов с учетом влияния поляризации оставшейся части кристалла:

$$\omega_{\text{Coul}}(\mathbf{l}) = \left\langle c\mathbf{l}, v\mathbf{0} \left| \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| v\mathbf{0}, c\mathbf{l} \right\rangle = \frac{e^2}{\epsilon R},$$

где  $R$  — непрерывная переменная, соответствующая дискретному вектору  $\mathbf{l}$ . Кроме того, поскольку вероятность нахождения электрона и дырки в одной точке мала, можно пренебречь обменным взаимодействием  $\omega_{\text{ex}}$ . Волновой вектор  $\mathbf{k}$  в континуальном приближении является оператором дифференцирования  $\nabla = \partial/\partial\mathbf{R}$ . В таком случае секулярное уравнение (6.2) может быть записано в следующем виде:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} (\mu^{-1}(\mathbf{K}))_{ik} \nabla_i \nabla_k - \frac{e^2}{\epsilon R} \right] \tilde{F}_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = \tilde{E}_{\lambda\mathbf{K}} \tilde{F}_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R}), \quad (6.8)$$

где  $\tilde{E}_{\lambda\mathbf{K}} = E_{\lambda\mathbf{K}} - E_{\min}(\mathbf{K})$ ,  $\tilde{F}_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}_m \mathbf{R}}$ .

Приближение, в котором записано это уравнение, называется приближением эффективной массы. В случае невырожденных зон это уравнение определяет скалярную функцию  $F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R})$ , которая является огибающей функций Ванье. В случае вырожденных зон уравнение (6.8) заменяется на соответствующую систему уравнений.

Если рассматриваются малый волновой вектор  $\mathbf{K}$ , предполагается, что эффективные массы дырки  $m_h = -m_v$  и электрона  $m_c = m_e$  являются скалярными величинами, и что экстремумы обеих зон находятся в точке  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ), то

$$E_{\min}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(m_e + m_h)} + E_c^{\text{HF}}(\mathbf{0}) - E_v^{\text{HF}}(\mathbf{0}),$$

и приведенная эффективная масса  $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$  также является

скалярной величиной и не зависит от  $\mathbf{K}$ . В этом простейшем случае уравнение (6.8) имеет такой же вид, что и уравнение атома водорода. Поэтому его собственные значения известны. Если  $\mu > 0$ , то имеются связанные состояния с энергией  $E_n = -Ry^*/n^2$ , где  $Ry^* = \mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2$  — так называемая экситонная постоянная Ридберга. Эта константа отличается от обычной постоянной Ридберга для атома водорода  $Ry = me^4/2\hbar^2 \approx 13,5$  эВ множителем  $\mu/m\varepsilon^2$ , где  $m$  — масса свободного электрона. Для ионизационного континуума (несвязанных состояний) энергия равна  $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2/2\mu$ , где  $\mathbf{k}$  — импульс относительного движения электрона и дырки. Экситонный борковский радиус  $a_B^* = \varepsilon\hbar^2/\mu e^2$  в  $\varepsilon m/\mu$  раз больше борковского радиуса атома водорода  $a_B = \hbar^2/me^2$  (0,05 нм). Радиус  $n$ -го состояния равен  $R_n = n^2 a_B^*$ .

Применимость модели экситона Ванье-Мотта требует, чтобы радиус состояния  $R_n$  был бы много больше постоянной решетки  $a$ . Это требует выполнения соотношения  $n^2\varepsilon m/\mu \gg 1$ . Другими словами, модель Ванье-Мотта применима как для кристаллов с большим значением  $\varepsilon$  и малой приведенной эффективной массой, так и в случае больших значений квантового числа  $n$  (то есть для состояний вблизи порога ионизации).

Тем самым связанное состояние экситона Ванье-Мотта характеризуется полным импульсом экситона  $\mathbf{K}$  и квантовыми числами  $\lambda = \{n, l, m\}$ , соответствующими квантовым числам атома водорода. Состояния с  $n > 1$  являются вырожденными как по орбитальному квантовому числу  $l$  ( $0 \leq l \leq n-1$ ), так и по  $m$  ( $-l \leq m \leq l$ ). Энергия связанного состояния зависит только от  $\mathbf{K}$  и  $n$ :

$$E_{n\mathbf{K}} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} - \frac{\mu e^4}{\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}.$$

Здесь была введена ширина запрещенной зоны  $E_g$ , которая в использованных выше обозначениях выражается через энергии состояний Хартри-Фока:

$$E_g = E_c^{\text{HF}}(\mathbf{0}) - E_v^{\text{HF}}(\mathbf{0}).$$

Связанные состояния имеют точку сгущения у границы ионизации  $E_{\min}(\mathbf{K})$ . Бесконечное число уровней связанных состояний связано с природой потенциала взаимодействия между электроном и дыркой (неэкранированный кулоновский потенциал). Для более короткодействующих потенциалов число связанных состояний становится конечным и может быть даже равно нулю.

Ниже нам понадобится знать не только значения энергий, но и поведение волновой функции, в частности, поведение  $F_{\lambda\mathbf{K}}$  вблизи

нуля. Как следует из решения уравнения Шредингера для атома водорода,  $F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R}) \sim (R/a_B^*)^l$  для  $R \rightarrow 0$ . Отсюда можно заключить, что вероятность нахождения электрона и дырки в одной точке отлична от нуля только для  $s$ -состояний ( $l = 0$ ).

Ионизованные состояния экситона образуют ионизационный континуум и могут характеризоваться либо полным импульсом экситона  $\mathbf{K}$  и импульсом относительного движения электрона и дырки  $\mathbf{k}$ , либо импульсами отдельных частиц  $\mathbf{k}_e$  и  $\mathbf{k}_h$ :

$$E_{\mathbf{k}\mathbf{K}} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h}.$$

Энергия ионизованных состояний зависит от импульсов электрона и дырки так, как будто электрон и дырка с импульсами  $\mathbf{k}_e$  и  $\mathbf{k}_h$  не взаимодействуют друг с другом. Однако волновая функция  $F_{\lambda\mathbf{K}}(\mathbf{R})$  отличается от волновой функции невзаимодействующих частиц. Это подробно будет рассмотрено ниже.

При рассмотрении экситонов Френкеля большое внимание уделялось  $LT$ -расщеплению. Для экситонов Ванье-Мотта также возможно  $LT$ -расщепление. Оно оказывается намного слабее, поскольку определяется обменным взаимодействием электрона и дырки, которое возможно только для совпадающих координат электронов и дырок. Поэтому  $LT$ -расщепление оказывается порядка  $4\pi p^2 |F_{n\mathbf{K}}(0)|^2 / v$  и мало, поскольку  $F_{n\mathbf{K}}(0)$  мало и отличается от нуля только для  $s$ -состояний. Поэтому таким расщеплением обычно пренебрегают.

Рассмотрим оптические функции экситонов Ванье-Мотта. Впервые они были рассмотрены Эллиотом, 1957. Как и во всех случаях, когда рассматривается идеальная недеформируемая решетка, переход происходит в состояние полным волновым вектором  $\mathbf{K} = 0$ .

Матричный элемент перехода из основного состояния кристалла  $|g\rangle$  в возбужденное состояние  $|\lambda\mathbf{0}\rangle$  оказывается равным

$$\begin{aligned} e\langle\lambda\mathbf{0}|\mathbf{r}\mathbf{e}|g\rangle &= e\sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda\mathbf{0}}^*(\mathbf{k}) \langle\mathbf{k}\mathbf{0}|\mathbf{r}\mathbf{e}|g\rangle = \\ &= e\sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda\mathbf{0}}^*(\mathbf{k}) \langle g|a_{v\mathbf{k}}^+ a_{c\mathbf{k}}\mathbf{r}\mathbf{e}|g\rangle = e\sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda\mathbf{0}}^*(\mathbf{k}) \int \psi_{c\mathbf{k}}^* \mathbf{r}\mathbf{e} \psi_{v\mathbf{k}} d^3r \equiv (6.9) \\ &\equiv \sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda\mathbf{0}}^*(\mathbf{k}) \mathbf{e} \mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

Воспользуемся тем, что  $f_{\lambda\mathbf{0}}(\mathbf{k})$  для экситона большого радиуса отлична от нуля лишь в небольшой области зоны Бриллюэна вокруг значения  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_m(\mathbf{0})$ , и разложим  $i$ -ю проекцию матричного элемента дипольного момента  $\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k})$  в ряд по  $\mathbf{k}$ :

$$[\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k})]_i = [\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m(\mathbf{0}))]_i + \\ + [\mathbf{k} - \mathbf{k}_m(\mathbf{0})][\nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k})]_i]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_m(\mathbf{0})} + \dots$$

Если  $\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m) \neq 0$ , то переход называется дипольно разрешенным; в противном случае —  $\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m) = 0$  — дипольно запрещенным. В первом случае можно вынести  $\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m)$  за знак интеграла в (6.9), и для дипольного момента перехода получаем

$$e\langle \lambda \mathbf{0} | \mathbf{r} | g \rangle = \mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m) \sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda \mathbf{0}}^*(\mathbf{k}) = \mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m) v^{-1/2} F_{\lambda \mathbf{0}}^*(\mathbf{0}).$$

Матричный элемент перехода отличен от нуля только в такие состояния, в которых  $F_{\lambda \mathbf{0}} \neq 0$ , т. е. только для  $s$ -состояний экситона Ванье–Мотта. Заметим, что это утверждение справедливо с точностью до параметра  $a/R_\lambda$ , где  $a$  — постоянная решетки,  $R_\lambda$  — радиус экситона, поскольку, если этот параметр не является малым, выносить  $\mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}_m)$  за знак суммы не представляется оправданным.

Для дипольно запрещенных переходов матричный элемент приобретает вид

$$e\langle \lambda \mathbf{0} | \mathbf{r} | g \rangle = \sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda \mathbf{0}}^*(\mathbf{k}) [[\mathbf{k} - \mathbf{k}_m] \nabla_{\mathbf{k}}] \mathbf{d}_{cv}(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_m} = \\ = v^{-1/2} \sum_i \frac{\partial \mathbf{d}}{\partial k_i} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_m} \frac{\partial F_{\lambda \mathbf{0}}^*}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{0}}.$$

В этом случае переходы происходят не в состояния  $s$ -типа, а  $p$ -типа, поскольку только для таких состояний  $\nabla F_{\lambda \mathbf{0}}$  отлично от нуля в точке  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ . Заметим, что термин «дипольно запрещенные переходы» имеет в спектроскопии твердого тела смысл, отличный от смысла в атомной и молекулярной спектроскопии. В последнем случае, если переход дипольно запрещен, возможны только магнитно-дипольные и квадрупольные переходы. В нашем же случае продолжает работать дипольное приближение, но для других областей зоны Бриллюэна. Если радиус экситона не слишком велик по сравнению с постоянной решетки, интенсивность дипольно запрещенных переходов не пренебрежимо мала по сравнению с дипольно разрешенными переходами.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости для случая дипольно разрешенных переходов равна

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{v} |\mathbf{d}_{cv}|^2 \sum_{\lambda} |F_{\lambda \mathbf{0}}(\mathbf{0})|^2 \delta(\hbar\omega - E_{\lambda \mathbf{0}}).$$



Для связанных состояний при энергиях  $\hbar\omega = E_{n\mathbf{0}} = E_g - Ry^*/n^2$  появляются дискретные линии с интенсивностями, пропорциональными  $|F_{n\mathbf{0}}(\mathbf{0})|^2 = v/\pi a_B^*{}^3 n^3$ , где  $a_B^*$  — боровский радиус экситона. Это означает, что интенсивности переходов в  $1s$ -,  $2s$ - и  $3s$ -состояния экситона относятся как  $1:1/8:1/27$ , то есть их интенсивности быстро спадают. В приближении недеформируемой решетки все линии являются бесконечно узкими; в действительности они приобретают конечную ширину за счет взаимодействия с другими квазичастицами, в частности, фононами. Поэтому линии высоковозбужденных связанных состояний ( $n > 3$ ) размываются и образуют квазинепрерывный спектр с конечной интенсивностью. Хотя интенсивность каждой отдельной линии падает как  $n^{-3}$ , интенсивность квазинепрерывного спектра оказывается конечной, поскольку число состояний, попадающих интервал энергии  $\Delta E$ , равно  $(dE/dn)^{-1} \Delta E = n^3 \Delta E / 2Ry^*$ . Отсюда следует, что интенсивность экситонного поглощения для больших  $n$  не зависит от энергии и равна  $v/2\pi Ry^* a_B^*$  вплоть до  $E_g$ , то есть энергии ионизации экситона.

Выше порога ионизации энергия экситонного состояния совпадает с энергией невзаимодействующей электронно-дырочной пары. Но взаимодействие электрона и дырки существенно меняет волновую функцию  $F_{\mathbf{k}\mathbf{0}}(\mathbf{0})$ . Для водородоподобных состояний с энергией выше  $E_g$  вероятность нахождения электрона и дырки в одной точке  $|F_{\mathbf{k}\mathbf{0}}(\mathbf{0})|^2$  равна (Ландау, 1958)  $v\pi\alpha \exp(\pi\alpha)/\text{sh}(\pi\alpha)$ , где  $\alpha = (a_B^*k)^{-1}$  и  $k = \hbar^{-1}[2\mu(\hbar\omega - E_g)]^{1/2}$ ; при этом  $\alpha \rightarrow \infty$  для  $\hbar\omega \rightarrow E_g$ , то есть эта вероятность растет с приближением энергии к порогу ионизации сверху как  $(\hbar\omega - E_g)^{-1/2}$ , что полностью компенсирует уменьшение приведенной межзонной плотности состояний по закону  $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ . В пределе  $\hbar\omega \rightarrow E_g$  со стороны континуума значение  $\varepsilon_2$  равно

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &\approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\pi v}{a_B^* k} \delta\left(\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}\right) = \\ &= \frac{v}{2\pi a_B^*} \int_0^\infty k dk \frac{\delta\left(k - \sqrt{2\mu(\hbar\omega - E_g)/\hbar}\right)}{\hbar^2 k/\mu} = \frac{v\mu}{2\pi a_B^* \hbar^2} = \frac{v}{2\pi Ry^* a_B^*{}^3}. \end{aligned}$$

Таким образом, спектры  $\varepsilon_2(\omega)$  выше и ниже  $E_g$  плавно, безо всяких особенностей переходят друг в друга (рис. 20). Тем самым при наличии сильных экситонных эффектов особенности Ван Хова  $\varepsilon_2(\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  не наблюдаются совсем, то есть граница между

связанными и ионизованными состояниями никак не проявляется в спектрах  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  и в спектрах поглощения. Влияние экситонных эффектов ощущается в области  $2Ry^*$  выше  $E_g$  и только при  $\hbar\omega - E_g \gg Ry^*$   $\epsilon_2(\omega)$  становится пропорциональным  $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ .

В случае дипольно запрещенных переходов нижним состоянием, возбуждаемым светом, является  $2p$ -состояние экситона, и интенсивности переходов пропорциональны

$$\frac{v}{\pi a_B^{*5}} \frac{n^2 - 1}{n^5}$$

в области дискретных переходов, и пропорциональны

$$\left| \nabla_{\mathbf{R}} F_{\mathbf{k}\mathbf{0}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{0}} \right|^2 = v\pi\alpha^2 (1 + \alpha^2) \exp(\pi\alpha) / \text{sh}(\pi\alpha)$$

в области непрерывного спектра. Как и в предыдущем случае, квазинепрерывный спектр для  $\hbar\omega < E_g$  без сингулярностей переходит в непрерывный для  $\hbar\omega > E_g$ :

$$\epsilon_2(\omega) = 2\pi \left| \frac{\partial \mathbf{d}_{cv}}{\partial \mathbf{k}} \right|^2 \frac{\hbar\omega - E_g + Ry^*}{Ry^{*2} a_B^{*5}}, \text{ при } |\hbar\omega - E_g| \ll Ry^*.$$

Особенности Ван Хова не наблюдаются и в этом случае. Качественно форма спектра с учетом уширения линий показана на рис. 15. Интенсивности первых двух линий, соответствующих переходам в  $2p$ - и  $3p$ -состояния, относятся как  $(\frac{3}{32}) : (\frac{8}{243}) = 3^6 / 2^8 \approx 3:1$ .

Для многих полупроводников экситонная постоянная Ридберга мала, например в германии  $Ry^* \approx 0,016$  эВ (Macfarlane, 1957). Кроме того, экситонный радиус в Ge  $a_B^* \sim 4$  нм и значительно превышает постоянную решетки. Поэтому в полупроводниках, с одной стороны, хорошо выполняются условия применимости модели экситонов Ванье — Мотта, а, с другой стороны, они слабо проявляются в оптическом поглощении. Напротив, в более широкозонных кристаллах  $Ry^*$  возрастает. Так, в  $\text{Cu}_2\text{O}$  — веществе, в котором впервые наблюдалось большое число экситонных линий, соответствующих большому

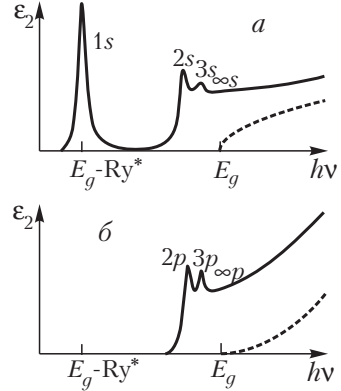


Рис. 20. Экситонный спектр поглощения по модели Эллиота-Ванье в случае разрешенных (а) и запрещенных (б) переходов. Пунктиром изображены кривые  $\epsilon_2$  без учета экситонных эффектов.

$n$ ,  $Ry^*$  порядка 0,1 эВ (Hayashi, 1950); а в щелочно-галогидных кристаллах достигает 0,5 эВ. Соответственно уменьшается и радиус состояния. Поэтому в этих кристаллах область влияния экситонных состояний составляет 1,5–2 эВ, и особенности Ван Хофа в принципе наблюдать невозможно.

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Для оценки ширины запрещенной зоны  $E_g$  во многих кристаллах, в том числе и в широкозонных, часто используют модель экситонов Ванье–Мотта, причем ограничиваются иногда первыми двумя-тремя пиками экситонной серии, получая из них значение  $Ry^*$ . При этом не учитывается, что  $1s$ -состояние имеет малый радиус и к нему модель экситона большого радиуса обычно плохо применима. Поэтому к такого рода оценкам ширины запрещенной зоны следует относиться с осторожностью. Определенным критерием применимости модели Ванье–Мотта может служить отношение площадей под  $1s$ - и  $2s$ -пиками, которое должно составлять 8:1.

Здесь рассмотрены основные черты экситонных эффектов, которые проявляются вблизи минимума  $E_c^{HF} - E_v^{HF}$  — особой точки  $M_0$ -типа по классификации §5. В случае неизотропных, вырожденных зон расчет экситонных эффектов значительно усложняется, однако основные характеристики  $\epsilon_2$  меняются мало. Вблизи остальных критических точек ( $M_1, M_2, M_3$ ) тоже возможно возникновение экситонных эффектов, которые приводят к изменению формы спектра поглощения по сравнению с рассмотренным в предыдущем параграфе. Так, в критической точке  $M_3$  электрон и дырка эффективно отталкиваются друг от друга, что приводит к уменьшению вероятности их нахождения в одной точке и, следовательно, к уменьшению вклада от соответствующей пары зон в  $\epsilon_2$ . Естественно, что в этой точке не образуется связанных состояний. Величина  $|F_{\lambda 0}(\mathbf{0})|^2$  уменьшается экспоненциально быстро (как  $e^{-1/\sqrt{x}}$ ) при приближении к точке  $M_3$  ( $x \sim E_{M_3} - \hbar\omega$ ), и поэтому вклад в  $\epsilon_2(\omega)$  плавно переходит в ноль.

Увеличение  $\epsilon_2(\omega)$  при энергиях  $\hbar\omega$  вокруг точки  $M_0$  и их уменьшение ниже точки  $M_3$  связаны друг с другом, поскольку  $\epsilon_2(\omega)$  должны удовлетворять правилу сумм. Тем самым, усиление экситонных эффектов ниже порога  $E_g$  с необходимостью приводит к перераспределению сил осцилляторов во всем спектре. В пределе очень сильной электрон-фононной связи все силы осцилляторов концентрируются в одной линии, которая в этом пределе описывается моделью экситона Френкеля. Силы осцилляторов для переходов в состояния непрерывного спектра становятся малыми.

В критических точках  $M_1$  и  $M_2$  в зависимости от соотношения эффективных масс также возможно существование резонансных состояний. Эти состояния приводят к пикам в поглощении. Однако,

поскольку энергия этих состояний лежит выше минимальной энергии возбуждения основного состояния, состояния будут автоионизационными — они распадаются на другие электронные возбуждения. Это приводит к конечной ширине соответствующих энергетических уровней даже в недеформируемом кристалле. Методы расчета форм линий подобных состояний изложены в следующем параграфе.

#### 6.4 Экситоны в реальных кристаллах

Выше были рассмотрены две крайние модели: модели экситона Френкеля и экситона Ванье-Мотта. Естественно, что в большинстве случаев для реальных кристаллов эти простые модели в чистом виде неприменимы. В данном разделе мы рассмотрим некоторые эффекты, опущенные в предыдущих разделах.

Сделаем несколько замечаний по поводу возможных спиновых состояний экситона (Кнох, 1963, Dresselhaus, 1956). Поскольку электрон и дырка имеют спин, равный  $\frac{1}{2}$ , то возможно возникновение возбужденного состояния с полным спином  $S = 0$  или  $S = 1$ . В первом случае экситон называется синглетным экситоном, во втором — триплетным. При оптическом возбуждении спин электрона при переходе из валентной зоны в зону проводимости не меняется. Исходное состояние  $|g\rangle$  обладает равным нулю спином, поэтому при взаимодействии с фотонами наблюдаются только синглетные экситоны. В то же время триплетные экситоны играют значительную роль в процессах переноса энергии и в люминесценции (особенно в молекулярных кристаллах). При выводе выражений для энергии экситонов необходимо к координатам приписать спиновые компоненты и везде, где входит интегрирование по  $\mathbf{r}$ , производить суммирование по спину соответствующего электрона. При этом от спинового состояния экситона будет зависеть обменный член. Это приводит к тому, что для триплетных состояний  $w_{ex}$  в уравнении (6.3) исчезает, а для синглетных — удваивается. Поскольку  $w_{ex}(0) > 0$ , синглетное состояние лежит выше по энергии, чем триплетное, на величину  $2 \sum_{\mathbf{m} \neq 0} e^{i\mathbf{K}\mathbf{m}} w_{ex}(\mathbf{m})$ . Об-

менное взаимодействие является контактным, поэтому оно существенно только в  $s$ -состояниях экситона и пропорционально  $(a/a_B^*)^3$ .

Здесь был рассмотрен спектр экситонных состояний в случае, когда зона проводимости и валентная зона состоят из одной ветви каждая. Однако часто валентная зона в точке максимума — в  $\Gamma$ -точке — является вырожденной. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает это вырождение, и валентная зона расщепляется на подзоны. Это приводит к тому, что во многих кристаллах наблюдаются две-три экситонные серии вблизи края фундаментального поглощения, причем они имеют различные постоянные Ридберга и различные энергии точек сгущения квазидискретного спектра.

Наблюдение нескольких серий позволяет с большой достоверностью говорить о структуре валентной зоны вблизи максимума.

Использование метода эффективной массы и аппроксимация кулоновского взаимодействия введением макроскопической диэлектрической проницаемости возможны лишь для потенциалов, плавно меняющихся на расстояниях порядка межатомных. Для кулоновского потенциала вблизи  $r = 0$  это условие не выполняется, поэтому даже в кристаллах с хорошо выраженными водородоподобными сериями первый уровень  $1s$  выпадает из общей закономерности. Чтобы понять, как можно откорректировать потенциал, требуется подробнее обсудить поляризацию окружающего кристалла.

Продольное электрическое поле, возникающее при взаимодействии электрона с дыркой, экранируется в кристалле, что учитывается диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  в знаменателе кулоновского взаимодействия. Поскольку  $\epsilon$  зависит от частоты электрического поля  $\omega$ , поляризация кристалла также будет зависеть от характерных частот относительного движения электрона и дырки. Если радиус экситонного состояния мал (порядка межатомного расстояния), характерные частоты много больше частот ионной подсистемы (мы будем использовать обозначение  $\Omega_L$  для характерной частоты фононов), и в качестве диэлектрической проницаемости выступает  $\epsilon_\infty$ , соответствующая области прозрачности диэлектрика. Для больших радиусов экситона характерные частоты движения становятся меньше, и в поляризации начинает участвовать ионная подсистема кристалла. При этом в качестве диэлектрической проницаемости выступает статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_0$ , соответствующая области частот ниже частоты инфракрасного поглощения ( $\omega < \Omega_L$ ). Вообще говоря, из интуитивных соображений можно записать потенциал взаимодействия в виде

$$\varpi_{\text{Coul}} = \frac{e^2}{\epsilon(\omega_{eh}(r)) r}, \quad (6.10)$$

где  $\omega_{eh}(r)$  — характерная частота движения электрона и дырки, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга. Ее можно оценить, зная, что угловой момент порядка  $\hbar$ , а момент инерции порядка  $\mu r^2$ :  $\omega_{eh}(r) \approx \hbar/\mu r^2$ . Для кристаллов с широкой запрещенной зоной эта частота становится сравнимой с типичной частотой колебаний решетки  $\Omega_L$  на расстояниях  $r$  порядка нескольких нанометров. В работе Naken and Schottky, 1958 предложен более прямой способ построения интерполяционной формулы, описывающей переход от потенциала  $e^2/\epsilon_0 r$  на больших расстояниях к потенциалу  $e^2/\epsilon_\infty r$  для малых расстояний. Эта формула имеет вид (6.10), где  $\epsilon(r)$  определяется

уравнением

$$\frac{1}{\epsilon(r)} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \left[ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \left( 1 - \frac{e^{-r/\rho_e} + e^{-r/\rho_h}}{2} \right), \quad (6.11)$$

а  $\rho_\alpha = \sqrt{\hbar/2m_\alpha\Omega_L}$ . Интерполяционные формулы такого типа могут применяться и для других форм описания частотной зависимости  $\epsilon(\omega)$ . Например, Toyozawa, 1954 рассматривал влияние локализованных экситонных состояний (френкелевских экситонов), имеющих энергию возбуждения  $E_{L0}$ , на поляризацию кристалла, и получил формулу (6.11) с заменой  $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_\infty \rightarrow 1$ ,  $\Omega_L \rightarrow E_{L0}/\hbar$ . Взаимодействие электрона и дырки с френкелевскими экситонами имеет место только для больших характерных частот движения, то есть для расстояний, сравнимых с межатомными. На таких расстояниях применимость континуального приближения уже вызывает сомнения.

Изменение формы кулоновского потенциала взаимодействия  $w_{\text{Coul}}$  приводит к невозможности получения аналитического решения уравнения для волновой функции экситона. Исследование экситонных состояний с потенциалом типа (6.11) возможно только численно. Но качественно свойства экситонов не меняются. В частности, остаются такие свойства, как бесконечное количество связанных состояний и пропадание особенностей Ван Хофа в спектре поглощения.

Если в кристалле имеются свободные носители заряда (и поэтому у него имеется конечная проводимость  $\sigma$ ), возникает эффект экранирования кулоновского потенциала, природа которого также связана с поляризацией кристалла (учитывая, что на малых частотах диэлектрическая проницаемость имеет полюс:  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_0 + 4\pi i\sigma/\omega$ , см. (1.22)). Если мы предположим, что носители заряда не испытывают соударений,  $\sigma$  в свою очередь становится мнимой величиной  $\sigma = ie^2 n/m^* \omega$  (где  $n$  — концентрация свободных зарядов,  $m^*$  — их эффективная масса), и диэлектрическая проницаемость приобретает вид  $\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - 4\pi e^2 n/m^* \omega^2$  и тем самым имеет полюс второго порядка при  $\omega \rightarrow 0$  (сравните с (1.27)). Более прямой вывод выражения для диэлектрической проницаемости показывает, что нельзя пренебрегать пространственной дисперсией при наличии свободных зарядов, и  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  имеет также полюс и по  $\mathbf{k}$  в точке  $\omega = 0$ :  $\epsilon(0, \mathbf{k}) = \epsilon_0 + 1/\rho_D^2 k^2$ , где введён дебаевский радиус  $\rho_D = \sqrt{k_B T / 4\pi n e^2}$  для невырожденного электронного газа. Такая зависимость диэлектрической проницаемости от  $\mathbf{k}$  приводит к экранированию продольного электромагнитного взаимодействия:

$$w_{\text{Coul}} = \frac{e^2}{r} e^{-r/\rho_D}. \quad (6.12)$$

В металлах такое экранирование является особенно сильным, и радиус экранирования  $\rho_{TF}$ , называемый радиусом Томаса-Ферми, определяется квантовой формулой и не зависит от температуры:  $\rho_{TF} = \sqrt{\pi\hbar^2/4m^*e^2k_F}$ , где  $k_F$  — импульс Ферми. Такое экранирование приводит не только к сдвигу экситонных состояний, но и к изменению их числа. Поскольку потенциал (6.12) становится короткодействующим, число связанных состояний конечно. В случае больших  $\sigma$  (например, в металлах) вовсе не образуется экситонных состояний. В случае конечного числа уровней сингулярности Ван Хофа должны наблюдаться на пороге фундаментального поглощения.

В ионных кристаллах и ряде других соединений экситоны имеют достаточно малый радиус. Но в их формировании принимают участие волновые функции не одного атома, а нескольких, поэтому модель экситона Френкеля также не применима. Для описания таких экситонов была предложена модель «переноса электрона», при которой электрон с атома галоида (валентная зона в основном сформирована  $p$ -состояниями аниона) переходит на атом щелочного металла (дно зоны проводимости формируется  $s$ - и  $d$ -функциями катиона). Энергия такого переноса по модели Хилша и Поля, 1928 равна

$$E = E_A - E_I + \alpha_M e^2/a, \quad (6.13)$$

где  $E_A$  — энергия сродства электрона к атому галоида (энергия, требуемая для удаления электрона),  $E_I$  — энергия ионизации атома щелочного металла (которая выделяется при возвращении электрона на соседний атом),  $\alpha_M$  — константа Маделунга,  $a$  — расстояние между ближайшими соседями. Последний член учитывает ионную структуру кристалла. Константа Маделунга определяется следующим образом. Потенциал в точке расположения какого-либо положительного иона в решетке из периодически чередующихся ионов с зарядами  $\pm e$  из соображений размерности может зависеть только от типа решетки и постоянной решетки. В ионных кристаллах кубической структуры вместо постоянной решетки в качестве параметра часто используют расстояние между двумя ближайшими соседями  $a$ . Таким образом, этот потенциал имеет вид  $\alpha_M e^2/a$ , где  $\alpha_M$  зависит только от типа кристалла. Для решетки типа NaCl  $\alpha_M = 1,7476$ , для CsI  $\alpha_M = 1,7627$ .

Формула (6.13), дает достаточно точное положение первого пика поглощения. Эта формула правильно дает расщепление экситонных пиков из-за спин-орбитального взаимодействия, поскольку энергия сродства электрона к атому галоида принимает два значения в зависимости от состояния, в котором находится  $p^5$ -оболочка атома:  ${}^2P_{1/2}$  или  ${}^2P_{3/2}$ . К сожалению, формула Хилша — Поля не может быть просто обоснована. Все попытки вывести ее с большей степенью

строгости приводили к худшему согласию с экспериментом, в частности из-за того, что волновая функция электрона довольно размазана и вероятность найти электрон вне центрального атома и его шести ближайших соседей оказывается существенной. К тому же формулы этого типа дают только энергию нижнего возбужденного состояния, оценить же энергию ионизации такого экситона не удастся.

Экситонные состояния возникают не только при переходе из валентной зоны в зону проводимости, но и при переходе из более глубоко лежащих по энергии остовных зон. При этом основные свойства экситона аналогичны валентным экситонам, за исключением того, что из-за слабого перекрытия внутренних электронных функций дисперсия остовных зон мала. При этом полная масса экситона оказывается большой, а приведенная масса относительного движения электрона и дырки определяется только зоной проводимости. Однако в этих состояниях возможно взаимодействие с менее энергетичными состояниями, что приводит к конечному времени жизни экситонов. Эти эффекты рассматриваются в следующем параграфе.



## §7 Конфигурационное взаимодействие

### 7.1 Диэлектрическая проницаемость системы взаимодействующих частиц

В параграфе 3 были получены выражения для диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  в предположении, что известны точные решения  $|\alpha\rangle$  уравнения Шредингера и соответствующие им собственные значения  $E_\alpha$ . К сожалению, в большинстве случаев известны только приближенные собственные функции и собственные решения гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , описывающего твердое тело без взаимодействия с фотонами. Если же известны только собственные функции и собственные значения некоторого приближенного гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_{00}$ , то такая система функций может быть также использована для решения точной задачи, поскольку используемая система функций является полной. Однако гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_0$  не диагонализуется в этой системе функций. Тем самым состояние, описываемое собственной функцией гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_{00}$ , приобретает конечное время жизни в системе, описываемой точным гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , а соответствующая энергия приобретает некоторую мнимую часть. При этом формула (3.8) для  $\epsilon_2(\omega)$  теряет смысл. Попробуем обобщить эту формулу не очень строгим, но наглядным способом.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости пропорциональна сумме по конечным состояниям:

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &\sim \sum_f |\langle f | \hat{\mathcal{M}} | g \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{fg}) = \\ &= \sum_f \langle g | \hat{\mathcal{M}}^+ | f \rangle \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{fg}) \langle f | \hat{\mathcal{M}} | g \rangle. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Мы предположили, что начальное состояние является основным состоянием  $|g\rangle$  нашей системы и не вырождено. Введенный здесь для краткости оператор электрон-фотонного взаимодействия  $\hat{\mathcal{M}} \sim \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e}$

является эрмитовым,  $\hat{\mathcal{M}}^+ = \hat{\mathcal{M}}$ . Заменяем входящую в (7.1)  $\delta$ -функцию эквивалентным выражением

$$\delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{fg}) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{\hbar\omega - E_f + E_0 - i0},$$

где  $E_0$  — энергия основного состояния. Если энергию отсчитывать от энергии основного состояния, то  $E_0 = 0$  и можно переписать формулу (7.1) следующим образом:

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \pi^{-1} \operatorname{Im} \sum_f \langle g | \hat{\mathcal{M}} | f \rangle \langle f | \hat{\mathcal{G}} \hat{\mathcal{M}} | g \rangle,$$

$$\hat{\mathcal{G}} = (\hbar\omega - \hat{\mathcal{H}}_0 - i0)^{-1}. \quad (7.2)$$

Здесь мы ввели функцию Грина  $\hat{\mathcal{G}}$  для точного гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$  и учли, что в состоянии  $|f\rangle$  его значение равно  $E_f$ . Поскольку система функций  $|f\rangle$  является полной, можно воспользоваться равенством  $\sum_f |f\rangle\langle f| = 1$  и окончательно получить

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \pi^{-1} \operatorname{Im} \langle g | \hat{\mathcal{M}} \hat{\mathcal{G}} \hat{\mathcal{M}} | g \rangle. \quad (7.3)$$

Эта формула не включает в себя конечные состояния явным образом. Поэтому такое выражение может быть вычислено для любой полной системы функций, например, для системы собственных функций невозмущенного гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_{00}$ . Формула (7.3) может быть выведена вполне строго. Для того чтобы ею можно было воспользоваться, выясним некоторые свойства функции Грина. Пусть гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_0$  представлен в виде «невозмущенного» гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_{00}$  и некоторого возмущения  $\hat{\mathcal{V}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mathcal{H}}_{00}$ , которое включает в себя взаимодействия между различными состояниями гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_{00}$ . Для функции Грина может быть записано так называемое «уравнение Дайсона»:

$$\hat{\mathcal{G}} = \hat{\mathcal{G}}_0 + \hat{\mathcal{G}} \hat{\mathcal{V}} \hat{\mathcal{G}}_0, \quad (7.4)$$

где  $\hat{\mathcal{G}}_0 = (\hbar\omega - \hat{\mathcal{H}}_{00} - i0)^{-1}$  — функция Грина невозмущенной задачи. Уравнение Дайсона может быть легко проверено умножением справа на  $\hat{\mathcal{G}}_0^{-1}$  и слева на  $\hat{\mathcal{G}}^{-1}$ , после чего получается тождество

$$\hbar\omega - i0 - \hat{\mathcal{H}}_{00} \equiv \hat{\mathcal{G}}_0^{-1} = \hat{\mathcal{G}}^{-1} + \hat{\mathcal{V}}.$$

Подчеркнем, что уравнение (7.4) точное. К сожалению, поскольку уравнение операторное, то решить его в общем виде невозможно (за исключением формального решения (7.2), мало дающего для практики). Большинство методов решения уравнения Дайсона основано

на переписывании его в виде бесконечного ряда:

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 + \dots \quad (7.5)$$

Этот ряд для функции Грина используется для приближенного исследования систем взаимодействующих частиц.

## 7.2 Эффект Оже

В многоэлектронной системе при достаточно высоких энергиях возбужденных состояний возникает особый тип вырождения, когда одно и то же значение энергии соответствует двум и более состояниям, имеющим различное число возбужденных частиц. Например, если электрон извлекается из одной из достаточно глубоких остовных зон, энергия такого состояния может быть равна энергии более сложного состояния, в котором два электрона перемещаются из валентной зоны на возбужденные уровни. Такие состояния с разным числом возбужденных электронов могут взаимодействовать друг с другом, что вызывает переходы между ними. Поскольку состояний такого рода может быть много (электрон может перейти в некоторое состояние в зоне проводимости, образовать экситон, перейти на дефектное состояние и т. д.), подробный анализ всех возможных ситуаций достаточно громоздок. Здесь мы опишем одну из таких возможностей, но основные черты такого описания будут применимы и для других случаев. Рассматриваемые процессы взаимодействия называются эффектом Оже (см., например, Vambynek, 1972, Landsberg and Adams, 1973, Kotani and Toyozawa, 1979).

Рассмотрим систему уровней в твердом теле, показанную на рис. 21. Предположим, что имеются некоторые заполненные в основном состоянии остовные уровни  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$ . Выше энергии  $E_t$  начинается континуум непрерывных состояний. Электромагнитное излучение переводит электрон с самого глубокого остовного уровня  $c_1$  в некоторое возбужденное состояние. Таким состоянием может быть состояние в зоне проводимости или экситонное состояние  $\alpha$ . Здесь будет рассмотрен последний случай, поскольку при отсутствии взаимодействия такой переход приводит к появлению изолированной  $\delta$ -образной линии в спектре поглощения.

Будем считать, что под ионизационным континуумом имеется свободное состояние  $\alpha$ , в которое электрон переходит с уровня  $c_1$ . Для обозначения такого состояния будем использовать операторы рождения и уничтожения:

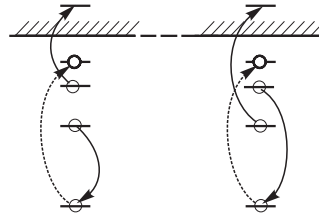


Рис 21. Возможные схемы Оже-переходов в твердом теле. Радиационные переходы показаны пунктирными стрелками.

$|\alpha\rangle = a_{\alpha}^{+} a_{c_1} |g\rangle$ . На рис. 21 этот процесс показан штриховой линией. Если же учитывать взаимодействие с другими состояниями, то выписанное выше состояние уже не является собственным состоянием точного гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , и его время жизни становится конечным. Будем предполагать, что приближенному гамильтониану  $\hat{\mathcal{H}}_{00}$  соответствуют невзаимодействующие состояния  $c_1, c_2, c_3, \alpha$  и состояния в зоне проводимости  $k$ . Взаимодействие  $\hat{\mathcal{V}}$  приводит к частичному перемешиванию этих состояний. В нашей системе энергию  $E_{\alpha}$ , которую имеет состояние  $|\alpha\rangle$ , может иметь еще несколько состояний. Например, таким состоянием может быть состояние с двумя возбужденными электронами  $|\alpha\rangle = a_k^{+} a_{\alpha}^{+} a_{c_2} a_{c_3} |g\rangle$ , в котором дырки возникают на менее глубоких уровнях. Это возможно в том случае, если энергия порога ионизационных состояний удовлетворяет соотношению  $E_t \leq E_{c_2} + E_{c_3} - E_{c_1}$ . При этом возникновение состояния  $|k\rangle$  из состояния  $|\alpha\rangle$  можно описать следующим образом: электрон с одного из уровней, например  $c_2$ , заполняет дырку в состоянии  $c_1$ . При этом излучается продольный фотон – квант кулоновского поля. Этот фотон сразу же поглощается электроном, находящимся в состоянии  $c_3$ , возбуждая его на один из уровней континуума  $k$ . Именно этот процесс и называется процессом Оже. В той же схеме уровней в состоянии  $c_1$  может перейти электрон из состояния  $c_3$ , а в состояние континуума – электрон из состояния  $c_2$ . Такая схема процессов показана на правой половине рис. 21. Оба эти процесса приводят к одинаковому конечному состоянию.

Матричный элемент взаимодействия между двумя состояниями  $|\alpha\rangle$  и  $|k\rangle$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{k\alpha} &= \left\langle \alpha \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| k \right\rangle = \left\langle g \left| a_{c_3}^{+} a_{c_2}^{+} a_{\alpha} a_k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} a_{\alpha}^{+} a_{c_1} \right| g \right\rangle = \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{c_1}^{*}(\mathbf{r}_1) \psi_k^{*}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ &\times [\psi_{c_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{c_3}(\mathbf{r}_1) - \psi_{c_3}(\mathbf{r}_2) \psi_{c_2}(\mathbf{r}_1)]. \end{aligned}$$

Разность двух членов указывает на два различных процесса, изображенных на рис. 21. При этом состояние  $|\alpha\rangle$  резонансно взаимодействует с такими состояниями  $|k\rangle$ , энергия которых приближенно равна  $E_k \approx E_{c_2} + E_{c_3} - E_{c_1}$ . Обратим внимание на то, что для точного удовлетворения данного соотношения по крайней мере одно состояние, участвующее в процессе, должно принадлежать континууму.

Пренебрежем непосредственным возбуждением одним фотоном

двухэлектронного состояния  $|k\rangle$  (вероятность этого процесса обычно мала). Будем считать, что для рассматриваемых состояний только матричный элемент  $M_{\alpha g} \neq 0$  отличен от нуля. При этом для расчета мнимой части диэлектрической проницаемости необходимо вычислить только диагональный матричный элемент функции Грина  $\mathcal{G}_{\alpha\alpha}$ , поскольку

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \pi^{-1} \text{Im}(M_{g\alpha} \mathcal{G}_{\alpha\alpha} M_{\alpha g}).$$

Для  $\mathcal{G}_{\alpha\alpha}$  из (7.5) получаем уравнение

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\alpha\alpha} = & \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 + \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 \mathcal{V}_{\alpha\alpha} \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 + \sum_{\beta} \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 \mathcal{V}_{\alpha\beta} \mathcal{G}_{\beta\beta}^0 \mathcal{V}_{\beta\alpha} \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 + \\ & + \sum_{\beta\gamma} \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 \mathcal{V}_{\alpha\beta} \mathcal{G}_{\beta\beta}^0 \mathcal{V}_{\beta\gamma} \mathcal{G}_{\gamma\gamma}^0 \mathcal{V}_{\gamma\alpha} \mathcal{G}_{\alpha\alpha}^0 + \dots \end{aligned} \quad (7.6)$$

Здесь учтено, что  $\mathcal{G}_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} / (\hbar\omega - i0 - E_{\alpha})$  диагональна по индексам  $\alpha, \beta$ . Мы будем предполагать, что состояние  $|\alpha\rangle$  является состоянием Хартри–Фока, т. е. корреляционные и обменные эффекты включены в энергию  $E_{\alpha}$ . Тогда  $\mathcal{V}_{\alpha\alpha} = 0$ , и второй член в (7.6) исчезает. В третьем члене в качестве состояния  $\beta$  необходимо использовать состояния  $|k\rangle$ . В этом случае он приобретает вид

$$\sum_k \frac{|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2}{\hbar\omega - E_k - i0} \frac{1}{(\hbar\omega - E_{\alpha} - i0)^2}.$$

Будем считать, что взаимодействие между различными состояниями  $|k\rangle$  и  $|k'\rangle$  мало:  $|\mathcal{V}_{kk'}| \ll |\mathcal{V}_{k\alpha}|$ . Тогда во всех членах ряда необходимо оставить лишь суммы, содержащие  $|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2$ , поскольку четные члены ряда будут содержать малые  $|\mathcal{V}_{kk'}|$ . Так, следующий неисчезающий член имеет вид

$$\begin{aligned} & \sum_{kk'} \frac{|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2}{\hbar\omega - E_k - i0} \frac{|\mathcal{V}_{k'\alpha}|^2}{\hbar\omega - E_{k'} - i0} \frac{1}{(\hbar\omega - E_{\alpha} - i0)^3} = \\ & = \frac{1}{(\hbar\omega - E_{\alpha} - i0)^3} \left[ \sum_k \frac{|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2}{\hbar\omega - E_k - i0} \right]^2. \end{aligned}$$

Этот процесс можно продолжить далее, и мы получим

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{\hbar\omega - E_\alpha - i0} \left[ 1 + \frac{\delta E_\alpha(\omega)}{\hbar\omega - E_\alpha - i0} + \left( \frac{\delta E_\alpha(\omega)}{\hbar\omega - E_\alpha - i0} \right)^2 + \dots \right] = \\ &= \frac{1}{\hbar\omega - E_\alpha - i0} \left[ 1 - \frac{\delta E_\alpha(\omega)}{\hbar\omega - E_\alpha - i0} \right]^{-1} = \frac{1}{\hbar\omega - E_\alpha - \delta E_\alpha(\omega)}, \end{aligned}$$

где была использована формула геометрической прогрессии, и введены обозначения

$$\delta E_\alpha(\omega) \equiv \Delta_\alpha(\omega) + i\Gamma_\alpha(\omega) \equiv \sum_k \frac{|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2}{\hbar\omega - E_k - i0}. \quad (7.7)$$

Тем самым взаимодействие приводит к эффективному сдвигу уровня  $\Delta_\alpha$  и к его уширению  $\Gamma_\alpha$ . В случае непрерывного спектра суммирование можно заменить интегрированием по  $k$  с соответствующей заменой нормировки волновых функций:

$$\Delta_\alpha(\omega) \equiv V.р. \int dk \frac{|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2}{\hbar\omega - E_k}, \quad \Gamma_\alpha(\omega) \equiv \pi \int dk |\mathcal{V}_{k\alpha}|^2 \delta(\hbar\omega - E_k).$$

Из этих формул видно, что сдвиг энергии перехода  $\Delta_\alpha$  определяется виртуальными процессами, а ширина уровня и, соответственно, время жизни  $\tau_\alpha = \pi\hbar/\Gamma_\alpha$  — реальными переходами в состояния непрерывного спектра  $|k\rangle$  (сравните с аналогичными рассуждениями в параграфе 3).

Мнимая часть диэлектрической проницаемости принимает окончательную форму

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \frac{1}{\pi} \frac{|\mathcal{M}_{g\alpha}|^2 \Gamma_\alpha(\omega)}{(\hbar\omega - E_\alpha - \Delta_\alpha(\omega))^2 + \Gamma_\alpha^2(\omega)}.$$

Если пользоваться традиционной теорией возмущения, то поправка к сдвигу уровня и его ширина будут описываться выражениями типа (7.7), но не зависящими от частоты  $\omega$  внешнего поля:

$$\delta E_\alpha^{(2)}(\omega) \equiv \Delta_\alpha^{(2)}(\omega) + i\Gamma_\alpha^{(2)}(\omega) \equiv \sum_k \frac{|\mathcal{V}_{k\alpha}|^2}{E_\alpha - E_k - i0}.$$

Если состояние  $|k\rangle$  находится не около точки экстремума, например, дна зоны проводимости, то  $\delta E_\alpha(\omega) \approx \delta E_\alpha^{(2)}(\omega)$  и слабо зависит от частоты  $\omega$ . Линия поглощения при этом представляет из себя симметричный лоренциан с шириной  $\Gamma_\alpha/\hbar$ . Если состояние  $|k\rangle$  оказывается

рядом с экстремумом зоны проводимости, линия становится асимметричной, и зависимостью  $\Delta_\alpha$  и  $\Gamma_\alpha$  от частоты пренебрегать нельзя. Если  $\Gamma_\alpha(\omega)$  растет с ростом частоты, то линия поглощения резко обрывается со стороны низких энергий и растягивается со стороны больших энергий.

Эффект Оже играет большую роль в распаде высокоэнергетических состояний, деля энергию на мелкие порции. Вероятность обратного процесса — переход из двухэлектронного состояния в одноэлектронное — обычно намного меньше, поэтому процесс идет только в направлении размена энергии. Это связано с тем, что число двухэлектронных состояний намного больше числа одноэлектронных состояний. Кроме того, состояния в зоне проводимости взаимодействуют друг с другом и с другими квазичастицами, например, с фононами, и быстро выходят из резонанса с начальным одноэлектронным состоянием. Ниже мы рассмотрим процесс релаксации к основному состоянию более подробно, в частности, на примере систем, в которых возможно дробление энергии на малые порции — испускание фононов.

Здесь был рассмотрен только процесс уширения глубоких состояний в твердом теле за счет взаимодействия с продольным полем. Взаимодействие с поперечным электромагнитным полем также приводит к уширению линии — за счет конечной вероятности испускания поперечного фотона. Тем самым ширина линии  $\Gamma_\alpha$  представляется суммой вкладов различных процессов:  $\Gamma_\alpha = \Gamma_\alpha^{\text{Aug}} + \Gamma_\alpha^{\text{rad}}$ . Радиационная ширина  $\Gamma_\alpha^{\text{rad}}$  сильно зависит от частоты испускаемого фотона:

$$\Gamma_\alpha^{\text{rad}} = \hbar\tau_r^{-1}/2 = \frac{2\omega^3 |\mathbf{d}_{fi}|^2}{3c^3}.$$

(мы использовали известную формулу для радиационного времени жизни для двухуровневой системы; эта формула будет также получена в параграфе ??). Для большинства не очень глубоких состояний (то есть за исключением  $K$ -состояний атомов с зарядом  $Z > 40$ ) радиационное уширение мало по сравнению с Оже-уширением, и только для тяжелых элементов с увеличением разности энергий между уровнями (и тем самым с ростом  $\omega$ ) вероятность излучательных процессов становится значительной.

### 7.3 Эффект Фано

В рассмотренном выше эффекте Оже не учитывалось прямое взаимодействие света с конкурирующим процессом, поскольку поглощение с одновременным возбуждением двух электронов имеет очень малую вероятность. Но если схему, показанную на рис. 16, немного изменить, например, рассматривать состояния  $c_3$  и  $\alpha$  как

соответствующие одному и тому же уровню, то в результате Оже-процесса возникает состояние не с двумя, а только с одним возбужденным электроном. Такое состояние может быть получено и прямым возбуждением электрона с уровня  $c_2$ , что приводит к конкуренции двух различных процессов поглощения света. Один из этих процессов (переход с уровня  $c_1$  на уровень  $\alpha$ ) является резонансным, то есть при пренебрежении взаимодействием соответствующая линия имеет нулевую ширину, а другой (переход с уровня  $c_2$  в состояние непрерывного спектра  $k$ ) — нерезонансный. Эффект Фано (1961) как раз

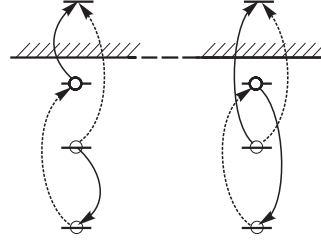


Рис. 22. Схемы переходов при описании эффекта Фано. Радиационные переходы показаны пунктирными стрелками.

и описывает появление узкой линии поглощения на фоне непрерывного поглощения. Ранее при описании процесса поглощения света, например в модели невзаимодействующих электронов, предполагалось, что полная вероятность поглощения является суммой парциальных вероятностей отдельных процессов. Это перестает быть справедливым, если различные состояния взаимодействуют между собой.

На рис. 22 приведена схема уровней, иллюстрирующая эффект Фано. Под действием фотона с энергией  $\hbar\omega$  возможны переходы из основного состояния  $|g\rangle$  как в состояние  $|\alpha\rangle = a_{\alpha}^{+} a_{c_1} |g\rangle$ , так и в состояние  $|l\rangle = a_{k}^{+} a_{c_2} |g\rangle$ . Таким образом, отличны от нуля матричные элементы дипольных переходов  $M_{g\alpha}$  и  $M_{gl}$ . Однако состояние  $|\alpha\rangle$  взаимодействует с состоянием  $|l\rangle$  через электростатическое поле. Матричный элемент оператора взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\alpha l} &= \left\langle \alpha \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| l \right\rangle = \left\langle g \left| a_{c_2}^{+} a_k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} a_{\alpha}^{+} a_{c_1} \right| g \right\rangle = \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{c_1}^{*}(\mathbf{r}_1) \psi_l^{*}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ &\times [\psi_{c_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1) - \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_2) \psi_{c_2}(\mathbf{r}_1)]. \end{aligned}$$

Первый член соответствует процессу, показанному на рис. 22б, а второй — на рис. 22а. Знак минус возникает из-за фермионной статистики электронов. В этих предположениях форма линии поглощения принимает следующий вид:



$$\varepsilon_2(\omega) \sim \pi^{-1} \operatorname{Im} [M_{g\alpha} \mathcal{G}_{\alpha\alpha} M_{\alpha g} + \sum_l (M_{gl} \mathcal{G}_{l\alpha} M_{\alpha g} + M_{g\alpha} \mathcal{G}_{\alpha l} M_{lg}) + \sum_{ll'} M_{gl} \mathcal{G}_{ll'} M_{l'g}].$$

Здесь матричный элемент функции Грина  $\mathcal{G}_{\alpha\alpha}$  учитывает взаимодействие со всеми состояниями  $l$  по аналогии с эффектом Оже:

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha} = (\hbar\omega - E_\alpha - \Delta_\alpha(\omega) - i\Gamma_\alpha(\omega))^{-1},$$

где  $\Delta_\alpha(\omega) + i\Gamma_\alpha(\omega) \equiv \sum_l \frac{|\mathcal{V}_{kl}|^2}{\hbar\omega - E_l - i0}$ , а остальные матричные элементы функции Грина можно выразить с помощью уравнения Дайсона:

$$\mathcal{G}_{\alpha l} = \frac{\mathcal{G}_{\alpha\alpha} \mathcal{V}_{\alpha l}}{\hbar\omega - E_l - i0}; \quad \mathcal{G}_{l\alpha} = \frac{\mathcal{G}_{\alpha\alpha} \mathcal{V}_{l\alpha}}{\hbar\omega - E_l - i0};$$

$$\mathcal{G}_{ll'} = \frac{\delta_{ll'}}{\hbar\omega - E_l - i0} + \frac{\mathcal{V}_{l\alpha} \mathcal{G}_{\alpha\alpha} \mathcal{V}_{\alpha l'}}{(\hbar\omega - E_l - i0)(\hbar\omega - E_{l'} - i0)}.$$

В этих формулах учтены лишь первые исчезающие поправки к затравочной функции Грина. Во многих случаях можно считать волновые функции действительными (например, для невырожденных состояний без магнитного поля), и тогда  $\mathcal{V}_{l\alpha} = \mathcal{V}_{\alpha l}$  и  $M_{\alpha g} = M_{g\alpha}$ ,  $M_{lg} = M_{gl}$ . В этом случае после достаточно громоздких, но простых алгебраических преобразований получим формулу Фано:

$$\varepsilon_2(\omega) = I_0 \frac{(q + \varepsilon')}{1 + \varepsilon'^2},$$

где  $I_0 = \sum_l |M_{gl}|^2 \delta(E_\alpha - E_l)$  — интенсивность поглощения континуумом в отсутствие дискретного состояния  $|\alpha\rangle$  при  $\hbar\omega = E_\alpha$ , а

$$\varepsilon' = (\hbar\omega - E_\alpha - \Delta_\alpha(E_\alpha)) / \Gamma_\alpha(E_\alpha)$$

— безразмерная энергия фотона, учитывающая ширину состояния  $|\alpha\rangle$  и сдвиг энергии за счет взаимодействия Оже. Параметр  $q$ , от которого зависит форма линии поглощения, определяется интерференцией переходов в различные состояния:

$$q = \frac{M_{g\alpha} + \text{V. p.} \sum_l M_{gl} \mathcal{V}_{lg} / (E_\alpha - E_l)}{\pi \sum_l M_{gl} \mathcal{V}_{lg} \delta(E_\alpha - E_l)}.$$

При выводе этих формул учтено, что состояния не вырождены,

состояние  $|l\rangle$  находится далеко от порога поглощения, так что зависимость  $I_0$ ,  $\Delta_\alpha$  и  $\Gamma_\alpha$  от  $\omega$  можно пренебречь.

В предельном случае отсутствия взаимодействия ( $V_{l\alpha} \rightarrow 0$ ) имеем  $\Gamma_\alpha \rightarrow 0$ ,  $q \rightarrow \infty$ , и линия поглощения приобретает вид

$$\varepsilon_2(\omega) = I_0 + |M_{\alpha g}|^2 \delta(\hbar\omega - E_\alpha),$$

то есть имеет вид суммы двух независимых вкладов от непрерывного и дискретного состояний. В случае сильного взаимодействия линия квазидискретного поглощения расширяется, и ее форма становится асимметричной (рис. 23) (см., например, Shibatani and Toyazawa 1968). В случае  $q=0$  вместо линии поглощения в спектре наблюдается провал, который называется антирезонансом. Таким образом, взаимодействие между состояниями приводит при некоторых энергиях не к усилению поглощения, а к его значительному ослаблению. Такой провал наблюдается и при других значениях  $q$ .

Поскольку помимо рассмотренной пары состояний существуют еще состояния, принимающие участие в поглощении фотона с энергией  $\hbar\omega$ , но слабее взаимодействующие с дискретным уровнем, провал происходит не до нуля.

Наиболее яркое экспериментальное проявление эффекта Фано обнаружено в твердом аргоне Ag в области основного поглощения с  $3s$ -состояний Ag (26–29 эВ) (Haensel 1970). При этом переходы  $3s \rightarrow np$  экситонного типа наложены на непрерывный спектр поглощения, связанный с переходами из валентной зоны, образованной в основном  $3p$ -состояниями Ag, в зону проводимости (рис. 24). Аналогичные формы линии наблюдались и в ряде других случаев.

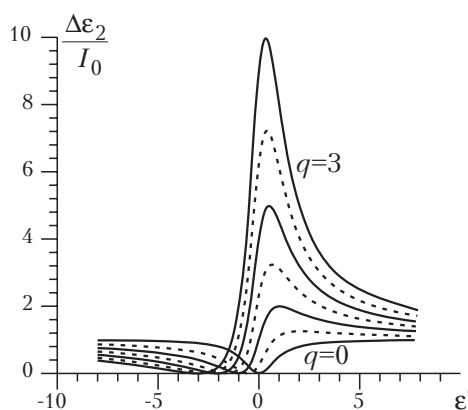


Рис. 23. Форма линии поглощения для эффекта Фано.

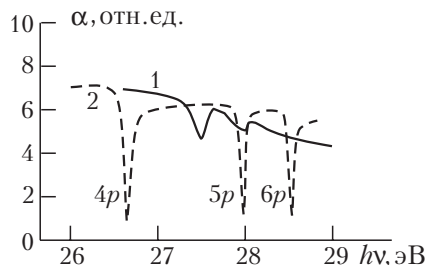


Рис. 24. Проявление эффекта Фано в твердом аргоне (Haensel).

## §8 Поляритоны

На примере взаимодействия света с экситонами рассмотрим еще одно интересное явление — возникновение поляритонов. В разделе 1.1 было показано, что уравнения для продольных и поперечных электромагнитных возбуждений имеют вид (1.13) и (1.14). При описании продольных и поперечных экситонов в разделе 6.2 указывалось, что энергия продольного экситона  $E_{L0}$  удовлетворяет уравнению (1.13), а энергия поперечного экситона  $E_{T0}$  — уравнению

$$\tilde{\epsilon}^{-1}(E_{T0}/\hbar) = 0. \quad (8.1)$$

Это уравнение отличается от уравнения (1.14) и переходит в него лишь в пределе  $c \rightarrow \infty$ . Решения уравнений для продольного и поперечного экситонов не зависят от волнового вектора экситона  $\mathbf{k}$  (поскольку диэлектрическая проницаемость (6.7) не зависит от  $\mathbf{k}$ ) и показано на рис. 25 пунктирной линией 2 и сплошной линией 3, параллельными оси  $k$ .

Условие  $c \rightarrow \infty$  соответствует пренебрежению запаздывающим взаимодействием с фотонами, поскольку при рассмотрении экситонов предполагается, что электромагнитное поле имеет кулоновский характер. Решение точного уравнения (1.14) зависит от  $\mathbf{k}$  даже если  $\tilde{\epsilon}$  не зависит от  $\mathbf{k}$ . Более того, уравнение (1.14) имеет действительные решения для всех действительных  $\omega$ , за исключением области  $E_{T0} < \hbar\omega < E_{L0}$  (для этой области  $\epsilon_1(\omega) < 0$  и поэтому  $k$  получается чисто мнимым). Решение (1.14) может быть записано в виде

$$k^2 = c^{-2}\omega^2 \tilde{\epsilon}(\omega) \quad (8.2)$$

и выходит на асимптотические линейные зависимости на малых и

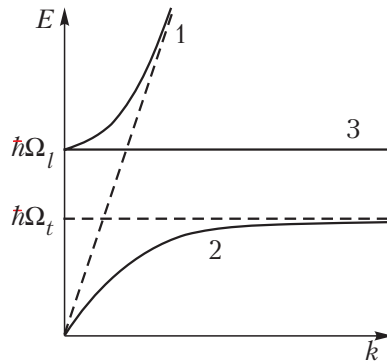


Рис. 25. Дисперсионные кривые для продольных (3) и поперечных (1, 2) возбуждений с учетом запаздывания.

больших частотах:

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon_0} / c \quad \text{для } \omega \ll \Omega_T \equiv E_{T0} / \hbar, \quad (8.3)$$

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon_\infty} / c \quad \text{Для } \omega \gg \Omega_L \equiv E_{L0} / \hbar. \quad (8.4)$$

Прямая линия (8.4) показана на рис. 20 пунктирной линией 1, а точные решения (8.2) – сплошными линиями 1 и 2. Возбуждения с законом дисперсии (8.2) называются поляритонами. Поскольку эти возбуждения являются решениями точного уравнения (1.14) а поперечные экситоны – лишь приближенного уравнения (8.1), описание возбуждений на языке поперечных экситонов не полностью соответствует реальной картине.

Если учитывать пространственную дисперсию диэлектрической проницаемости, дисперсионные кривые для поляритонов отличаются от показанных на рис. 20. Если эффективная масса экситона положительна, горизонтальные линии 2 и 3 превращаются в параболы (причем энергия  $E$  растет с ростом  $k$ ). Пространственная дисперсия придает поляритонам новые черты: во-первых, появляются действительные решения для поперечных возбуждений в области  $\Omega_T < \omega < \Omega_L$ , для которой в отсутствие пространственной дисперсии не было решений, и, во-вторых, в области  $\omega > \Omega_L$  возникает два решения, одно из которых соответствует большим  $k$ , а другое – малым  $k$ . Если эффективная масса экситона отрицательна, горизонтальные линии изгибаются вниз. При этом область отсутствия действительных решений расширяется в сторону малых энергий, и два решения возникают уже ниже  $\Omega_T$ , а не выше  $\Omega_L$ .

Возникновение двух решений с одним и тем же значением  $\omega$  требует дополнительных граничных условий для задачи преломления света, падающего из вакуума в кристалл. Такие дополнительные граничные условия могут быть получены только при использовании микроскопической теории, когда правильное поведение  $\tilde{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k})$  может быть получено для всех  $\mathbf{k}$  (см., например, Агранович, Гинзбург, 1979).

Приведем феноменологическое описание процесса отражения света, падающего по нормали на полубесконечный кристалл. Если пространственная дисперсия сильная, обычные формулы Френеля (1.18), (1.19) перестают быть справедливыми. В одном из подходов к решению этой задачи (Давыдов, 1976) предполагается, что поверхность кристалла можно смоделировать, введя поверхностный токовый слой, плотность тока в котором описывается законом

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}_0 e^{-i\omega t} \delta(x)$$

(предполагается, что кристалл заполняет полупространство  $x > 0$ ).

Поверхностный ток  $\mathbf{j}_0$  возбуждается внешним электромагнитным излучением. Электрическое и магнитное поле в кристалле ( $x > 0$ ), индуцированное поверхностным током, может быть получено из (1.6) с помощью Фурье-преобразования:

$$E_y^>(x, t) = \frac{2}{i\omega} j_{0y} e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{ikx}}{\tilde{\epsilon}(\omega, k) - c^2 k^2 / \omega^2}, \quad (8.5)$$

$$H_z^>(x, t) = \frac{2c}{i\omega^2} j_{0y} e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{ke^{ikx}}{\tilde{\epsilon}(\omega, k) - c^2 k^2 / \omega^2} \quad (8.6)$$

(предполагаем, что падающий свет поляризован в направлении  $y$ ).

Поля в области  $x < 0$  описываются суммой падающей и отраженной волны:  $E_y^< = E_y^i + E_y^r$ ,  $H_z^< = H_z^i + H_z^r = E_y^i - E_y^r$  (в последнем соотношении использовались свойства свободных волн в вакууме). Поскольку поперечные компоненты полей должны быть непрерывны, можно записать  $E_y^<(0, t) = E_y^>(0, t)$ ,  $H_z^<(0, t) = H_z^>(0, t)$ . Тем самым коэффициент отражения  $R = |E_y^r / E_y^i|^2$  может быть выражен через интегралы (8.5), (8.6):

$$R = \left| \frac{\tilde{Q} - 1}{\tilde{Q} + 1} \right|^2 \quad (8.7)$$

где

$$\tilde{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N dN}{\tilde{\epsilon}(\omega, \omega N/c) - N^2} \bigg/ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dN}{\tilde{\epsilon}(\omega, \omega N/c) - N^2} \quad (8.8)$$

(здесь  $k$  заменено на  $N\omega/c$ ). Если диэлектрическая проницаемость не зависит от  $k$ , подынтегральные выражения в (8.8) имеют только один полюс  $\tilde{N}_0(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)}$ , и  $\tilde{Q}$  становится обычным показателем преломления,  $\tilde{Q} = \tilde{N}_0$ . Для обсужденной выше модели экситонов Френкеля (6.7)  $\tilde{N}_0(\omega)$  действительно для  $\omega < \Omega_T$  и  $\omega > \Omega_L$  и мнимо в области  $\Omega_T < \omega < \Omega_L$ . Поэтому коэффициент отражения в последнем интервале частот обращается в единицу (в кристалле не могут существовать возбуждения с такими частотами).

Если пространственная дисперсия становится сильной, в подынтегральных выражениях может оказаться несколько полюсов. Каждый полюс  $\tilde{N}_i$  соответствует волне с волновым вектором  $\tilde{N}_i \omega / c$ . Вклад каждой из таких волн определяется вычетом  $\tilde{B}_i$  подынтегрального выражения:

$$\tilde{Q} = \sum_i \tilde{N}_i \tilde{B}_i / \sum_i \tilde{B}_i, \text{ где } \tilde{B}_i = \left[ \begin{array}{c} \omega \frac{\partial \tilde{\epsilon}(\omega, \tilde{k})}{\partial \tilde{k}} \Big|_{\tilde{k}=\tilde{N}_i \omega/c} \\ -2\tilde{N}_i \end{array} \right]^{-1},$$

$\tilde{N}_i$  — решения уравнения  $\tilde{\epsilon}(\omega, \tilde{N}_i \omega/c) = \tilde{N}_i^2$  с положительной мнимой частью. Электромагнитное поле в кристалле также становится суперпозицией частных решений:

$$E_y^>(x, t) \sim \sum_i B_i e^{i\tilde{N}_i \omega x/c - i\omega t}.$$

Для положительных масс экситона в области между  $\Omega_T$  и  $\Omega_L$  имеется два решения для  $\tilde{N}$ , одно из которых чисто мнимое, а другое действительное. Тем самым коэффициент отражения в этой области уже не равен единице, поскольку могут возбуждаться экситоны.

Компонента волнового вектора вдоль оси  $x$  для создаваемых светом возбуждений не связана непосредственно с волновым вектором свободного фотона, поскольку граница снимает трансляционную инвариантность. Поэтому длинноволновый свет может создавать и коротковолновые возбуждения. Естественно, что компоненты волнового вектора, параллельные поверхности, сохраняются.

При исследовании прохождения света через плоскопараллельную пластину необходимо учитывать отражение от задней грани и интерференцию волн. Условия интерференции отличаются для волн с различными волновыми векторами  $\tilde{N}_i \omega/c$ . Тем самым коэффициент прохождения света через пластину также может существенно изменяться. Многочисленные примеры приведены Давыдовым (1976) и Аграновичем и Гинзбургом (1979).

Квантовомеханическое рассмотрение задачи о поляритоне показывает, что поляритон является комбинацией экситона и фотона. Доля экситонного вклада в поляритонное состояние меняется при движении вдоль дисперсионной кривой. На участках кривых, близких к горизонтали (с относительно большими  $k$ , где на рис. 20 совпадают сплошная и штриховая линии), поляритон почти совпадает с экситоном — реальным возбуждением электронов и дырок. На наклонных участках, где дисперсионная кривая совпадает с асимптотиками (8.3), (8.4), поляритон представляет собой фотон с малой примесью виртуально возбужденных экситонов.

Наиболее интересной частью кривой является переходный участок, на котором поляритон часть времени как бы находится в состоянии фотона, а часть — в состоянии экситона. Отклонения от чистых состояний и величина переходной области увеличиваются с ростом силы осциллятора на частоте  $\Omega_T$ , то есть с ростом разности  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ . Поэтому учитывать существование поляритонов имеет смысл только

в случае больших сил осциллятора (например, в случае, когда коэффициент поглощения в экситонной полосе составляет  $10^6 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для некоторых молекулярных кристаллов и частично для твердых инертных газов).

Поляритонная модель может быть применена для объяснения экситонной люминесценции. Для этого необходимо ввести взаимодействие с фононами или другими квазичастицами. При учете такого взаимодействия поляритоны могут передавать импульс фононам, поглощая и испуская их, и тем самым передвигаться по дисперсионной кривой. Казалось бы, это должно привести к быстрому скатыванию поперечного поляритона нижней ветви в состояние с нулевой энергией, поскольку эта поляритонная ветвь плавно уходит в точку  $\omega = 0$ ,  $\mathbf{k} = 0$ . Однако с фононами эффективно взаимодействует только экситонная часть поляритона, а фотонная не взаимодействует с фононами. Поэтому бoльцмановское распределение поляритонов по энергии не достигается, а поляритоны скапливаются в области выше резкого изгиба дисперсионной кривой. Этот эффект называется «эффектом бутылочного горла». Тем самым выход фотонов из кристалла (переход поляритона через границу кристалла) происходит на частотах, лишь немногие ниже  $\Omega_T$ . Сдвиг и ширина линии люминесценции возрастает с ростом силы осциллятора. С ростом силы осциллятора меняется также и пространственное распределение поляритонов.

Можно показать, что время жизни поляритона, т. е. время прохода поляритона через узкое горло, оказывается равным при таком рассмотрении времени радиационного высвечивания, полученного по теории возмущения (для умеренных значений сил осциллятора). Тем самым устанавливается принцип соответствия между рассмотрением взаимодействия со светом по теории возмущения и поляритонным описанием этого явления.

## §9 Электронные состояния дефектов в недеформируемой решетке

### 9.1 Классификация дефектов в твердых телах

Выше были рассмотрены эффекты, приводящие к поглощению фотона в идеальном недеформируемом кристалле. Однако реальные кристаллы содержат большое число дефектов и примесей, которые образуют свои электронные состояния. Несмотря на то, что концентрация такого рода примесей может быть малой, их роль в спектроскопии твердого тела оказывается значительной, особенно при изучении эффектов, связанных с поглощением и излучением фотонов, энергия которых ниже порога фундаментального поглощения. Дефектам в твердых телах посвящена обширная литература (см., например, Stoneham, 1975). Изучению такого рода дефектов посвящены следующие параграфы.

Число различных типов дефектов чрезвычайно велико, поэтому даже вопрос классификации дефектов не может быть решен однозначно. Его решение зависит часто от того, какие наблюдаемые свойства дефектов интересуют исследователя.

Если интересоваться вопросом происхождения дефектов, то их можно разделить на собственные и примесные дефекты. Понятие примесного дефекта очевидно — это дефекты, обусловленные атомами, не входящими в состав основного вещества. Собственными дефектами могут являться вакансии, атомы в междоузлиях и т. д.

Геометрические свойства дефектов позволяют разделить их на точечные, связанные с отдельными атомами, линейные (например, дислокации) и плоские (например, плоскость скольжения), объемные (включения и поры). В принципе границу кристалла также можно отнести к разряду плоских дефектов, поскольку, во-первых, на границе нарушается периодичность кристалла, во-вторых, часто на границе меняется структура кристалла.

Дефекты могут захватывать или отдавать электроны. В теории полупроводников такого рода дефекты называются акцепторами или донорами. К обоим типам дефектов применимо название ловушки — электронной или дырочной в зависимости от того, какой процесс захвата является основным.

Дефекты классифицируются также по отношению к



взаимодействию со светом. Так, дефекты, имеющие такие электронные состояния, энергия переходов между которыми лежит в области запрещенной зоны, называются центрами окраски, поскольку именно они приводят к окраске прозрачных в видимой области кристаллов. Если дефект интенсивно захватывает электронные возбуждения и приводит к излучательной рекомбинации в виде фотона люминесценции, то такого рода дефекты называются центром свечения.

Такого рода классификацию можно продолжать и далее. Необходимо только отметить условность многих названий дефектов, поскольку в различных условиях одни и те же дефекты могут вести себя по-разному.

В твердом теле любой дефект описывается изменением некоторых членов в гамильтониане идеального кристалла. При этом сразу нарушается одно из основных преимуществ в описании кристалла — его трансляционная инвариантность. Функции электронов в кристалле уже перестают удовлетворять теореме Блоха, и волновой вектор перестает быть «хорошим» квантовым числом. Волновые функции идеального кристалла используются только в качестве начального приближения.

В отношении дефектов можно выделить те же два подхода, какие встречались при описании экситонов. Начнем с описания дефектов большого радиуса.

## 9.2 Дефекты большого радиуса

Если предположить, что возмущение, которое вносит потенциал дефекта, является слабым, то можно использовать в качестве функций нулевого приближения блоховские функции идеального кристалла. На этом базисе можно построить волновую функцию дефекта (см., например, Kittel and Mitchel, 1954):

$$|\lambda\rangle = \sum_{\alpha\mathbf{k}} f_{\lambda\alpha}(\mathbf{k}) |\alpha\mathbf{k}\rangle, \quad (9.1)$$

где  $|\alpha\mathbf{k}\rangle = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  — блоховская функция (4.4) электрона в кристалле, принадлежащего зоне  $\alpha$ . Волновые функции  $|\alpha\mathbf{k}\rangle$  предполагаются удовлетворяющими уравнению идеального кристалла:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\alpha\mathbf{k}\rangle = E_\alpha(\mathbf{k}) |\alpha\mathbf{k}\rangle.$$

Дефект вносит возмущение  $\hat{\mathcal{V}} = \hat{\mathcal{H}}_1 - \hat{\mathcal{H}}_0$ , где  $\hat{\mathcal{H}}_1$  — гамильтониан кристалла с дефектом. Тем самым для определения энергии и волновой функции состояния необходимо решить уравнение

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{V}}) |\lambda\rangle = E_\lambda |\lambda\rangle.$$

Домножая это уравнение слева на  $\langle\alpha\mathbf{k}|$  и интегрируя по всему

пространству, получим

$$[E_\alpha(\mathbf{k}) - E_\lambda] f_{\lambda\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha\mathbf{k}'} \int d^3r \langle \alpha\mathbf{k} | \hat{\mathcal{V}}(\mathbf{r}) | \alpha'\mathbf{k}' \rangle f_{\lambda\alpha'}(\mathbf{k}') = 0.$$

Перейдем в этом уравнении к огибающим  $F_{\lambda\alpha}(\mathbf{l}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} |\alpha\mathbf{l}\rangle$ .

Предварительно преобразуем входящий в это уравнение интеграл, перейдя от функций Блоха к функциям Ванье, локализованными вблизи ячейки с радиус-вектором  $\mathbf{l}$ :  $|\alpha\mathbf{l}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} |\alpha\mathbf{k}\rangle$ . После

этого под интегралом по всему пространству будет стоять

$$N^{-1} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \alpha\mathbf{l} | \hat{\mathcal{V}}(\mathbf{r}) | \alpha'\mathbf{l}' \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l} + i\mathbf{k}\mathbf{l}'}$$

Слабость потенциала возмущения  $\hat{\mathcal{V}}(\mathbf{r})$  предполагает, в частности, слабую зависимость  $\hat{\mathcal{V}}$  от координат на расстояниях порядка постоянной решетки. За счет этого можно вынести  $\hat{\mathcal{V}}(\mathbf{l})$  за знак матричного элемента и затем воспользоваться полнотой системы функций Ванье:

$$\int \langle \alpha\mathbf{l} | \alpha'\mathbf{l}' \rangle d^3r = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'}.$$

Уравнение для огибающей  $F_{\lambda\alpha}$  в этом случае будет иметь вид (с заменой  $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{r}$  в континуальном приближении):

$$[E_\alpha(\hat{\mathbf{k}}) - E_\lambda] F_{\lambda\alpha}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) F_{\lambda\alpha}(\mathbf{r}) = 0.$$

Здесь  $\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla$ , а функция  $E_\alpha(\hat{\mathbf{k}})$  понимается как функция от оператора:  $E_\alpha(-i\nabla)$ . Это уравнение определяет энергетические уровни дефекта в зоне относительно уровня экстремума функции  $E_\alpha(\mathbf{k})$ . Разлагая  $E_\alpha(\mathbf{k})$  в ряд по степеням  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , где  $\mathbf{k}_0$  — точка зоны Бриллюэна, в которой достигается экстремум зоны  $\alpha$ , в изотропном случае без вырождения получим уравнение Шредингера для электрона с массой  $m_\alpha^*$  в поле  $\hat{\mathcal{V}}(\mathbf{r})$ :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha^*} \nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}) - E_\lambda \right) F_{\lambda\alpha}(\mathbf{r}) = 0 \quad (9.2)$$

Заметим, что влияние периодического поля кристалла сводится лишь к замене массы электрона на эффективную массу  $m_\alpha^*$ . Волновая функция электрона может быть получена с использованием функции Блоха  $|\alpha\mathbf{k}\rangle$ . Поскольку Фурье-образ  $f_{\lambda\alpha}(\mathbf{k})$  отличен от нуля лишь в небольшой области зоны Бриллюэна, то в уравнении (9.1) можно

положить  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  в функции  $|\alpha\mathbf{k}\rangle$ , и волновая функция электрона дефекта становится равной

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3k f_{\lambda\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} |\alpha\mathbf{k}_0\rangle = F_{\lambda\alpha}(\mathbf{r}) |\alpha\mathbf{k}_0\rangle.$$

Таким образом,  $F_{\lambda\alpha}(\mathbf{r})$  имеет смысл огибающей периодической функции Блоха  $|\alpha\mathbf{k}_0\rangle$ , осциллирующей с периодом решетки.

Более сложные уравнения получаются в случае вырожденных состояний, однако здесь эти уравнения обсуждать не будем. Как уже говорилось, этот метод применим лишь для дефектов, возмущающий потенциал которых медленно меняется в пространстве, а радиус электронных состояний дефектов во много раз больше постоянной решетки. Наиболее частым случаем является учет кулоновского поля примеси  $-Ze^2/\epsilon r$ , где  $Ze$  — заряд примеси,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Подстановка такой потенциальной энергии в уравнение приводит к водородоподобному уравнению. Поэтому спектр энергий такой примеси является ридберговским:  $E_n = E_\alpha(\mathbf{k}_0) - Ry^*/n^2$ , где  $Ry^* = m_\alpha^* e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2$ . Радиус такого состояния  $a^* = a_B \epsilon m / m_\alpha^*$ . Теория эффективной массы применима только для кристаллов, для которых  $a^*$  много больше постоянной решетки  $a$ , поэтому кристалл должен иметь малую эффективную массу электронов  $m_\alpha^*$  и большое значение  $\epsilon$ . В этом случае такого рода состояния имеют малую энергию, поскольку  $Ry^*$  оказывается малым.

Теория эффективной массы применима также к высоковозбужденным состояниям таких заряженных дефектов, основное состояние которых имеет малый радиус. В случае отсутствия свободных носителей заряда экранировки кулоновского потенциала не происходит, поэтому в диэлектрических кристаллах заряженные примеси будут иметь бесконечное число уровней, сгущающихся при приближении к разрешенной зоне. Эта серия уровней аналогична экситонной серии. Такого рода состояния можно рассматривать либо как высоковозбужденные состояния дефекта, либо как состояния экситона большого радиуса, локализованного около дефекта. Различие здесь только терминологическое, физика обоих процессов совершенно одинакова.

Если условия применимости модели эффективной массы выполняются для нескольких зон, дефект будет создавать связанные состояния вблизи от каждой зоны. Если ионизованный дефект заряжен положительно, связанные состояния образуются у дна зоны; если отрицательно, то около потолка (связанные состояния электрона на отрицательно заряженном центре возможны только в случае отрицательной эффективной массы  $m_\alpha^*$ ).

### 9.3 Глубокие дефекты

Как выше отмечалось, теория эффективной массы может описывать лишь мелкие уровни. Такого рода дефекты рассчитываются многочисленными методами, некоторые из которых применимы и для расчета идеальных кристаллов. Однако из-за невозможности использования трансляционной симметрии последовательные расчеты такого рода чрезвычайно сложны. Поэтому достаточно широко применяются различные квантовохимические методы численного расчета системы атомов, включающей дефектную область (кластер с дефектом). В таких расчетах важно правильно учесть влияние кулоновского поля оставшейся части кристалла. Точность такого рода вычислений относительно невысока, однако ряд качественных результатов оказывается чрезвычайно полезным. Для иллюстрации рассмотрим влияние кристаллического поля на примеси ионов редкоземельных металлов.

Исследованный выше случай соответствует слабому потенциалу примеси, когда потенциал примеси можно рассматривать как возмущение по отношению к кристаллическому потенциалу. Однако часто реализуется обратный предельный случай, когда, напротив, кристаллическое поле мало по сравнению с атомным полем примеси в том месте, где находится орбита электрона. Такое положение осуществляется, например, в примесях переходных металлов и редкоземельных примесях, в которых частично заполненные  $d$ - и  $f$ -орбиты эффективно экранируются внешними электронами. При этом электронные состояния таких ионов относительно слабо возмущаются полем остального кристалла. Поэтому редкоземельные ионы, например, ведут себя почти одинаково в различных матрицах.

В качестве нулевого приближения удобно взять волновые функции изолированного атома (иона). Эти волновые функции будут соответствовать  $(2L + 1)$ -кратно вырожденным уровням. Поскольку рассматриваемые ионы содержат один или больше электронов с  $l = 2$  или  $l = 3$ , многоэлектронная волновая функция может иметь большую кратность вырождения (полное  $L$  от 2 до 6), т. е. она многократно вырождена. При помещении такого иона в кристалл возмущающий кристаллический потенциал должен вызвать расщепление многократно вырожденных состояний. Если положение иона в кристалле несимметричное, то уровень распадается на  $(2L + 1)$  подуровень. Однако часто в кристаллах кубической симметрии ион занимает одну из позиций иона самого кристалла (дефект замещения). В таком случае снятие вырождения неполное.

Для примера рассмотрим случай кристалла с решеткой NaCl. В таком кристалле точечная группа симметрии положения иона будет  $O_h$ , и в ней возможны однократно, двукратно и трехкратно вырожденные состояния. Чтобы получить расщепление уровней, можно воспользоваться теоремой разложения и разложить приводимые

$(2L + 1)$ -вырожденные представления группы вращений на неприводимые представления группы  $\mathbf{O}_h$  (Ландау, 1958). При этом можно получить следующие правила перехода:

$$\begin{aligned}
L=0 &\rightarrow A_{1g}(\Gamma_1); \\
L=1 &\rightarrow T_{1u}(\Gamma_{15}); \\
L=2 &\rightarrow T_{2g}(\Gamma'_{25}) + E_g(\Gamma_{12}); \\
L=3 &\rightarrow T_{1u}(\Gamma_{15}) + T_{2u}(\Gamma_{25}) + A_{2u}(\Gamma'_2); \\
L=4 &\rightarrow T_{2g}(\Gamma'_{25}) + T_{1g}(\Gamma'_{15}) + E_g(\Gamma_{12}) + A_{1g}(\Gamma_1); \\
L=5 &\rightarrow T_{2u}(\Gamma_{25}) + 2T_{1u}(\Gamma_{15}) + E_u(\Gamma'_{12}); \\
L=6 &\rightarrow 2T_{2g}(\Gamma'_{25}) + T_{1g}(\Gamma'_{15}) + E_g(\Gamma_{12}) + \\
&\quad + A_{2g}(\Gamma_2) + A_{1g}(\Gamma_1);
\end{aligned} \tag{9.3}$$

Здесь приведены молекулярные обозначения неприводимых представлений и, в скобках, соответствующие им обозначения неприводимых представлений в центре зоны Бриллюэна кристалла с решеткой NaCl. Напомним, что  $A$  — однократно,  $E$  — двукратно и  $T$  — трехкратно вырожденные состояния. Индекс  $g$  или  $u$  указывает на четность или нечетность соответствующих волновых функций. Тем самым  $P$ -состояния в кубическом поле не расщепляются,  $D$ -состояния расщепляются на два уровня и т. д. Таким образом можно определить число уровней, образуемых примесью.

Теория групп помогает и в вычислении смещений этих уровней относительно их положения в изолированном атоме. Для этого необходимо вычислить смещение энергии по теории возмущений:

$$\Delta E^{(\alpha)} = \int d^3r \psi^{(\alpha)*} V_{\text{Coul}} \psi^{(\alpha)},$$

где  $\psi^{(\alpha)}$  — одна из волновых функций неприводимого представления  $\alpha$ , а  $V_{\text{Coul}}$  — поле внешнего (по отношению к иону) кубического окружения. Вблизи от начала координат, где помещен ион примеси,  $V_{\text{Coul}}$  можно разложить в ряд по мультиполям:

$$V_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{lm} A_l \alpha_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{r^l}{a^{l+1}},$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $Y_l^m$  — сферическая функция, зависящая от полярных координат вектора  $\mathbf{r}$ , а коэффициенты  $A_l$  и  $\alpha_l^m$  можно вычислить, исходя из симметричных соображений. В случае чисто ионного кристалла  $A_l$  определяется суммами по решетке типа сумм, определяющих постоянную Маделунга, и могут быть вычислены для

каждого типа решетки.

Поскольку в  $\Delta E^{(\alpha)}$  входят волновые функции одного того же представления  $\alpha$ , то для вычисления  $\Delta E^{(\alpha)}$  необходимо знать только полносимметричную часть  $V_{\text{Coul}}$ , принадлежащую представлению  $A_{1g}(\Gamma_1)$ . Если суммирование по  $l$  ограничить  $l \leq 7$ , то в соответствии с (9.3) остаются только три члена в  $\Delta E^{(\alpha)}$  (поскольку  $A_{1g}$  не содержится в разложении других состояний):  $l=0, l=4, l=6$ . Тем самым для определения смещения уровней необходимо знать только зависящие от примеси интегралы  $\langle \psi | r^4 | \psi \rangle$  и  $\langle \psi | r^6 | \psi \rangle$ , остальные параметры определяются типом решетки. Так, для  $d$ -электрона в кубическом поле можно получить

$$\Delta E_{T_{2g}} = -4Dq + \Delta E_0, \quad \Delta E_{E_g} = 6Dq + \Delta E_0,$$

где  $q = e \langle r^4 \rangle / 105$ , а  $D = -eA_4 / a^5$ . Для решетки типа NaCl  $A_4 = 3,58$ , для решетки типа CaF<sub>2</sub>  $A_4 = 2,715$ . Величина  $\Delta E_0$  определяет смещение центра тяжести двух уровней и определяется константой Маделунга для рассматриваемого кристалла. Из эксперимента можно оценить величину расщепления между уровнями, равную  $10Dq$ .

Учет спин-орбитального взаимодействия можно провести двумя путями в зависимости от силы спин-орбитального взаимодействия по сравнению с кристаллическим полем. Если кристаллическое поле вызывает более сильное расщепление, то спин-орбитальное взаимодействие можно учитывать в последнюю очередь (рис. 26, а).

Если же, наоборот, спин-орбитальное взаимодействие сильнее кристаллического поля, необходимо вначале перейти к уровням с определенным значением полного момента  $J$  и лишь затем раскладывать представления двойной группы вращений с полуцелым  $J$  по представлениям двойной группы кристалла (рис. 26, б). Число и классификация уровней не зависят от порядка разложения, однако их расположение по энергии меняется. Первый случай реализуется в основном для примесей переходных металлов, а второй – для редкоземельных элементов, в которых  $f$ -электроны сильнее локализованы вблизи ядра.

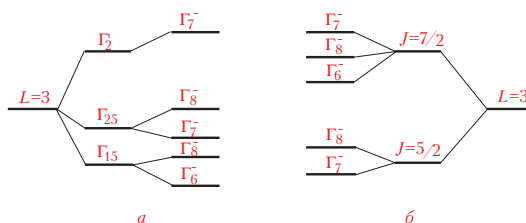


Рис. 26. Различные схемы образования уровней под действием кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.

#### 9.4 Плотность состояний в кристалле с дефектами

Глубокие дефектные состояния проявляются в плотности состояний в виде острых пиков. Положения этих пиков определяются энергиями соответствующих уровней дефектов, а интенсивность – концентрацией дефектов с учетом вырождения уровней.

Только центры, взаимодействующие с носителями заряда за счет кулоновского поля, могут образовывать квазинепрерывную систему уровней. Ограничимся именно этим случаем. Верхние уровни, приближающиеся к континууму, могут быть описаны как ридберговские состояния:  $E = -Ry^*/n^2$ , где  $n$  – главное квантовое число (см. раздел 9.2; здесь энергия отсчитывается от дна зоны). Каждый уровень энергии с определенным  $n$  вырожден  $n^2$  раз по орбитальному и магнитному квантовому числу. Разность энергий между двумя последовательными состояниями равна  $dE/dn = 2Ry^*/n^3$ . Тем самым плотность состояний для высоковозбужденных состояний центров с концентрацией  $n_c$  равна

$$\begin{aligned} g(E) &= n_c V n^2 \frac{dn}{dE} = n_c V \frac{n^5}{2Ry^*} = \\ &= n_c V \frac{Ry^{*3/2}}{2|E|^{5/2}} = \frac{m^{*3/2} e^6 n_c V}{2^{5/2} \epsilon^3 \hbar^3 |E|^{5/2}} \end{aligned} \quad (9.4)$$

Это выражение может быть выведено и с использованием квазиклассического приближения (Лифшиц и Питаевский, 1979) из вычисления объема фазового пространства, соответствующего движению частицы в притягивающем кулоновском потенциале. Для положительных энергий плотность состояний  $g_f(E)$  для свободных частиц с кинетической энергией  $E$  дается уравнением (4.10). Кинетическая энергия частицы в кулоновском поле зависит от расстояния  $r$  до центра:  $E_{\text{kin}} = E + e^2/\epsilon r$ . Тем самым плотность состояний для  $E < 0$  может быть получена интегрированием  $g_f(E_{\text{kin}})$  по координатам в области, где потенциальная энергия меньше  $E$ :

$$\begin{aligned} g(E) &= n_c \int d^3 r g_f(E + e^2/\epsilon r) \theta(E + e^2/\epsilon r) = \\ &= \frac{4\pi n_c e^6}{\epsilon^3} \int_0^\infty \frac{dE_{\text{kin}}}{(E_{\text{kin}} + |E|)^4} g_f(E_{\text{kin}}). \end{aligned} \quad (9.5)$$

Интегрирование этого выражения с подстановкой  $g_f$  из (4.10) опять дает формулу (9.4).

Поскольку концентрация  $n_c$  предполагается малой, наличие центров относительно слабо изменяет плотность состояний для положительных энергий. Тем самым  $g(E) = g_f(E)$  для  $E > 0$ . При приближении к порогу снизу  $|E| \rightarrow 0$  плотность  $g(E)$  возрастает до

бесконечности согласно (9.4), в то время как для положительных энергий  $E \rightarrow 0$  плотность  $g(E)$  падает до нуля согласно (4.10). Это противоречие может быть легко разрешено, если учесть, что вблизи от точки  $E = 0$  ни уравнение (9.4), ни (4.10) не применимы. Условия их применимости нарушаются, поскольку для малых энергий волновая функция определяется одновременным взаимодействием с многими центрами и с самим кристаллом. Если потребовать, чтобы одно выражение плавно переходило в другое, то можно разложить точную плотность состояний в ряд вблизи точки  $E = 0$ :  $g(E) \approx g(0) + E g'(0)$ , и это разложение должно плавно переходить в выражения (9.4) при энергии  $-E_1$  и в (4.10) при энергии  $E_2$  (см. рис. 27). Это дает

$$E_2 = \frac{7}{5} |E_1| = \frac{35^{1/6} \pi^{2/3}}{2^{2/3}} \frac{e^2 n_c^{1/3}}{\epsilon} \approx 2,4 \frac{e^2 n_c^{1/3}}{\epsilon}.$$

Энергия  $e^2 n_c^{1/3} / \epsilon$  равна средней энергии взаимодействия электрона с ближайшим центром в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , поскольку среднее расстояние от электрона до какого-либо центра равно  $n_c^{-1/3}$ . Значение плотности состояний около  $E = 0$  определяется формулами

$$g(0) = \frac{m^* 3/2 V E_2^{1/2}}{2^{3/2} \pi^2 \hbar^3}, \quad g'(0) = g(0) / E_2. \quad (9.6)$$

Такой подход представляет из себя только грубое приближение, поскольку точное поведение плотности состояний в этой области должно изучаться методами теории неупорядоченных систем. Полное число состояний с отрицательной энергией может быть получено интегрированием уравнения (9.4) по энергии от минус бесконечности до  $-E_1$ :

$$\int_{-\infty}^{-E_1} g(E) dE \approx 0,2 \frac{m^* 3/2}{\hbar^3} \left( \frac{e^2 n_c^{1/3}}{\epsilon} \right)^{3/2} V.$$

Это полное число связанных состояний возрастает как  $n_c^{1/2}$ , а не как

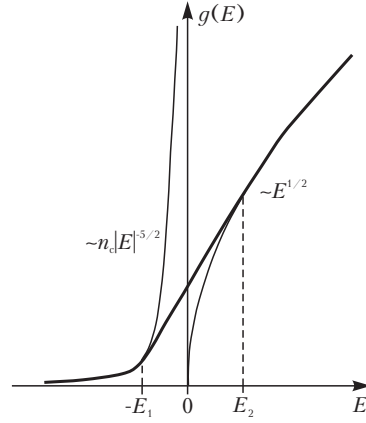


Рис. 27. Плотность состояний кристалла с заряженными дефектами.



$n_c$ , поскольку область энергий, в которой электронные состояния различных центров перекрывается, увеличивается с ростом  $n_c$ .

Таким образом, плотность состояний в кристаллах с примесями имеет хвост в область запрещенных энергий.

## §10 Фотоионизация дефектов

Электронные состояния дефектов вносят вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости. В недеформируемой решетке дефекты должны приводить к дельтаобразным максимумам в  $\varepsilon_2(\omega)$ . Однако такого рода переходы практически не наблюдаются в реальных кристаллах из-за электрон-фононного взаимодействия, приводящего к уширению и смещению линии поглощения. Поэтому детально поглощение на дефектах будет рассмотрено в следующей главе. Здесь мы рассмотрим переходы с дефектных уровней в состояния кристалла, которые приводят к широким полосам поглощения. Такого рода переходы возможны в случае фотоионизации дефектов, когда электроны с локализованного электронного состояния дефекта с известной энергией переходят в делокализованное состояние в зоне проводимости, или пустой уровень заполняется электроном с образованием делокализованного состояния в валентной зоне. В этом случае поглощение пропорционально концентрации дефектов. Мнимая часть диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 N}{\hbar} \sum_{if} |\langle f | \mathbf{r} e | i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}) . \quad (10.1)$$

Для оценки вклада дефекта в поглощение в качестве начального состояния можно рассматривать волновую функцию основного состояния дефекта, в качестве конечного — блоховскую функцию, принадлежащую континууму зоны проводимости  $|\mathbf{c}\mathbf{k}\rangle$ . При этом  $\omega_{fi} = (E_c(\mathbf{k}) - E_i)/\hbar$ , где  $E_c(\mathbf{k})$  — энергия зоны проводимости в зависимости от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , а  $E_i$  — энергия основного состояния дефекта.

Для оценки матричного элемента дипольного перехода, входящего в (10.1), необходимо знать волновую функцию начального состояния. В общем случае эта волновая функция неизвестна. В общем случае эта волновая функция неизвестна. Она легко может быть найдена в некоторых предельных случаях, например, в приближении эффективной массы, рассматривавшемся в разделе 9.2. Как уже указывалось, это приближение справедливо только для мелких уровней.

Однако для вычисления матричного элемента  $\langle f | \mathbf{re} | i \rangle$  достаточно знать асимптотику волновой функции  $|i\rangle$  на достаточно больших расстояниях от дефекта, поскольку область малых расстояний относительно слабо влияет на величину матричного элемента перехода из-за делокализованного характера волновой функции конечного состояния. Для вычисления асимптотики  $|i\rangle$  можно применить так называемый метод квантового дефекта (Ham, 1955, Seaton, 1958, Bebb, 1972).

На больших расстояниях от дефекта кулоновский потенциал ядра, действующий на электрон, слабо меняется с расстоянием. В этом случае применимо приближение эффективной массы, и для волновой функции электрона на больших расстояниях от центра получаем уравнение

$$\left[ E_i(0) - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i^*} - \frac{(Z+1)e^2}{\epsilon r} - E_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (10.2)$$

Предполагается, что состояние дефекта формируется из невырожденной изотропной зоны  $i$  с эффективной массой  $m_i^*$ . В этом уравнении  $Ze$  — заряд дефекта в неионизованном состоянии,  $E_i$  — точная энергия электронного состояния дефекта. Поскольку уравнение (10.2) справедливо только на больших расстояниях от дефекта, а на малых расстояниях потенциал может существенно отличаться от кулоновского, из этого уравнения невозможно определить энергию состояния дефекта  $E_i$ . Наоборот, зная точную энергию  $E_i$ , можно определить асимптотику волновой функции.

Основное состояние дефекта соответствует  $s$ -состоянию, и поэтому угловая часть сводится просто к  $(4\pi)^{-1/2}$ . Регулярное на бесконечности решение уравнения (10.2) имеет вид

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{2^\nu}{(4\pi)^{1/2} (va^*)^{\nu+1/2} \Gamma(\nu+1)} r^{\nu-1} \exp(-r/va^*), \quad (10.3)$$

где  $a^* = \hbar^2 \epsilon / e^2 m_i^* (Z+1)$  — эффективный боровский радиус, а эффективное квантовое число  $\nu$  определяется из соотношения между эффективной постоянной Ридберга  $Ry^* = (Z+1)e^2 / 2\epsilon a^*$  и точной энергией  $E_i$ :  $E_i = -Ry^* / \nu^2$ .

Поскольку уравнение (10.2) неприменимо при малых  $r$ , волновая функция «плохо» ведет себя при  $r \rightarrow 0$ . Нормировка огибающей волновой функции основного состояния учитывает только вклад от больших расстояний. Естественно, что этот метод неприменим для однократно отрицательно заряженных дефектов, поскольку при

отрыве электрона получается нейтральный остов без дальнедействующего потенциала.

В пределе чисто кулоновского взаимодействия (короткодействующая часть потенциала отсутствует)  $E_i = -Ry^*$  и, следовательно,  $\nu = 1$ . Огибающая волновой функции на больших расстояниях меняется как  $e^{-r/a^*}$ . В случае короткодействующего притягивающего потенциала образуется глубокий уровень, энергия которого  $|E_i|$  много больше  $Ry^*$ . Следовательно,  $\nu \rightarrow 0$  и огибающая имеет вид

$$r^{-1} \exp(-r/a^* \nu) = r^{-1} \exp\left[-r\sqrt{2m_i^* |E_i|/\hbar}\right]$$

и, естественно, не зависит ни от заряда дефекта, ни от диэлектрической проницаемости. Эта волновая функция совпадает с решением уравнения Шредингера для дельтаобразной ямы. Таким образом, рассматриваемый метод дает возможность интерполировать результаты для разного вклада дальнедействующего кулоновского потенциала в полный потенциал взаимодействия в случае изменения параметра  $\nu$  от 0 до 1.

Зона  $i$ , формирующая состояние дефекта, в принципе может не совпадать с зоной проводимости  $c$ , которой соответствуют делокализованные состояния. Введем энергию ионизации  $E_I$ , отсчитываемую от дна зоны проводимости:  $E_I = E_c(0) - E_i$ . Будем предполагать, что экстремум зоны  $i$  и зоны проводимости  $c$  находятся в  $\Gamma$ -точке. Волновая функция дефекта имеет вид  $|i\rangle = \psi_i(\mathbf{r})|0, i\rangle$ , где  $|0, i\rangle$  — функция Блоха  $i$ -й зоны с равным нулю волновым вектором. Матричный элемент дипольного перехода можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} e\langle f | \mathbf{r} | i \rangle &= e \int d^3 r u_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) u_{i0}(\mathbf{r}) = \\ &= e \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} \psi_i(\mathbf{l}) \int d^3 r u_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \mathbf{r} u_{i0}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} \psi_i(\mathbf{l}) \mathbf{d}_{ci}(\mathbf{0}). \end{aligned}$$

Здесь была учтена плавность функции  $\psi_i(\mathbf{r})$  и интегрирование ограничено по элементарной ячейке  $v$ . Матричный элемент дипольного момента  $\mathbf{d}_{ci}(\mathbf{k})$  определен в параграфе 5. Переходя от суммирования по  $\mathbf{l}$  к интегрированию по непрерывной переменной  $\mathbf{r}$ , получим

$$e\langle f | \mathbf{r} | i \rangle = \mathbf{d}_{ci}(\mathbf{0}) \int d^3 r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{r}),$$

то есть матричный элемент фотоионизации дефекта определяется фурье-образом огибающей функции  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Используя выражение (10.3), можно получить

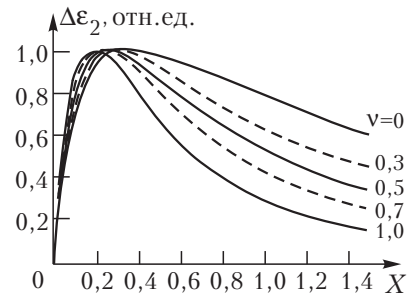
$$e\langle f | \mathbf{r} | i \rangle = \mathbf{d}_{ci}(\mathbf{0}) \frac{2^{\nu} (v a^*)^{3/2} \sin[(\nu + 1) \operatorname{arctg}(v k a^*)]}{v k a^* [1 + (v k a^*)^2]^{(\nu+1)/2}},$$

где введено абсолютное значение импульса электрона в зоне проводимости  $k = \sqrt{2m_c^* (\hbar\omega - E_I)}$ . Удобно ввести безразмерную величину  $X = (v k a^*)^2 = 2m_c^* (\hbar\omega - E_I) / m_i^* E_i$ . В случае водородоподобного дефекта ( $\nu = 1$ ) вклад в  $\epsilon_2(\omega)$  пропорционален  $\sqrt{X}/(1+X)^4$ , в случае короткодействующего потенциала со слабым кулоновским вкладом  $-\nu^2 \sqrt{X}/(1+X)^2$ . Как видим, на пороге фотоионизации при  $X \ll 1$  вклад в  $\epsilon_2$  обладает особенностью Ван-Хова, которая, естественно, связана с особенностью плотности состояний зоны проводимости. Поглощение растет до значений порядка  $X \sim 1$  (то есть  $\hbar\omega - E_I \sim m_i^* E_i / m_c^*$ ). В дальнейшем наступает спад вклада в  $\epsilon_2$ , более резкий в водородоподобном случае мелкого дефекта и более слабый в случае короткодействующего потенциала (рис. 28).

При этом рассмотрении не учитывались эффекты электронно-дырочных корреляций, приводящих в случае межзонных переходов к экситонным эффектам. В действительности волновая функция конечного состояния  $|f\rangle$  не является плоской волной. Можно и для конечного состояния ввести огибающую функцию, которая в рамках приближения эффективной массы имеет водородоподобный характер для непрерывного спектра. Вычисление матричных элементов в этом случае приводит к интегралу, включающему не только  $\psi_i(\mathbf{r})$ , но и водородоподобную функцию непрерывного спектра, соответствующую волновому вектору  $\mathbf{k}$ . Аналогичные интегралы возникают при исследовании фотоионизации атома водорода. В этой задаче (Bethe, Salpeter, 1957) показано, что на пороге фотоионизации зависимость вклада в  $\epsilon_2$  пропорциональна не  $\sqrt{X}$ , а величине

$$\frac{\exp(-4\sqrt{2/X} \operatorname{arctg}(\sqrt{2/X}))}{1 - \exp(-2\pi\sqrt{2/X})}.$$

Эта величина имеет конечное значение при  $X \rightarrow 0$ . Конечное



значение  $\epsilon_2(\omega)$  на пороге фотоионизации не означает скачка поглощения. В действительности для заряженных дефектов без экранирования, к которым только и применимо все вышеизложенное, существует бесконечное число уровней ниже порога ионизации. Интенсивность перехода в эти квазидискретные состояния такова, что, как и для экситона Ванье—Мотта, на пороге ионизации никаких особенностей в  $\epsilon_2(\omega)$  не возникает.

Как уже отмечалось, вышеизложенное не совсем применимо к фотоионизации центров типа  $X^-$ , поскольку отрываемый электрон связан с остовом лишь короткодействующим потенциалом. Наличие такой потенциальной ямы может приводить к усилению поглощения сразу за порогом и к смещению максимума поглощения в область меньших энергий по сравнению со случаем  $v \rightarrow 0$  предыдущего рассмотрения. Поскольку число уровней в короткодействующем потенциале конечно, особенности Ван-Хова при поглощении с фотоионизацией таких центров должны проявляться.

## §11 Неупорядоченные системы

Дефекты кристаллической решетки имеются во всех кристаллах. Часто их концентрация становится настолько большой, что становится бессмысленно говорить о трансляционной симметрии. Увеличение концентрации дефектов в первую очередь нарушает дальний порядок. Однако для умеренных концентраций ближний порядок меняется слабо (например, не меняется координационное число для атомов кристалла). Для большой концентрации дефектов нарушается и ближний порядок, и твердое тело становится стеклом или аморфным веществом.

Теория и приложения неупорядоченных систем являются современной и быстро развивающейся областью науки, и им посвящено большое число книг (Мотт, Девис, 1971, Займан, 1979, Лифшиц и др, 1982, Бонч-Бруевич и др., 1981). Здесь мы обсудим только некоторые аспекты поведения этих интересных систем, которые важны в спектроскопии твердых тел.

Первым очевидным различием между системой без дальнего порядка и кристаллом является невозможность введения квазиимпульса, поскольку нарушается трансляционная симметрия, и поэтому теорема Блоха становится несправедливой. Поэтому невозможно ввести понятие зоны Бриллюэна, закона дисперсии и все другие понятия, являющиеся основой спектроскопии кристаллов. Однако имеется большой класс неупорядоченных систем, для которых эти понятия в некоторой степени применимы. Это системы с ближним порядком, для которых можно ввести характеристические размеры  $d$  квазикристаллических областей (для систем с точечными дефектами, дислокациями, двумерными дефектами и проч.) Эти размеры зависят от концентрации дефектов, например, для точечных дефектов с концентрацией  $n_c$  этот размер порядка  $n_c^{-1/3}$ . Тем самым в областях с линейными размерами  $d$  можно ввести квазиволновой вектор  $\mathbf{k}$ , неопределенность задания которого  $\Delta\mathbf{k}$  зависит от  $d$ :

$$|\Delta\mathbf{k}| \approx \pi/d . \quad (11.1)$$

Если среднее межатомное расстояние  $a$  много меньше  $d$ , то эта неопределенность много меньше максимального волнового вектора (

который порядка  $\pi/a$ ). Для описания большого числа явлений в таких слабо неупорядоченных системах можно использовать картину, основанную на свойствах идеального кристалла. Состояния кристалла могут являться начальным приближением. Такие состояния рассеиваются дефектами и тем самым приобретают конечное время жизни. Неопределенность энергии  $\Delta E$  порядка

$$\Delta E \approx \left| \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \Delta \mathbf{k} \right| \approx \hbar |\mathbf{v}| \frac{\pi}{d} \approx \frac{\pi \hbar}{\Delta t}, \quad (11.2)$$

где использовано определение скорости возбуждения  $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \partial E / \partial \mathbf{k}$  и соотношение (11.1). Интервал времени  $\Delta t$  соответствует времени, необходимому возбуждению на пересечение области размером порядка  $d$ ,  $\Delta t = d/|\mathbf{v}|$ . Соотношение (11.2) может быть также получено из соотношения неопределенностей между энергией и временем. Этот результат показывает, что все сингулярности в спектре энергий (в частности, сингулярности Ван Хофа) сглаживаются путем усреднения по интервалу энергии порядка (11.2).

Спектры оптического поглощения таких систем в области фундаментального поглощения близки к спектрам кристаллов, за исключением отсутствия выраженных особенностей.

Если степень неупорядоченности достаточно высока, то в системе может не наблюдаться и ближний порядок. Для таких систем практически невозможно использовать понятие волнового вектора и других квантовых чисел, традиционно используемых в физике кристаллов. Единственной функцией, которая может характеризовать спектр энергий, является плотность состояний  $g(E)$ . Как выше отмечалось, для слабо неоднородных систем плотность состояний значительно отличается от плотности состояний для кристалла. Наибольшие отличия проявляются в зонах запрещенных энергий и вблизи от краев зон. Примером этого служит рассмотренная в разделе 9.4 плотность состояний для заряженных дефектов. Хвосты плотности состояний появляются у каждого края зон. Этот пример является одним из возможных изменений плотности состояний. Если дефекты глубокие, нейтральные и т.д., то результаты отличаются от описываемых формулой (9.4). Хвосты плотности состояний могут иметь другую зависимость от энергии (например, экспоненциальную), они могут быть немонотонными и проч. Тем самым в зоне, бывшей запрещенной, могут наблюдаться новые пики плотности состояний. Для сильно неупорядоченных систем хвосты от дна зоны проводимости и от потолка валентной зоны могут перекрываться. Тем самым никакой запрещенной зоны (в прежнем смысле этого понятия) может не наблюдаться.

Несмотря на это, даже системы с перекрывающимися хвостам



плотности состояний могут быть диэлектриками. Это связано с тем, что непрерывность плотности состояний не гарантирует делокализованный характер волновых функций. Глубокие состояния оказываются пространственно-разделенными, и перенос возбуждения с одного состояния на другое имеет малую вероятность. Определение границы подвижности возбуждений является предметом рассмотрения теории перколяции (протекания).

Спектр поглощения неупорядоченной системы может быть рассчитан аналогично тому, как это делалось для кристаллов. Формулы (3.8) и (3.32) могут быть выведены без каких-либо предположений о трансляционной инвариантности системы. Единственным предположением является макроскопическая пространственная однородность системы. Следствием теоремы Блоха для кристалла является то, что входящий в (3.32) квадрат матричного элемента  $(|\mathbf{D}_{nm}|^2)_{-\mathbf{k}}$  отличен от нуля только для состояний, удовлетворяющих соотношению  $\mathbf{k}_n = \mathbf{k}_m + \mathbf{k}$ . Для неупорядоченных систем это несправедливо. В соответствии с вышесказанным, для слабо неупорядоченных систем волновой вектор удовлетворяет соотношению

$$|\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m - \mathbf{k}| \leq \pi/d,$$

в то время как для сильно неупорядоченных систем на волновые вектора не накладывается никаких ограничений. В последнем предельном случае естественно заменить матричный элемент константой. Это приводит к известному соотношению

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \int dE g(E) f(E) g(E + \hbar\omega) [1 - f(E + \hbar\omega)], \quad (11.3)$$

то есть диэлектрическая проницаемость пропорциональна свертке плотностей состояний для свободной  $g(E + \hbar\omega)$  и заполненной  $g(E)$  зон. Поскольку  $g(E)$  для делокализованных состояний близки к плотностям состояний кристалла, можно использовать приближение  $g(E) \sim \sqrt{E - E_g}$  для зоны проводимости и  $g(E) \sim \sqrt{-E}$  для валентной зоны вблизи их дна и потолка, соответственно. Отсюда следует, что  $\varepsilon_2(\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^2$  вблизи порога фундаментального поглощения ( $\hbar\omega > E_g$ ). Этот результат показывает, что особенности Ван Хофа в спектре поглощения пропадают.

Ниже области фундаментального поглощения формула (11.3) переоценивает мнимую часть диэлектрической проницаемости. Это связано с тем, что различные локализованные состояния пространственно могут не перекрываться, и тем самым матричный элемент отличен от нуля только для состояний с перекрывающимися волновыми функциями. Тем самым в (11.3) проявляется корреляция

заполненных и свободных состояний.

Рассмотрим два различных случая систем с параметрами, которые медленно меняются в пространстве. Для таких систем каждый физически малый объем можно рассматривать как идеальный кристалл, но параметры этих кристалликов меняются от одной точки к другой. Первый случай соответствует пространственному изменению запрещенной зоны. Дно зоны проводимости  $U_c(\mathbf{r})$  и потолок валентной зоны  $U_v(\mathbf{r})$  могут плавно изменяться. Тем самым запрещенная зона  $E_g(\mathbf{r}) = U_c(\mathbf{r}) - U_v(\mathbf{r})$  также меняется от точки к точке. Поэтому диэлектрическая проницаемость такого кристалла может быть записана в форме

$$\varepsilon_2(\omega) = \int d\Delta P(\Delta) \varepsilon_2^0(\omega; E_g + \Delta), \quad (11.4)$$

где  $\varepsilon_2^0(\omega; E_g)$  — диэлектрическая проницаемость кристалла с запрещенной зоной  $E_g$ , а  $P(\Delta)$  — вероятность того, что разница  $E_g(\mathbf{r}) - E_g$  между микроскопической и средней запрещенной зонами равна  $\Delta$ . Например, в случае плавных флуктуаций с гауссовским распределением хвост  $\varepsilon_2(\omega)$  также имеет гауссовский характер:  $\varepsilon_2(\omega) \sim \exp[-C(E_g - \hbar\omega)^2]$ , где  $C$  — константа, уменьшающаяся с увеличением степени неупорядоченности.

Такие некоррелированные изменения  $U_c(\mathbf{r})$  и  $U_v(\mathbf{r})$  могут быть вызваны короткодействующим флуктуационным потенциалом, связанным, например, с изменениями постоянной решетки. Если сдвиг зон связан с флуктуациями заряженных областей в системе, электрическое поле действует на электроны в зоне проводимости и в валентной зоне одинаково. Поэтому в этом случае  $U_c(\mathbf{r}) = U_v(\mathbf{r}) + E_g$ , и отсюда  $E_g(\mathbf{r}) = E_g$ . Тем самым формула (11.4) становится неприменимой. Другой подход к этой проблеме может привести в получении результата. Заряженные области в кристалле создают электрическое поле  $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ . Поэтому необходимо применять выражения для диэлектрической проницаемости в электрическом поле (5.5). Тем самым диэлектрическая проницаемость системы с заряженными областями может быть записана в виде

$$\varepsilon_2(\omega) = \int d\mathcal{E} P(\mathcal{E}) \varepsilon_2^0(\omega; \mathcal{E}), \quad (11.5)$$

где  $P(\mathcal{E})$  — вероятность обнаружить электрическое поле  $\mathcal{E}$  в образце. В случае случайно распределенных заряженных примесей с концентрацией  $n_c$  распределение  $P(\mathcal{E})$  является распределением Хольцмарка (см., например, Климонтович, 1980):

$$P(\mathcal{E}) = \varepsilon_0^{-1} H(\mathcal{E}/\varepsilon_0),$$

где  $\mathcal{E}_0 = 2,6 en_c^{2/3}$ , то есть имеет порядок поля на расстоянии  $n_c^{-1/3}$  от примеси, а нормированная функция  $H(\beta)$  равна

$$H(\beta) = 2\pi^{-1} \beta \int_0^{\infty} dx x \sin(\beta x) e^{-x^{-3/2}}$$

и имеет максимум вблизи  $\beta \approx 1,6$ , и асимптотическое поведение  $H(\beta) \sim \beta^2$  при  $\beta \ll 1$  и  $H(\beta) \sim \beta^{-5/2}$  при  $\beta \gg 1$ .

Для плавных полей с гауссовым распределением диэлектрическая проницаемость имеет вид  $\epsilon_2(\omega) \sim \exp[-G(E_g - \hbar\omega)]$ , то есть ведет себя экспоненциально в области энергий  $\hbar\omega < E_g$ .  $G$  в этой формуле является постоянной (Бонч-Бруевич и др., 1981). Такая зависимость диэлектрической проницаемости ниже края фундаментального поглощения известна как экспериментально обнаруженное правило Урбаха. Этот закон был обнаружен для кристаллов (Urbach, 1953), для которых он имеет другое объяснение (см. параграф 15). Однако аналогичная экспоненциальная зависимость позволяет использовать то же наименование и для неупорядоченных систем.

## Глава 3

### Электронные состояния в деформируемой решетке

#### §12 Фононы в кристаллах

##### 12.1 Фононы в идеальном кристалле

Вернемся к рассмотрению исходного гамильтониана кристалла (4.1). В предыдущей главе пренебрегалось движением ядерной подсистемы. Здесь мы учтем влияние движения ядер на электронные свойства. Запишем этот гамильтониан в виде

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}(r, \mathcal{R}), \quad (12.1)$$

где  $r$  и  $\mathcal{R}$  — совокупность координат всех электронов и ядер,  $\hat{T}_N$  и  $\hat{T}_e$  — кинетические энергии ядер и электронов, а  $\hat{V}(r, \mathcal{R})$  — оператор потенциальной энергии. Исследуем более подробно приближение по малому параметру  $m/M$ , где  $m$  и  $M$  — массы электрона и ядра. Частоты движения электронов намного выше, чем ядер. Поэтому электроны в каждый момент находятся как бы в статическом поле ядерной подсистемы. Напротив, ядра «чувствуют» только усредненный по быстрому движению электронов потенциал. Наиболее последовательно это отражено в идее адиабатического приближения, или приближения Борна—Оппенгеймера. В этом приближении волновая функция ищется в невырожденном случае в виде произведения функций, зависящих от электронных и ионных координат:

$$\Phi(r, \mathcal{R}) = \psi(r; \mathcal{R})\chi(\mathcal{R}) \quad (12.2)$$

Электронная волновая функция  $\psi(r; \mathcal{R})$  зависит от ионных координат  $\mathcal{R}$  как от параметров. Фиксируя координаты ядерной подсистемы

$\mathcal{R}$  и полагая  $\hat{\mathcal{T}}_N = 0$ , получают уравнение для  $\psi(\mathbf{r}; \mathcal{R})$ :

$$[\hat{\mathcal{T}}_e + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathcal{R})]\psi(\mathbf{r}; \mathcal{R}) = E_e(\mathcal{R})\psi(\mathbf{r}; \mathcal{R}). \quad (12.3)$$

Здесь  $E_e(\mathcal{R})$  — собственное значение уравнения (12.3) для данной конфигурации ядер  $\mathcal{R}$ . В предыдущей главе это уравнение исследовалось для равновесной конфигурации  $\mathcal{R}_0$ . Уравнение (12.3) сложнее последнего хотя бы тем, что при  $\mathcal{R} \neq \mathcal{R}_0$  частично или полностью снимается трансляционная и точечная симметрия системы.

Уравнение для функции  $\chi(\mathcal{R})$  можно получить следующим способом. Применим оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  (12.1) к функции (12.2):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_0 \Phi(\mathbf{r}, \mathcal{R}) &= E_e(\mathcal{R})\psi(\mathbf{r}; \mathcal{R})\chi(\mathcal{R}) + \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2M_i} \psi(\mathbf{r}; \mathcal{R})\chi(\mathcal{R}) = \\ &= \psi(\mathbf{r}; \mathcal{R}) \left[ E_e(\mathcal{R}) + \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2M_i} \right] \chi(\mathcal{R}) + \\ &+ \left\{ \chi(\mathcal{R}) \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2M_i} \psi(\mathbf{r}; \mathcal{R}) + \sum_i \frac{1}{M_i} [\hat{\mathbf{p}}_i \chi(\mathcal{R})][\hat{\mathbf{p}}_i \psi(\mathbf{r}; \mathcal{R})] \right\}. \end{aligned} \quad (12.4)$$

В теории адиабатического приближения предполагается, что члены в фигурной скобке малы, поскольку  $\psi(\mathbf{r}; \mathcal{R})$  зависит от  $\mathcal{R}$  относительно слабо. Тогда получаем уравнение для определения полной энергии и волновой функции решетки:

$$\left[ \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2M_i} + E_e(\mathcal{R}) \right] \chi(\mathcal{R}) = E \chi(\mathcal{R}).$$

Это же уравнение можно вывести и из вариационного принципа, используя функцию (12.2) в качестве пробной функции. В энергию  $E_e(\mathcal{R})$  входят как энергия электростатического взаимодействия ионных остовов (член  $\sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ ), так и энергия взаимодействия между

остовом и электронными оболочками.

Как выше уже указывалось,  $\mathcal{R}$  представляет собой совокупность координат всех атомов. Если в основной области кристалла находится  $N$  элементарных ячеек, а каждая ячейка состоит из  $\sigma$  атомов, то  $\mathcal{R}$  имеет  $3N\sigma$  компонент. Введем  $N\sigma$  трехмерных векторов отклонений  $\mathbf{u}_{\alpha\mathbf{n}}$  ( $\alpha$  — номер атома в элементарной ячейке, соответствующей радиус-вектору  $\mathbf{n}$ ). Тогда  $E_e(\mathcal{R})$  можно разложить в ряд по отклонениям:

$$E_e(\mathcal{R}) = E_e(\mathcal{R}) + \sum_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{B}_{\mathbf{n}\alpha} \mathbf{u}_{\mathbf{n}\alpha} + \sum_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{n}'\alpha'} A_{i\mathbf{n}\alpha; j\mathbf{n}'\alpha'} u_{i\mathbf{n}\alpha} u_{j\mathbf{n}'\alpha'} + \dots$$

Высшие члены, ответственные за ангармоничность колебаний решетки, можно опустить вследствие их малости в большинстве интересных для спектроскопии случаев. В идеальном кристалле матрица  $A_{i\mathbf{n}\alpha; j\mathbf{n}'\alpha'}$  может зависеть лишь от  $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ . Вследствие этого удобно перейти к Фурье-компонентам смещений:

$$\bar{\xi}_{\alpha}(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}\alpha} ,$$

где  $\mathbf{k}$  принимает  $N$  дискретных значений из первой зоны Бриллюэна. Переходя и в волновой функции к новым координатам, можно получить оператор Гамильтона, действующий на  $\chi$ , в виде матрицы  $3\sigma \times 3\sigma$ , компоненты которой зависят от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Диагонализация этой матрицы приведет к  $3\sigma$  уравнениям для каждого  $\mathbf{k}$ , определяющих нормальные колебания, называемые модами, с собственными значениями  $\Omega_s^2(\mathbf{k})$ . Каждое из этих уравнений совпадает с квантовым уравнением для осциллятора с частотой  $\Omega_s(\mathbf{k})$ , где  $s$  — номер ветви колебаний. Вектор Фурье-компонент смещений  $\mathbf{e}_{\alpha}^s$ , соответствующий собственному значению  $\Omega_s(\mathbf{k})$ , определяет смещение  $\alpha$ -атома решетки при колебаниях моды  $s$ . Смещение какого-либо атома будет выражаться через нормальные координаты  $Q_{\mathbf{k}s}$  этого осциллятора с помощью преобразования

$$\mathbf{u}_{\mathbf{n}\alpha} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}s} \mathbf{e}_{\alpha}^s(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{k}s} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} . \quad (12.5)$$

В кристаллах, содержащих один атом в элементарной ячейке, существуют три ветви колебаний. Для всех этих ветвей  $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} \Omega_s(\mathbf{k}) = 0$ . Обладающие таким свойством колебания кристалла называются акустическими, поскольку они связаны с распространением звука в твердом теле. В кубических кристаллах колебания можно разделить на продольные, связанные с изменением объема элементарной ячейки (одна ветвь), и поперечные (две ветви). Часто эти типы называются  $LA$ - и  $TA$ -ветвями колебаний. Если элементарная ячейка содержит несколько атомов, то появляются, в дополнение к трем акустическим ветвям, еще  $3(\sigma - 1)$  ветвей. Для них уже  $\Omega_s(\mathbf{0}) \neq 0$ . Поскольку частоты  $\Omega_s(\mathbf{k})$  этих ветвей лежат в инфракрасном диапазоне, такие колебания называются оптическими. В кубических кристаллах их также можно подразделить на продольные  $LO$ - и поперечные  $TO$ -колебания.

Широко распространены следующие аппроксимации частот колебаний. Для акустических ветвей в значительной области зоны

Бриллюэна справедливо соотношение  $\Omega_s(\mathbf{k}) = c_s |\mathbf{k}|$ , где  $c_s$  — скорость распространения продольных (для  $LA$ -моды) или поперечных (для  $TA$ -мод) звуковых волн. Для оптических мод, которые в пределе  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$  приводят лишь к смещениям атомов в элементарной ячейке по отношению друг к другу, но не к изменениям объема ячейки, часто удобно применять аппроксимацию Эйнштейна  $\Omega_s(\mathbf{k}) = \Omega_s(\mathbf{0})$ . В ионных кристаллах необходимо учитывать возникновение продольного электрического поля поляризации при  $LO$ -колебаниях. Это явление аналогично  $LT$ -расщеплению экситонов (см. раздел 6.2) и вызывает расщепление частот  $LO$ - и  $TO$ -колебаний, причем частоты продольных  $\Omega_{LO}$  и поперечных  $\Omega_{TO}$  колебаний связаны между собой соотношением

$$\Omega_{LO}^2 = \Omega_{TO}^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}.$$

Здесь введены две диэлектрические проницаемости, часто встречающиеся при описании ионных кристаллов: статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_0$ , измеренная в постоянном поле, и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty$ , измеренная при такой частоте, при которой все электроны успевают следовать изменениям высокочастотного поля, а ионы не успевают, т. е. на частоте, много большей частот фононного спектра, но много меньшей частоты электронных переходов (то есть в области прозрачности кристалла). В  $\epsilon_\infty$ , в отличие от  $\epsilon_0$ , не вносит вклад поляризуемость ионной подсистемы. Более подробно это различие проанализировано в разделе 14.3.

По аналогии с плотностью электронных состояний можно ввести плотность фононных состояний  $\rho$ , которая является функцией частоты  $\Omega$ :

$$\rho(\Omega) = \sum_{\mathbf{k}s} \delta(\Omega - \Omega_s(\mathbf{k})).$$

Эта функция должна иметь не менее четырех особенностей Ван Хова для каждой ветви (причины такого поведения полностью аналогичны приведенным для плотности электронных состояний  $g(E)$  в разделе 4.5). Все сингулярности имеют ту же функциональную зависимость, что и для  $g(E)$ , то есть  $\sqrt{|\Omega - \Omega_{\text{ext}}|}$ , за исключением точки  $\Omega = 0$ . В этой точке из-за линейной зависимости  $\Omega_s(\mathbf{k}) = c_s |\mathbf{k}|$  для акустических мод  $\rho(\Omega) \sim \Omega^2$  (рис. 29).

Фононные состояния могут быть вырождены в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна. В  $\Gamma$ -точке ( $\mathbf{k} = 0$ ) акустические моды

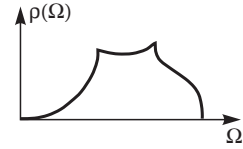


Рис. 29. Плотность состояний для ветви акустических фононов

трехкратно вырождены. Степень вырождения других мод зависит от симметрии кристалла. Как и для электронных состояний, имеются невырожденные, двукратно и трехкратно вырожденные фононные моды.

После введения нормальных колебаний задача классификации состояний фононного спектра и описания его свойств, а также свойств волновых функций существенно упрощается. Гамильтониан, действующий на координаты ионных остовов, распадается в нормальных координатах на сумму операторов Гамильтона для осцилляторов:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{ph}} &\equiv \sum_i \hat{\mathbf{P}}_i^2 / 2M_i + E_e(\mathcal{R}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}s} [\hat{P}_{\mathbf{k}s} \hat{P}_{-\mathbf{k}s} + B_{\mathbf{k}s} \hat{Q}_{\mathbf{k}s} + \Omega_s^2(\mathbf{k}) \hat{Q}_{\mathbf{k}s} \hat{Q}_{-\mathbf{k}s}] + E_e(\mathcal{R}_0) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \Omega_s(\mathbf{k}) (b_{\mathbf{k}s}^+ b_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}) + \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}s} B_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(\mathbf{k})}} (b_{\mathbf{k}s}^+ + b_{-\mathbf{k}s}) + E_e(\mathcal{R}_0),\end{aligned}\quad (12.6)$$

где  $\hat{P}_{\mathbf{k}s}$  — импульсы, сопряженные нормальным координатам  $\hat{Q}_{\mathbf{k}s}$ ,  $b_{\mathbf{k}s}^+$ ,  $b_{\mathbf{k}s}$  — операторы рождения и уничтожения фононов с импульсом  $\mathbf{k}$ , принадлежащих ветви  $s$ . Операторы  $\hat{P}_{\mathbf{k}s}$  и  $\hat{Q}_{\mathbf{k}s}$  связаны с  $b_{\mathbf{k}s}^+$ ,  $b_{\mathbf{k}s}$  соотношениями

$$\hat{Q}_{\mathbf{k}s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(\mathbf{k})}} (b_{\mathbf{k}s}^+ + b_{-\mathbf{k}s}), \quad \hat{P}_{\mathbf{k}s} = i \sqrt{\frac{\hbar \Omega_s(\mathbf{k})}{2}} (b_{\mathbf{k}s}^+ - b_{-\mathbf{k}s}). \quad (12.7)$$

Волновая функция  $\chi(\mathcal{R})$  распадается на произведение волновых функций каждой моды — решений одномерного уравнения Шредингера для осциллятора с частотой  $\Omega_s(\mathbf{k})$ . Собственная функция  $\chi_n(Q)$  одномерного осциллятора характеризуется одним квантовым числом  $n$ , называемом числом заполнения соответствующей моды. Тем самым собственная функция  $\chi(\mathcal{R})$  будет характеризоваться набором чисел заполнения  $\{n_{\mathbf{k}s}\}$  для каждой моды  $\mathbf{k}s$ :

$$\chi(\mathcal{R}) = \prod_{\mathbf{k}s} \chi_{n_{\mathbf{k}s}}(Q_{\mathbf{k}s}). \quad (12.8)$$

Таким образом, собственная функция полного гамильтониана в адиабатическом приближении есть произведение (12.2) электронной волновой функции  $\psi(r; \{Q_{\mathbf{k}s}\})$  на волновую функцию  $\chi(\{Q_{\mathbf{k}s}\})$ . Поскольку  $E_e(\mathcal{R})$  зависит от состояния электронной подсистемы,



коэффициенты разложения энергии по смещениям  $\mathbf{u}_{\mathbf{n}\alpha}$  будут также зависеть от этого состояния. Это означает, что  $B_{\mathbf{k}s}^e$  и  $\Omega_s(\mathbf{k})$  могут отличаться для различных электронных состояний, и поэтому у соответствующих коэффициентов будет указываться индекс состояния.

Обычно предполагают, что изменение электронного состояния не приводит к качественному изменению характера фонованного спектра. Часто используется более жесткое условие: предполагается, что сдвигается только положение равновесия, а частоты фонованых мод остаются неизменными. При этом во всем выражении для гамильтониана (12.6) при переходе от одного электронного состояния к другому происходит изменение только  $E_e$  и постоянных  $B_{\mathbf{k}s}^e$ . Такое приближение называется приближением линейной электрон-решеточной связи, поскольку изменение фонованного гамильтониана при переходе к другому электронному состоянию происходит только в линейных по  $Q_{\mathbf{k}s}$  членах.

Силы электрон-фонованной связи для разных мод отличаются друг от друга. Если рассматривать только одну моду  $\mathbf{k}s$ , то можно построить диаграмму, изображенную на рис. 30. На ней параболы соответствуют двум различным электронным состояниям  $i$  и  $j$ . Минимумы  $\bar{Q}_{\mathbf{k}s}^i$  и  $\bar{Q}_{\mathbf{k}s}^j$  кривых потенциальной энергии находятся в точках  $-B_{\mathbf{k}s}^i/2\Omega_s(\mathbf{k})$  и  $-B_{\mathbf{k}s}^j/2\Omega_s(\mathbf{k})$ . При переходе из

одного электронного состояния в другое минимум потенциальной энергии смещается на величину  $q_{ij,\mathbf{k}s} = \bar{Q}_{\mathbf{k}s}^j - \bar{Q}_{\mathbf{k}s}^i$ . Как видно из

выражений (12.7), эта величина размерна. Гораздо удобнее соответствующие изменения выражать через безразмерную величину. Для этого выразим изменение потенциальной энергии  $\Delta E = q_{ij,\mathbf{k}s}^2 \Omega_s^2(\mathbf{k})/2$  при переходе из положения равновесия  $\bar{Q}_{\mathbf{k}s}^i$  в  $\bar{Q}_{\mathbf{k}s}^j$  без изменения электронного состояния в квантах  $\hbar\Omega_s(\mathbf{k})$  соответствующей моды:

$$S_{\mathbf{k}s} = \Delta E / \hbar\Omega_s(\mathbf{k}) = q_{ij,\mathbf{k}s}^2 \Omega_s(\mathbf{k}) / 2\hbar. \quad (12.9)$$

Эта величина называется «фактором Хуанга — Риса». Как было показано независимо Пекаром (1950) и Хуангом и Рисом (1950),

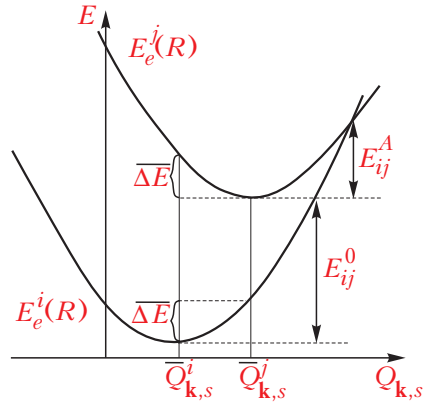


Рис. 30. Конфигурационная диаграмма для моды  $\mathbf{k}s$  и соответствующие параметры.

величины (12.9) играют основную роль в формировании линии поглощения и испускания света.

## 12.2 Фононы в кристаллах с дефектами

Естественно, что наличие дефектов в кристалле изменяет не только электронные состояния, но и фононные. Дефекты снимают трансляционную симметрию кристалла, и поэтому волновой вектор  $\mathbf{k}$  перестает быть хорошим квантовым числом, описывающим фононы. В этом случае подробное описание фононов и их взаимодействия с электронной подсистемой сложнее, чем в идеальном кристалле, и поэтому мы отметим только основные отличия от предыдущего случая.

Если пренебречь электрон-фононным взаимодействием, то дефекты приводят к рассеянию фононов и к появлению локальных мод. Рассеяние фононов дефектом может быть описано в нулевом приближении, то есть в базисе фононов с определенным  $\mathbf{k}$  в идеальном кристалле. В таком приближении рассеяние вызывает переходы между различными модами (от  $\mathbf{k}_s$ -фононов к  $\mathbf{k}'_s$ -фононам). Этот эффект важен для описания термализации фононной подсистемы, термопроводимости и т.д. Для описания электрон-фононного взаимодействия рассеяние имеет меньшее значение.

Взаимодействие фононов с различными волновыми векторами  $\mathbf{k}$  может приводить к образованию локальных мод (можно сравнить с образованием локальных электронных состояний, см. уравнение (9.1)). Эти моды характеризуются частотами  $\Omega_\lambda$ . Для локальных мод сдвиги атомов из положения равновесия уменьшаются с ростом расстояния от дефекта. В предельном случае можно рассматривать колебания самого дефекта и одной-двух координационных сфер вокруг него. Эти локальные моды могут классифицироваться с использованием точечной симметрии позиции дефекта. Поэтому могут существовать невырожденные состояния ( $A$ -моды), двукратно ( $E$ -моды) и трехкратно ( $T$ -моды) вырожденные состояния.

Каждая вырожденная мода описывается двумя (для  $E$ -мод) или тремя (в случае  $T$ -мод) нормальными координатами. Из-за вырождения эти координаты не определяются однозначно.

Взаимодействие электронных состояний с локальными фононными модами может быть описано аналогично описанию взаимодействия с делокализованными фононными модами. Основным различием между этими случаями для невырожденных электронных состояний является величина факторов Хуанга-Риса (12.9): в общем случае для локальных мод  $S_\lambda$  много больше, чем  $S_{\mathbf{k}_s}$  (см. ниже, раздел 13.1).

Качественное отличие между этими случаями возникает в случае вырожденного электронного состояния дефекта, взаимодействующего с вырожденной фононной модой. Ян и Теллер (1937) показали,

что для молекулы или комплекса в твердом теле с вырожденными электронными состояниями имеются такие искажения положений окружающих атомов, которые понижают энергию и симметрию системы. Эта теорема справедлива для большинства случаев, за исключением одномерных систем и крамерсова вырождения.

В результате эффекта Яна-Теллера уменьшается симметрия системы. В большинстве случаев это связано со смещением дефектного атома из дефектной межузельной позиции или позиции замещения.

Для вырожденных мод необходимо исследовать двумерную поверхность потенциальной энергии (для  $E$ -мод) или трехмерную гиперповерхность (для  $T$ -мод). Для простоты мы обсудим только случай двукратного вырождения. Локальная  $E$ -мода описывается двумя конфигурационными координатами  $Q_1$  и  $Q_2$  и частотой  $\Omega_E$ . Потенциальная энергия двукратно вырожденного электронного  $E$ -состояния, взаимодействующего с  $E$ -модой, может быть записана в виде (см., например, Стоунхем, 1975)

$$\pm B_E^E \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2} + \frac{1}{2} \Omega_E^2 (Q_1^2 + Q_2^2),$$

а для трехкратно вырожденного  $T$ -состояния —

$$2B_E^T \begin{Bmatrix} (Q_1 + \sqrt{3}Q_2)/2 \\ (Q_1 - \sqrt{3}Q_2)/2 \\ -Q_1 \end{Bmatrix} + \frac{1}{2} \Omega_E^2 (Q_1^2 + Q_2^2).$$

Эти потенциальные поверхности изображены на рис. 31 и 32.

В случае  $E - E$  взаимодействия минимум потенциальной энергии достигается на окружности

$$\rho = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2} = B_E^E / \Omega_E^2,$$

и энергия не зависит от «угла»  $\varphi = \arctg(Q_1/Q_2)$ . Двукратно вырожденное состояние при смещении из точки  $Q_1 = Q_2 = 0$  расщепляется на два состояния. Понижение потенциальной энергии из-за эффекта Яна-Теллера для нижнего состояния равно

$$E_{JT} = -(B_E^E)^2 / 2\Omega_E^2.$$

Потенциальные поверхности в случае  $T - E$  взаимодействия представляют из себя три параболоида, сдвинутые из центра в точки

$$\rho = B_E^T / \Omega_E^2, \quad \varphi = \{0, \pm 2\pi/3\}.$$

Энергия в этих минимумах равна

$$E_{JT} = -(B_E^T)^2 / 2\Omega_E^2.$$

Поведение дефектного атома сильно различается в случаях взаимодействий  $E-E$  и  $T-E$ . В случае  $T-E$  дефект может быть найден в одной из трех эквивалентных позиций. Если кинетическая энергия меньше, чем  $E_{JT}$ , дефект оказывается локализованным в одной из потенциальных ям, и время от времени туннелирует из одной в другую (статический эффект Яна-Теллера). Если время туннелирования меньше характерных времен эксперимента, или кинетическая энергия больше  $E_{JT}$ , дефект будет распределен между ямами (динамический эффект Яна-Теллера).

В случае взаимодействия  $E-E$  вырождение минимума потенциальной энергии бесконечно (энергия не зависит от  $\varphi$ ). Тем самым оказывается возможным «вращение» конфигурации дефекта с постоянным  $\rho$ , и движение дефекта и окружающих атомов не может быть сведено к их колебаниям. В этом случае динамический эффект Яна-Теллера играет определяющую роль.

Эффект Яна-Теллера важен не только в случае полностью вырожденного электронного состояния, но и в случае, если электронные состояния разнесены по энергии меньше, чем  $E_{JT}$  (иногда такой случай называется псевдоэффектом Яна-Теллера). Это важно учитывать, например, при наличии спин-орбитального расщепления электронных состояний.

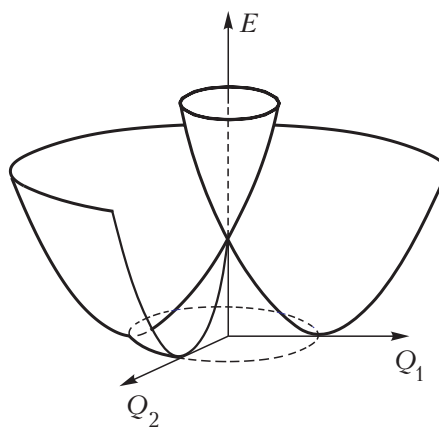


Рис. 31. Потенциальные поверхности в случае  $E-E$  взаимодействия.

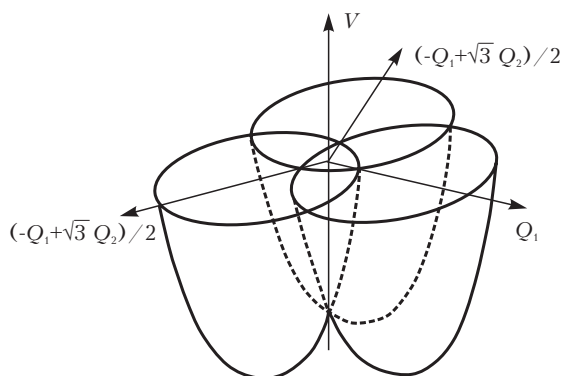


Рис. 32. Потенциальные поверхности в случае  $T-E$  взаимодействия.

## §13 Переходы между состояниями дефектов при учете фононов

### 13.1 Функция формы линии поглощения при учете фононов

В предыдущем параграфе были введены все необходимые величины для описания взаимодействия света с электронной подсистемой в присутствии фононов. Для простоты вначале рассмотрим поглощение света с возбуждением локализованных электронных состояний. Такого рода состояния, если они не являются вырожденными, полностью характеризуются номером  $i$  в отличие от распределенных состояний, например экситонных, для которых помимо номера зоны необходимо указывать волновой вектор  $\mathbf{k}$ . Чтобы до предела упростить изложение, будем иметь в виду модель дефекта с двумя состояниями: основным  $i$  и возбужденным  $f$ . Мнимая часть диэлектрической проницаемости с точностью до поправки на эффективное поле при переходе из заполненного начального состояния в пустое конечное равна

$$\varepsilon_2(\omega) = 4\pi^2 e^2 N \hbar^{-1} \sum_{\{n_i\}, \{n_f\}} \left| \left\langle f\{n_f\} \left| \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e}^{i\{n_i\}} \right| i\{n_i\} \right\rangle \right|^2 \times \quad (13.1)$$

$$\times f(E_{i\{n_i\}}) \delta(\omega - \omega_{f\{n_f\}, i\{n_i\}}).$$

Здесь состояние дефекта и окружающего его кристалла характеризуется индексом  $i$  или  $f$  и набором чисел заполнения  $\{n_{i,f}\}$  фононных мод. Энергия кристалла с дефектом может быть записана в виде суммы энергии дефекта и суммы по всем модам энергий осцилляторов:

$$E_{i\{n_i\}} = E_i^0 + \sum_{\mathbf{k}_s} (n_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2}) \hbar \Omega_s(\mathbf{k}),$$

где  $n_{\mathbf{k}_s}$  — числа из набора  $\{n_i\}$ . Поскольку фононы в кристалле без учета ангармонизмов являются идеальным бозе-газом, функция распределения может быть легко выражена через температуру  $T$ :

$$f(E_{i\{n_i\}}) = \prod_{\mathbf{k}_s} \left[ \exp\left(\frac{\hbar \Omega_s(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}_s}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Здесь  $k_B = 1,381 \cdot 10^{23}$  Дж/К = (1/11604) эВ/К — постоянная Больцмана. Из-за наличия функции распределения по начальным состояниям в (13.1) суммирование по ним сводится к усреднению по начальному состоянию с температурой  $T$ . Усреднение такого рода ниже будем обозначать скобками  $\langle\langle \dots \rangle\rangle_T$ .

Дальнейшее продвижение в вычислении  $\epsilon_2$  возможно только при упрощении матричного элемента в выражении (13.1). Пользуясь адиабатическим приближением, можно записать матричный элемент в виде

$$\begin{aligned} e \left\langle f\{n_f\} \left| \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e} \right| i\{n_i\} \right\rangle &= \\ &= \int d\mathcal{R} \int dr \psi_f^*(r; \mathcal{R}) \chi_f^*(\mathcal{R}) \left( \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{e} \right) \psi_i(r; \mathcal{R}) \chi_i(\mathcal{R}) = \\ &= \int d\mathcal{R} \chi_f^*(\mathcal{R}) \mathbf{d}_{fi}(\mathcal{R}) \chi_i(\mathcal{R}), \end{aligned}$$

где через  $\mathbf{d}_{fi}(\mathcal{R})$  обозначен дипольный момент перехода из начального состояния в конечное в заданной конфигурации  $\mathcal{R}$ . Он равен интегралу по электронным координатам  $r$ . Приближение, которое позволяет существенно упростить рассмотрение, предполагая слабую зависимость электронного матричного элемента  $\mathbf{d}_{fi}$  от  $\mathcal{R}$ , называется приближением Кондона (1928). В этом случае  $\mathbf{d}_{fi}(\mathcal{R}_0)$  можно вынести за интеграл по  $\mathcal{R}$ , и мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  может быть выражена через так называемую функцию формы линии  $G(\omega)$ :

$$\epsilon_2(\omega) = 4\pi^2 N \hbar^{-1} |\mathbf{e} \mathbf{d}_{fi}|^2 G(\omega), \quad (13.2)$$

где

$$G(\omega) = \left\langle\left\langle \sum_{\{n_f\}} \left| \int d\mathcal{R} \chi_f^*(\mathcal{R}) \chi_i(\mathcal{R}) \right|^2 \delta(\omega - \omega_{f\{n_f\}, i\{n_i\}}) \right\rangle\right\rangle_T.$$

Рассмотрим интеграл от  $G(\omega)$  по всем частотам:

$$\int_0^\infty d\omega G(\omega) = \left\langle\left\langle \sum_{\{n_f\}} \int \int d\mathcal{R} d\mathcal{R}' \chi_f^*(\mathcal{R}) \chi_i(\mathcal{R}) \chi_f(\mathcal{R}') \chi_i^*(\mathcal{R}') \right\rangle\right\rangle_T. \quad (13.3)$$

Пользуясь полнотой системы фононных функций и их нормировкой

как в конечном, так и в начальном состоянии, выражение (13.3) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} d\omega G(\omega) &= \left\langle \left\langle \int d\mathcal{R} d\mathcal{R}' \chi_i(\mathcal{R}) \chi_i^*(\mathcal{R}') \delta(\mathcal{R} - \mathcal{R}') \right\rangle \right\rangle_T = \\ &= \left\langle \left\langle \int d\mathcal{R} |\chi_i(\mathcal{R})|^2 \right\rangle \right\rangle_T = \langle \langle 1 \rangle \rangle_T = 1. \end{aligned} \quad (13.4)$$

Таким образом, введенная в (13.2) функция формы линии нормирована на единицу. Заметим, что в адиабатическом приближении и приближении Кондона вся зависимость от внешних параметров, например от температуры, заключена в  $G(\omega)$ . Поэтому равенство (13.4) приводит к важному закону постоянства площади линии поглощения:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_2(\omega) d\omega = \text{const}.$$

Это равенство можно использовать для проверки точности приближения Кондона.

Помимо функции формы линии  $G(\omega)$  в теоретических исследованиях большое значение имеет ее Фурье-образ — так называемая характеристическая функция

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} G(\omega).$$

Используя известное выражение для Фурье-образа дельта-функции, можно показать, что

$$\begin{aligned} g(t) &= \left\langle \left\langle \sum_{\{n_f\}} \left| \langle \{n_f\} | \{n_i\} \rangle \right|^2 \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (E_{f\{n_f\}} - E_{i\{n_i\}}) t \right] \right\rangle \right\rangle_T = \\ &= \left\langle \left\langle \sum_{\{n_f\}} \langle \{n_i\} | \{n_f\} \rangle \exp \left[ \frac{i}{\hbar} E_{f\{n_f\}} t \right] \langle \{n_f\} | \{n_i\} \rangle \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} E_{i\{n_i\}} t \right] \right\rangle \right\rangle_T = \\ &= \left\langle \left\langle \sum_{\{n_f\}} \langle \{n_i\} | \{n_f\} \rangle \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{ph}^f t \right] \langle \{n_f\} | \{n_i\} \rangle \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{ph}^i t \right] \right\rangle \right\rangle_T = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \left\langle \sum_{\{n_f\}} \left\langle \{n_i\} \left| \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{ph}^f t \right] \{n_f\} \right\rangle \left\langle \{n_f\} \left| \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{ph}^i t \right] \{n_i\} \right\rangle \right\rangle \right\rangle_T = \\
&= \left\langle \left\langle \left\langle \{n_i\} \left| \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{ph}^f t - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{ph}^i t \right] \{n_f\} \right\rangle \right\rangle \right\rangle_T. \quad (13.5)
\end{aligned}$$

Здесь введены операторы Гамильтона (12.6) для фононных состояний в начальном и конечном электронных состояниях. При преобразованиях использовалась также полнота системы фононных функций. Выражение (13.5) для характеристической функции по происхождению аналогично выражению, полученному при рассмотрении эффекта Оже и, в частности, не содержит волновой функции конечного состояния.

В случае линейной электрон-решеточной связи волновые функции каждой моды в основном и возбужденном состояниях отличаются лишь сдвигом положения равновесия. Воспользуемся равенством (12.8) и первым преобразованием, примененным в цепочке выражений (13.5):

$$\begin{aligned}
g(t) &= \left\langle \left\langle \sum_{\{n_f\}} \prod_{\mathbf{k}_s} \left[ \int dQ_{\mathbf{k}_s} \chi_{n_{\mathbf{k}_s}}^* (Q_{\mathbf{k}_s} - \bar{Q}_{\mathbf{k}_s}^f) \chi_{n_{\mathbf{k}_s}} (Q_{\mathbf{k}_s} - \bar{Q}_{\mathbf{k}_s}^i) \right]^2 \right\rangle \right\rangle \times \\
&\times \exp \left[ \frac{i}{\hbar} E_{fi}^0 t + i(n_{\mathbf{k}_s}^f - n_{\mathbf{k}_s}^i) t \right] \Bigg\rangle_T. \quad (13.6)
\end{aligned}$$

Здесь  $\chi_n(Q)$  —  $n$ -я собственная функция одномерного осциллятора с частотой  $\Omega_s(\mathbf{k})$  в нормальных координатах,  $n_{\mathbf{k}_s}^f$  и  $n_{\mathbf{k}_s}^i$  — числа заполнения для моды  $\mathbf{k}_s$  из наборов  $\{n_f\}$  и  $\{n_i\}$ , соответственно. Энергия чисто электронного перехода  $E_{fi}^0$  равна  $E_f^0 - E_i^0$ . Принимая во внимание явный вид функций осциллятора  $\chi_n(Q)$  (см., например, Ландау, Лифшиц, 1958), легко показать, что интеграл по  $Q_{\mathbf{k}_s}$  в (13.6) зависит от только от номеров  $n_{\mathbf{k}_s}^f$  и  $n_{\mathbf{k}_s}^i$  и от безразмерного фактора Хуанга — Риса  $S_{\mathbf{k}_s}$  (12.9).

Если предполагать, что локальных фононных мод нет, то взаимодействие с каждой отдельной модой мало (порядка  $N^{-1}$ , где  $N$  — число атомов в основной области кристалла), и факторы Хуанга — Риса также малы ( $S_{\mathbf{k}_s} \sim N^{-1}$ ). В этом случае, воспользовавшись рекуррентными соотношениями для функций осциллятора, можно показать, что основной вклад в интегралы перекрытия фононных



функций вносят интегралы с малым изменением квантовых чисел осцилляторов. Используя рекуррентные соотношения для функций осциллятора, с точностью до линейных по  $S$  членов можно получить

$$\begin{aligned} \left| \int dQ \chi_n^*(Q - \bar{Q}^f) \chi_n(Q - \bar{Q}^i) \right|^2 &= 1 - (2n + 1)S, \\ \left| \int dQ \chi_{n\pm 1}^*(Q - \bar{Q}^f) \chi_n(Q - \bar{Q}^i) \right|^2 &= (2n + 1 \pm 1)S/2. \end{aligned}$$

Остальные интегралы (с изменением  $n$  более чем на единицу) имеют более высокий порядок малости по  $S$ . В таком случае сумма по  $\{n_f\}$  сводится к трем членам для каждой моды:

$$\begin{aligned} g(t) = e^{iE_{fi}^0 t/\hbar} \left\langle \left\langle \prod_{\mathbf{k}_s} [1 - (2n_{\mathbf{k}_s}^i + 1)S_{\mathbf{k}_s}(1 - \cos \Omega_s(\mathbf{k})t) + \right. \right. \\ \left. \left. + iS_{\mathbf{k}_s} \sin \Omega_s(\mathbf{k})t \right] \right\rangle_T \right\rangle. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Поскольку каждое  $n_{\mathbf{k}_s}^i$  входит линейным образом, усреднение по начальному состоянию выполняется тривиально и сводится к замене  $n_{\mathbf{k}_s}^i$  на равновесные значения чисел заполнения соответствующей моды  $\bar{n}_{\mathbf{k}_s} = [e^{\hbar \Omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1]^{-1}$ . Обратим внимание, что  $2\bar{n}_{\mathbf{k}_s} + 1 = \text{cth}(\hbar \Omega_s(\mathbf{k})/2k_B T)$ . Поскольку отличие каждого из сомножителей от единицы мало, можно воспользоваться тем, что  $e^x \approx 1 + x$  для малых  $x$ , и перейти от произведения к экспоненте от суммы:

$$\begin{aligned} g(t) = e^{iE_{fi}^0 t/\hbar} \times \\ \times \exp \left\{ - \sum_{\mathbf{k}_s} S_{\mathbf{k}_s} \left[ (1 - \cos \Omega_s(\mathbf{k})t) \text{cth} \frac{\hbar \Omega_s(\mathbf{k})}{2k_B T} - i \sin \Omega_s(\mathbf{k})t \right] \right\}. \end{aligned} \quad (13.8)$$

Дальнейшее рассмотрение требует предположений о величине не самих факторов Хуанга – Риса, а их сумм по всем модам.

### 13.2 Слабая электрон-фононная связь

В ряде случаев взаимодействие электронов с фононами является настолько слабым, что  $\sum_{\mathbf{k}_s} S_{\mathbf{k}_s} \ll 1$ . При этом можно разложить экспоненту в (13.8), после чего получим

$$g(t) = e^{iE_{fi}^0 t/\hbar} \left\{ 1 + \sum_{\mathbf{k}_s} S_{\mathbf{k}_s} \left[ -\text{cth} \frac{\hbar \Omega_s(\mathbf{k})}{2k_B T} + \right. \right.$$

$$+ \frac{\exp(-i\Omega_s(\mathbf{k})t)}{\exp(\hbar\Omega_s(\mathbf{k})/k_B T) - 1} + \frac{\exp(i\Omega_s(\mathbf{k})t)}{1 - \exp(-\hbar\Omega_s(\mathbf{k})/k_B T)} \Big] \Big] .$$

Переходя к функции формы линии  $G(\omega)$ , получим

$$G(\omega) = \left[ 1 - \sum_{\mathbf{k}s} S_{\mathbf{k}s} \operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega_s(\mathbf{k})}{2k_B T} \right] \delta(\omega - E_{fi}^0/\hbar) + \\ + \sum_{\mathbf{k}s} S_{\mathbf{k}s} \left[ \frac{\delta(\omega - E_{fi}^0/\hbar + \Omega_s(\mathbf{k}))}{\exp(\hbar\Omega_s(\mathbf{k})/k_B T) - 1} + \frac{\delta(\omega - E_{fi}^0/\hbar - \Omega_s(\mathbf{k}))}{1 - \exp(-\hbar\Omega_s(\mathbf{k})/k_B T)} \right] .$$

Этот результат допускает простую интерпретацию. Первый член соответствует чисто электронному переходу с энергией  $E_{fi}^0$  без изменения фононных состояний. При увеличении температуры интенсивность этой бесфононной линии уменьшается. Второй и третий члены описывают поглощение с энергией, меньшей или большей энергии бесфононного перехода, соответственно. При этом одновременно происходит поглощение или испускание фонона с частотой  $|\omega - E_{fi}^0/\hbar| = \Omega_s(\mathbf{k})$ . Поскольку фононы непрерывно распределены в некоторой области частот с плотностью состояний  $\rho(\Omega)$ , суммирование по этим состояниям можно заменить интегрированием, и мы получим

$$G(\omega) = \left[ 1 - \int_0^\infty d\Omega \bar{S}\rho(\Omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega}{2k_B T} \right] \delta(\omega - E_{fi}^0/\hbar) + \\ + \frac{\bar{S}\rho(E_{fi}^0/\hbar - \omega) \theta(E_{fi}^0/\hbar - \omega)}{\exp[(E_{fi}^0 - \hbar\omega)/k_B T] - 1} + \frac{\bar{S}\rho(\omega - E_{fi}^0/\hbar) \theta(\omega - E_{fi}^0/\hbar)}{1 - \exp[(E_{fi}^0 - \hbar\omega)/k_B T]} .$$

В этом выражении третий член называется стоксовой линией поглощения, и он отличен от нуля для частот, больших частоты бесфононного перехода. Как видно, он пропорционален среднему по всем фононам с частотой  $\Omega$  от произведения плотности фононных состояний на фактор Хуанга–Риса  $\bar{S}\rho(\Omega)$ . Поэтому все особенности плотности состояний фононов  $\rho(\Omega)$  проявляются и в спектре оптического поглощения. Второй член описывает так называемую антистоксову линию поглощения, которая лежит по энергии ниже энергии бесфононного перехода. Антистоксова линия много слабее стоксовой, особенно для низких температур:

$$G(E_{fi}^0/\hbar + \Delta\omega) = e^{\hbar\Delta\omega/k_B T} G(E_{fi}^0/\hbar - \Delta\omega) ,$$

однако с ростом температуры различие в интенсивностях

уменьшается. На рис. 33, *a* приведен спектр поглощения в случае слабой электрон-решеточной связи.

При усилении фактора Хуанга—Риса, когда сумма по всем модам становится порядка единицы, в разложении экспоненты в ряд становится невозможным ограничиться только первыми членами. При этом начинают появляться члены второго и более высоких порядков, связанные с поглощением или испусканием нескольких фононов:

$\omega = E_{fi}^0 \pm \Omega_{s_1}(\mathbf{k}_1) \pm \Omega_{s_2}(\mathbf{k}_2) \pm \dots$ . Возникающие особенности в спектре поглощения могут быть связаны с наложением плотностей состояний комбинирующихся фононов.

Вообще говоря, характеристическая функция (13.7) является произведением по всем модам. Поэтому ее Фурье-образ является многократной сверткой всех возможных форм линий, каждая из которых связана с одной фононной модой. Этот результат является общим для случая невырожденных электронных переходов. Например, общую форму линии при включении дополнительного взаимодействия можно получить сверткой формы линии при учете только этого взаимодействия с прежней формой линии. При выполнении этой свертки необходимо центрировать все линии относительно бесфононной линии.

Можно сделать еще одно замечание общего характера о спектре люминесценции дефекта. Эта люминесценция связана с переходами из возбужденного состояния в основное. Выше для описания начального состояния предполагалось лишь, что система фононов находится в тепловом равновесии. Время жизни возбужденного электронного состояния относительно испускания фотона обычно много больше характерного времени фононной релаксации, приводящей к установлению теплового равновесия в фононной подсистеме. Поэтому при описании люминесценции можно предполагать, что происходит испускание фотона при переходе из термически равновесного по фононам возбужденного состояния в основное. Выражение для формы линии испускания будет совпадать с выражением для формы линии поглощения с той разницей, что  $E_{fi}^0$  будет иметь другой знак. Отсюда можно сделать вывод, что в случае линейной электрон-решеточной связи форма линии поглощения является зеркальным отражением относительно бесфононной линии формы линии испускания

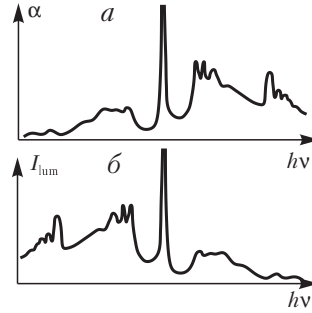


Рис. 33. Форма линии поглощения (*a*) и испускания (*б*) люминесценции в случае слабой электрон-фононной связи.

люминесценции возбужденного дефекта (рис. 33, б).

### 13.3 Сильная электрон-фононная связь

Характерные черты спектра поглощения в случае сильной электрон-фононной связи можно разобрать на простом примере взаимодействия с оптическими колебаниями (Пекар, 1950). При этом предполагается, что частота оптических фононов не зависит от волнового вектора:  $\Omega_{\text{opt}}(\mathbf{k}) = \Omega_0$ . При этом характеристическая функция взаимодействия с оптической модой (13.8) принимает вид

$$g(t) = \exp \left[ \frac{iE_{fi}^0 t}{\hbar} - S(1 - \cos \Omega_0 t) \operatorname{cth} \frac{\hbar \Omega_0}{2k_B T} + iS \sin \Omega_0 t \right].$$

Здесь  $S = \sum_{\mathbf{k}} S_{\text{opt},\mathbf{k}}$  — величина, которая может быть и не малой (однако каждая из  $S_{\text{opt},\mathbf{k}}$  мала, что позволяет использовать выражение (13.8)). Если температура мала,  $k_B T \ll \hbar \Omega_0$ , то выражение для  $g(t)$  приобретает вид

$$g(t) = \exp \left[ \frac{iE_{fi}^0 t}{\hbar} - S + S e^{i\Omega_0 t} \right] = \exp \left[ \frac{iE_{fi}^0 t}{\hbar} - S \right] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n e^{in\Omega_0 t}}{n!}.$$

Форма линии может быть легко получена Фурье-преобразованием:

$$G(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^n}{n!} \delta(\omega - E_{fi}^0/\hbar - n\Omega_0).$$

Как видно, спектр поглощения имеет вид большого числа распределенных по закону Пуассона дельта-функций. В действительности предположение о постоянстве частот  $\Omega_{\text{opt}}(\mathbf{k})$  не является строгим, поэтому дельта-функции размываются, и спектр становится непрерывным. Используя для  $n!$  в случае больших  $n$  формулу Стирлинга, можно получить оценку формы линии для  $k_B T \ll \hbar \Omega_0$ :

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi S \Omega_0}} \exp \left[ -\frac{(\omega - E_{fi}^0/\hbar - S\Omega_0)^2}{2S\Omega_0^2} \right], \quad (13.9)$$

т. е. гауссову линию поглощения шириной  $\sqrt{2S\Omega_0}$ , центр которой находится при энергии  $E_{fi}^0 + S\hbar\Omega_0$ . Форма линии при различных  $S$  при нулевой температуре показана на рис. 34.

Полученный результат легко может быть интерпретирован на языке конфигурационных координат. Все оптические моды вносят

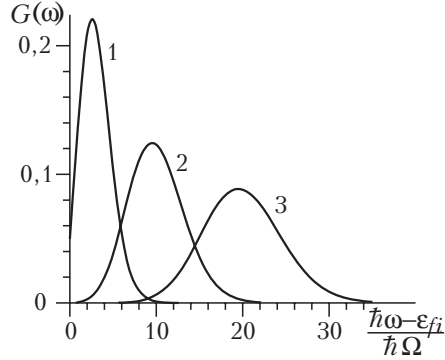


Рис. 34. Форма линии поглощения в случае сильной электрон-фононной связи: 1 —  $S=3$ ; 2 —  $S=10$ ; 3 —  $S=20$ . Энергия отсчитывается от энергии бес-фононного перехода.

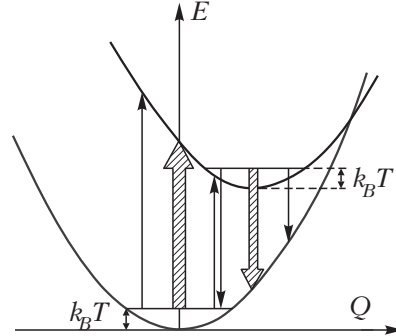


Рис. 35. Схема переходов между двумя уровнями при сильной электрон-фононной связи.

линейный вклад в гамильтониан (12.6). Обозначим через  $Q_1$  некоторую линейную комбинацию нормальных координат  $B^{-1} \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}}$

(предполагается, что в основном состоянии  $\bar{Q}_{\mathbf{k}}^i = 0$ ). Тогда в гамильтониан будет входить только  $BQ_1$ . Постоянная  $B$  выбирается из тех соображений, чтобы при введении координаты  $Q_1$  в гамильтониан коэффициент при  $Q_1^2$  был бы равен  $\Omega_0^2/2$  (т.е.  $B^2 = 2S\Omega_0^2$ ). Введенная таким образом мода называется модой взаимодействия и не является нормальной модой системы. При этом потенциальная энергия может быть изображена для двух состояний электронной системы в виде двух парабол (рис. 35). В основном состоянии при нулевой температуре координата  $Q_1$  распределена по Гауссу (вероятность нахождения системы в точке  $Q_1$  из-за нулевых колебаний равна  $\exp(-Q_1^2 \Omega_0^2 / 2\hbar\Omega_0)$ ). Из-за того, что оптический переход протекает за времена, существенно меньшие времен релаксации решетки, изменения координат, в частности  $Q_1$ , не происходит (принцип Франка — Кондона, Франк, 1925, Кондон, 1928). Тогда линия поглощения пропорциональна

$$G(\omega) \sim \int dQ_1 \exp(-Q_1^2 \Omega_0^2 / 2\hbar) \delta(\hbar\omega - E_{fi}^0 + Q_1 \sqrt{2S\Omega_0} - S\hbar\Omega_0) \sim \exp\left[-\frac{(\omega - E_{fi}^0 / \hbar - S\Omega_0)^2}{2S\Omega_0^2}\right].$$

Тем самым получен результат, выведенный ранее более строго.

Аналогичным образом можно рассмотреть и случай высоких температур. При этом начальное распределение по координате  $Q_1$  определяется уже не нулевыми колебаниями, а температурным распределением Больцмана:  $\exp(-Q_1^2 \Omega_0^2 / 2k_B T)$ . Вследствие этого распределение поглощения имеет тоже гауссов вид, но с заменой  $\hbar \Omega_0$  в дисперсии на  $2k_B T$ :

$$G(\omega) \sim \exp \left[ -\frac{\hbar(\omega - E_{fi}^0/\hbar - S\Omega_0)^2}{4S\Omega_0 k_B T} \right], \quad k_B T \gg \hbar \Omega_0. \quad (13.10)$$

В случае промежуточных температур, когда термические флуктуации сравнимы с квантовыми нулевыми колебаниями,  $\hbar \Omega_0$  заменяется на  $\hbar \Omega_0 \operatorname{cth}(\hbar \Omega_0 / 2k_B T)$ :

$$G(\omega) \sim \exp \left[ -\frac{(\omega - E_{fi}^0/\hbar - S\Omega_0)^2}{2S\Omega_0^2 \operatorname{cth}(\hbar \Omega_0 / 2k_B T)} \right]. \quad (13.11)$$

Аналогичное рассмотрение можно провести и для испускания люминесценции. При этом в обоих предельных случаях получаются аналогичные (13.9) – (13.11) выражения, однако максимум сдвинут в точку  $E_{fi}^0/\hbar - S\Omega_0$ . Тем самым линии поглощения и свечения оказываются зеркально-симметричными относительно энергии бесфононного перехода  $E_{fi}^0/\hbar$ , а сдвиг между энергиями линий поглощения и излучения в случае сильной электрон-решеточной связи составляет  $2S\Omega_0$  – удвоенный стоксов сдвиг для каждой из линий.

Данное рассмотрение взаимодействия электронных состояний с фононами для случая сильной связи справедливо не только для описания взаимодействия с оптическими фононами, но также и для случая взаимодействия с локальными колебаниями около дефекта. В этом случае  $Q_1$  приобретает более очевидный физический смысл конфигурационной координаты, описывающей смещение либо самого дефектного атома, либо ближайших к дефекту ионов.

Диаграмма конфигурационных координат оказывается чрезвычайно полезной при анализе сложных случаев с переходами между состояниями, хотя бы одно из которых вырождено. При этом, поскольку смещение из положения равновесия дефектного иона и/или окружающих ионов снимает вырождение, строгое решение задачи о форме линии становится громоздким, и удобно провести качественный анализ. Например, рассмотрим случай переходов из невырожденного основного состояния  $A$  в двукратно вырожденное возбужденное состояние  $E$ , взаимодействующее с двукратно вырожденной локальной фононной модой. Взаимодействие  $E$ -состояния с  $E$ -модой

приводит к расщеплению этого уровня на два уровня, энергия которых зависит только от комбинации  $\rho = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2}$  фоновых конфигурационных координат  $Q_1$  и  $Q_2$   $E$ -моды (рис. 36). В этих обозначениях распределение по  $\rho$  в начальном состоянии пропорционально

$$\rho \exp \left[ -\frac{\rho^2 \Omega_0^2}{2\hbar \Omega_0 \operatorname{cth}(\hbar \Omega_0 / 2k_B T)} \right],$$

и его максимум сдвинут из точки  $\rho = 0$ . Легко видеть, что в этом случае линия поглощения будет иметь двугорбый характер из-за переходов на два уровня возбужденного расщепленного  $E$ -состояния. Можно отметить, что в случае, показанном на рис. 36, линия с меньшей энергией имеет большую ширину, чем линия с большей энергией (поскольку наклоны конфигурационных кривых начального состояния и верхнего подуровня  $E$ -состояния ближе друг к другу).

Теорема о зеркальности линий поглощения и люминесценции больше не выполняется для вырожденных состояний. Действительно, в возбужденном электронном состоянии система перейдет в состояние метастабильного равновесия по фоновой подсистеме вблизи минимума нижней из двух кривых. Тем самым линия люминесценции будет одногорбой и будет соответствовать переходам только с одного из возбужденных уровней.

#### 13.4 Безызлучательные переходы

Кроме переходов из одного электронного состояния в другое путем поглощения или испускания фотона, в системе «дефект + фононы» возможны переходы без участия фотонов. В частности, таковыми являются безызлучательные переходы из возбужденного электронного состояния в основное.

Если бы адиабатическое приближение являлось точным, такие переходы были бы запрещены. Напомним, что для обоснования адиабатического приближения в (12.4) были опущены члены в фигурных скобках {...}. Если предполагается, что электронная функция

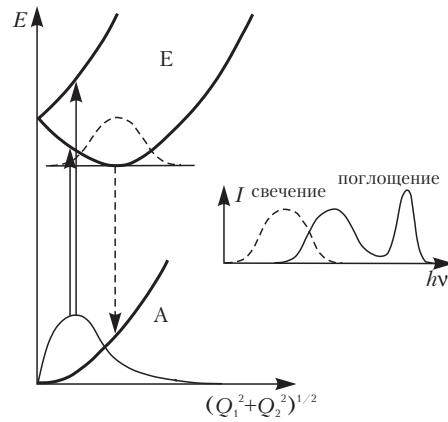


Рис. 36. Схема переходов в случае возникновения эффекта Яна-Теллера.

$\psi(\mathbf{r}; \mathcal{R})$  все-таки зависит от координат ионной подсистемы, эти члены приводят к связыванию различных состояний электронной подсистемы.

При рассмотрении уровней энергии в системе «дефект + решетка» (рис. 26) можно ввести две величины, полезные для последующего изложения: энергию бесфононного перехода  $E_{fi}^0$  и энергию активации  $E_{fi}^A$ , равную расстоянию по шкале энергии между точкой пересечения конфигурационных кривых и минимумом возбужденного состояния. Если предполагать применимость гармонического приближения для всех  $Q$ , то

$$E_{fi}^A = (E_{fi}^0 - \Delta E)^2 / 4\Delta E, \quad (13.12)$$

где  $\Delta E = \hbar\Omega_S$ .

В приближении слабой связи из (13.12) следует, что  $E_{fi}^A$  очень большое и попадает в область, где применимость гармонического приближения заведомо нарушается. В этом случае вероятность безызлучательных переходов из возбужденного состояния в основное состояние оказывается порядка (Brailsford, Chang, 1970)

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{E_{fi}^0}{\hbar\Omega_M} \left[ \ln \frac{E_{fi}^0}{\hbar\Omega_M(\bar{n}_M + 1)} - 1 \right] \right\}, \quad (13.13)$$

где  $\Omega_M$  — максимальная частота фонона, для которого фактор Хуанга-Риса  $S_M$  отличен от нуля,  $\bar{n}_M$  — соответствующее число заполнения этой фононной моды. Из (13.13) видно, что вероятность безызлучательных переходов в этом приближении быстро падает с ростом энергии безызлучательного перехода  $E_{fi}^0$ . Аналогичная зависимость была получена Freed, 1970. В работе Riseberg, 1968 было показано для редкоземельных ионов в ионном кристалле эта вероятность существенна (по сравнению с вероятностью излучательных переходов) только для  $E_{fi}^0/\hbar\Omega_M \leq 6$ . Типичные значения выражения в квадратных скобках в (13.13) больше или порядка двойки.

В противоположном пределе сильной связи электронов с фононами стоксов сдвиг  $\Delta E$  уже не является малым, и в соответствии с формулой (13.12) точка пересечения двух конфигурационных кривых приближается к минимуму верхней конфигурационной кривой. В этом пределе вероятность безызлучательного перехода может быть записана (Freed, 1970, Huang and Rhys, 1950) как



$$\omega \sim \exp\left(-\frac{E_{fi}^A}{\frac{\hbar\bar{\omega}}{2} \operatorname{cth}\frac{\hbar\bar{\omega}}{2k_B T}}\right).$$

В пределе высоких температур это дает

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{E_{fi}^A}{k_B T}\right),$$

а для низких -

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{E_{fi}^A}{\hbar\bar{\omega}}\right).$$

Здесь  $\bar{\omega}$  означает некоторую среднюю частоту фононов, на которой происходит взаимодействие. Этот результат типичен для активационных процессов с энергией активации  $E_{fi}^A$ , и связан с тем, что матричный элемент оператора неадиабатичности максимален в точке пересечения конфигурационных кривых. При низких температурах возможно туннелирование системы с одной конфигурационной кривой на другую.

## §14 Поляроны

### 14.1 Поляроны большого радиуса. Деформационное электрон-фононное взаимодействие

Для исследования взаимодействия зонных электронов с фононам необходимо оценить коэффициенты  $B_{\mathbf{k}s}$  в гамильтониане (12.6). Как будет видно из дальнейшего, наибольшую роль при взаимодействии с зонными состояниями играют длинноволновые фононы. Такого рода состояния удобно изучать, пользуясь так называемым континуальным приближением, когда кристалл рассматривается как непрерывная среда. При этом акустические и оптические фононы описываются по-разному.

Как выше указывалось, акустические фононы приводят к изменению объема элементарной ячейки. Относительное изменение объема составляет  $1 + \text{div } \mathbf{u}(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  — смещение точки  $\mathbf{r}$  кристалла при акустической деформации (см. (12.5)). Изменение объема эквивалентно изменению постоянной решетки кристалла. Как видно из рис. 10, изменение расстояния между атомами приводит к сдвигу энергетических уровней. В простейшем приближении закон дисперсии для электронов в зоне  $s$  сдвигается на некоторую величину:

$$E_s(\mathbf{k}, \mathbf{u}(\mathbf{r})) = E_s(\mathbf{k}) - \sigma_s \text{div } \mathbf{u}(\mathbf{r}) . \quad (14.1)$$

Последнее слагаемое в этой формуле называют деформационным потенциалом Бардина и Шокли (1949). Точные вычисления  $\sigma_s$  достаточно сложны. Оценка для  $\sigma_s$  дает значения порядка нескольких электрон-вольт (в металлах  $\sigma_s$  порядка энергии Ферми  $E_F$ ). Коэффициент  $\sigma_s$  предполагается независимым от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Это справедливо для электронов низких энергий.

Выражение (14.1) справедливо лишь для изотропных кубических кристаллов. В более сложных системах помимо  $\mathbf{u}$  необходимо учитывать другие комбинации производных со своими значениями постоянных коэффициентов. Формула (12.4) позволяет выразить значения деформационного потенциала через нормальные координаты фононов или через операторы рождения и уничтожения акустических фононов с помощью уравнений (12.5) и (12.7) (см. Давыдов, 1976):

$$-\sigma_s \operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} F_{\text{ac}}^s(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}LA} - b_{-\mathbf{q}LA}^+) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} .$$

Здесь суммирование проводится по волновым векторам  $\mathbf{q}$  продольных акустических фононов. В кубических кристаллах поперечные фононы не должны учитываться в деформационном потенциале, поскольку поперечные фононы в изотропном кристалле не приводят к изменениям объема. Эти типы акустических фононов должны учитываться только в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах (см. ниже, раздел 18.3). Коэффициент  $F_{\text{ac}}^s$  определяется выражением

$$F_{\text{ac}}^s(\mathbf{q}) = -i\sigma_s \sqrt{\frac{\hbar|\mathbf{q}|}{2Mc_{LA}}} , \quad (14.2)$$

где  $M$  — суммарная масса атомов в элементарной ячейке,  $c_{LA}$  — скорость звука в кристалле, связанная с частотой акустических фононов соотношением  $\Omega_{LA}(\mathbf{q}) = c_{LA}|\mathbf{q}|$ .

После перехода к электронным операторам рождения и уничтожения оператор электрон-фононного взаимодействия записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{s}\mathbf{k}\mathbf{q}} F_{\text{ac}}^s(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{s}}^+ a_{\mathbf{k}\mathbf{s}} (b_{\mathbf{q}LA} - b_{-\mathbf{q}LA}^+) . \quad (14.3)$$

Каждое слагаемое в этой сумме соответствует рассеянию электрона с импульсом  $\hbar\mathbf{k}$  в состояние с импульсом  $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ , сопровождающееся поглощением фонона с импульсом  $\hbar\mathbf{q}$  или испусканием фонона с импульсом  $-\hbar\mathbf{q}$ . Переходами электрона между различными ветвями электронного спектра мы здесь пренебрегаем.

Для того чтобы оценить влияние фононов на электронный спектр, можно вычислить при нулевой температуре энергию электронного состояния во втором порядке теории возмущений:

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{q}} \frac{\left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle \right|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k})} . \quad (14.4)$$

Матричный элемент гамильтониана взаимодействия между состояниями без фононов с волновым вектором  $\mathbf{q} | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle$  и состоянием с одним фононом этой моды  $| \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} \rangle$  может быть вычислен с помощью (14.3):

$$\left\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} \left| \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} \right| \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \right\rangle^2 = \sigma_s^2 \frac{\hbar |\mathbf{q}|}{2MNc_{LA}} .$$

Знаменатель (14.4) можно разложить в ряд по  $\mathbf{k}$ . После подстановки  $E^{(0)}$  в приближении эффективной массы  $m_s^*$  знаменатель (14.4) может быть представлен в виде

$$\hbar^2 [\mathbf{q}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) - 2\mathbf{k}\mathbf{q}] / 2m_s^* , \quad (14.5)$$

где  $\mathbf{Q} = 2m_s^* c_{LA} \mathbf{q} / \hbar |\mathbf{q}|$ . Переходя от суммирования по  $\mathbf{q}$  к интегрированию, несложно получить закон дисперсии электрона при малых  $\mathbf{k}$ :

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = \left( \frac{\hbar^2}{2m_s^*} - B \right) k^2 - A , \quad (14.6)$$

$$\text{где } A = \zeta \left[ \frac{x^2}{2} - x + \ln(1+x) \right] , \quad B = \frac{2\zeta}{3} \left[ \frac{2x+1}{2(x+1)^2} - \frac{1}{2} + \ln(1+x) \right] ,$$

$x = \pi/aQ$  ,  $\zeta = (\sigma_s m_s^* / \pi \hbar)^2 vQ/M$  ,  $v$  — объем элементарной ячейки кристалла,  $a$  — постоянная решетки. Учитывая, что  $A$  и  $B$  — положительные константы, можно заключить, что взаимодействие с фононами приводит к понижению дна зоны проводимости, увеличению эффективной массы электрона за счет вовлечения ионной подсистемы в движение электрона. В этих же приближениях можно оценить среднее число фононов, окружающих электрон:

$$\langle n_{\mathbf{q}} \rangle = \zeta [\ln(1+x) - x/(1+x)] / \hbar Q c_{LA} .$$

В случае слабой связи, когда только и можно пользоваться теорией возмущения,  $\langle n_{\mathbf{q}} \rangle$  оказывается меньше единицы. Такое электронное состояние, окруженное «облаком» виртуальных фононов, называется полярном. Это название используется для состояний, являющихся результатом взаимодействия с любым типом фононов, независимо от наличия или отсутствия вызванной фононами поляризации решетки.

Радиус такого полярона можно оценить из соотношения неопределенности для волнового вектора виртуальных фононов, значение которого по модулю порядка  $Q$ . Тем самым решетка возмущается электроном на расстояниях порядка  $2\pi/Q$ , что в рассматриваемом случае много больше постоянной решетки  $a$ . В связи с этим такие полярны называются поляронами большого радиуса.

Уравнение (14.6) справедливо только для  $|\mathbf{k}| < Q/2$ . Для больших  $\mathbf{k}$  знаменатель (14.5) обращается в нуль при некоторых значениях  $\mathbf{q}$ .

При этом становится возможным процесс реального испускания фотона электроном. Условие  $|\mathbf{k}| < Q/2$  эквивалентно условию черенковского излучения фотона электроном в среде. Скорость электрона  $\hbar|\mathbf{k}|/m_s^*$  для порогового значения  $|\mathbf{k}| = Q/2$  равна скорости звука в среде  $c_{LA}$ , поэтому только электроны с большей скоростью могут испускать звуковые волны – фононы. Вводя в знаменатель формулы (14.4) согласно адиабатическому приближению теории возмущений бесконечно малую мнимую часть, получим, что энергия  $E^{(2)}(\mathbf{k})$  также становится комплексной:

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k}) + \Delta(\mathbf{k}) + i\Gamma(\mathbf{k}),$$

где  $\Delta(\mathbf{k})$  определяет сдвиг электронного уровня за счет взаимодействия с фононами, а  $\Gamma(\mathbf{k})$  – его ширину:

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &= -V \cdot \text{p.} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle \right|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k})}, \\ \Gamma(\mathbf{k}) &= \pi \sum_{\mathbf{q}} \left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle \right|^2 \times \\ &\quad \times \delta(E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (14.7)$$

Таким образом, электронные состояния являются стационарными лишь для нулевой температуры и малых волновых векторов  $|\mathbf{k}| < Q/2$ , а для больших волновых векторов, и тем самым, больших энергий, становятся нестационарными. Типичные времена жизни таких состояний порядка  $\hbar/2\Gamma \approx 10^{-13} \div 10^{-12}$  с.

Для конечных температур необходимо учесть равновесное распределение фононов и включить не только процессы испускания фононов, но и их поглощения:

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &= -\sum_{\pm} \left\langle \left\langle V \cdot \text{p.} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\left| \langle \mathbf{k} \mp \mathbf{q}; n_{\mathbf{q}} \pm 1 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} | \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} \rangle \right|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k} \mp \mathbf{q}) \pm \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k})} \right\rangle \right\rangle_T, \\ \Gamma(\mathbf{k}) &= \pi \sum_{\pm} \left\langle \left\langle \sum_{\mathbf{q}} \left| \langle \mathbf{k} \mp \mathbf{q}; n_{\mathbf{q}} \pm 1 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} | \mathbf{k}; n_{\mathbf{q}} \rangle \right|^2 \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \delta(E^{(0)}(\mathbf{k} \mp \mathbf{q}) \pm \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k})) \right\rangle \right\rangle_T. \end{aligned}$$

Мы здесь опять использовали обозначение  $\langle \langle \dots \rangle \rangle_T$  для усреднения по числам заполнения фононов  $\{n_{\mathbf{q}}\}$ . После выполнения этого

усреднения ширина поляронного состояния оказывается равной

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi \sigma^2 \hbar |\mathbf{q}|}{2MNc_{LA}} \left[ \frac{\delta(E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k}))}{1 - \exp(-\hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q})/k_B T)} + \frac{\delta(E^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{k}))}{\exp(\hbar\Omega_{LA}(\mathbf{q})/k_B T) - 1} \right] \quad (14.8)$$

При  $T > 0$  это выражение отлично от нуля при всех  $\mathbf{k}$ , т.е. электронные состояния перестают быть стационарными за счет поглощения и испускания фононов. Вторым членом в (14.8) уменьшается с падением температуры, и для нулевых температур (14.8) переходит в (14.7).

#### 14.2 Полярны большого радиуса. Поляризацiонное взаимодействие

В ионных кристаллах большую роль играют оптические фононы, которые не приводят к изменению объема, но связаны с возникновением поляризации кристалла. В полную поляризацию кристалла вносят вклад как ионы, так и электроны. С оптическими колебаниями связана только ионная составляющая поляризации. Для того, чтобы выделить вклад ионной подсистемы, заметим, что на низких частотах (в статическом случае  $\omega \ll \Omega_{LO}$ ) в поляризацию вносят вклад как ионная, так и электронная подсистемы; если же частоты выбрать в области прозрачности кристалла ( $\Omega_{LO} \ll \omega \ll E_g/\hbar$ ), то лишь вклад электронной подсистемы остается неизменным. Вклад ионной подсистемы в последнем диапазоне частот быстро уменьшается (как  $\Omega_{LO}^2/\omega^2$ ), поскольку ионы не успевают следить за изменяющимся значением электрического поля. Таким образом, интересующая нас ионная часть поляризации равна

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left[ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \mathbf{D}(\mathbf{r}) - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \mathbf{D}(\mathbf{r}) \right] = \frac{\mathbf{D}(\mathbf{r})}{4\pi\epsilon^*},$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — соответственно статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, а

$$\epsilon^* = \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{-1} \quad (14.9)$$

— эффективная диэлектрическая проницаемость. Инерционная часть поляризации создает в кристалле электрическое поле, потенциал которого равен

$$4\pi \int \frac{\operatorname{div} \mathbf{P}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' . \quad (14.10)$$

В представлении вторичного квантования гамильтониан взаимодействия имеет вид (14.3) с заменой  $F_{\text{ac}}^s$  на

$$F_{\text{opt}}^s(\mathbf{q}) = -\frac{1}{|\mathbf{q}|} \sqrt{\frac{2\pi e^2 \hbar \Omega_{LO}}{v \epsilon^*}} . \quad (14.11)$$

Этот гамильтониан взаимодействия был впервые введен Фрелихом (1954, 1962).

Для характеристики силы электрон-фононной связи удобно ввести безразмерный параметр

$$\alpha = \frac{e^2}{\epsilon^*} \sqrt{\frac{m_s^*}{2\hbar^3 \Omega_{LO}}} .$$

Для большинства ионных кристаллов его значение изменяется в пределах от 1 до 10. Так же как и в случае взаимодействия с акустическими фононами, можно по формуле (14.4) оценить влияние фононов на сдвиг края зоны проводимости и изменения эффективной массы электрона. При  $\alpha < 1$  справедлива теория возмущений, и можно получить

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s^*} \left(1 - \frac{\alpha}{6}\right) - \alpha \hbar \Omega_{LO} .$$

Среднее число виртуальных фононов, входящих в образование «одетого» электрона, оказывается равным  $\alpha/2$ . Аналогичные результаты были получены более сложным образом для промежуточной области  $\alpha < 6$  без использования теории возмущений. Фейнман (1955, 1972), используя метод интегрирования по траекториям, получил следующее выражение для энергии:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s^* (1 + \alpha/6)} - \alpha \hbar \Omega_{LO} .$$

Необходимо отметить, что теория поляронов оказалась хорошей моделью для проверки и развития теории взаимодействия частицы с квантованными полями. Поэтому в развитии этой теории участвовали многие крупные физики.

Как уже обсуждалось в разделе 14.1, поляронные состояния с низкой энергией стабильны при нулевой температуре. Однако порог нестационарных состояний отличается от случая акустических

фононов из-за независимости (в нулевом приближении)  $\Omega_{LO}$  от  $\mathbf{q}$ . Именно, электрон может испустить реальный фонон, если его энергия превышает энергию продольного оптического фонона  $\hbar\Omega_{LO}$ . Ширина поляронного состояния равна

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi}{N} |F_{\text{opt}}^s(\mathbf{q})|^2 \left[ \frac{\delta(E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\Omega_{LO} - E^{(0)}(\mathbf{k}))}{1 - \exp(-\hbar\Omega_{LO}/k_B T)} + \frac{\delta(E^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\Omega_{LO} - E^{(0)}(\mathbf{k}))}{\exp(\hbar\Omega_{LO}/k_B T) - 1} \right] \quad (14.12)$$

Процессы испускания и поглощения фононов подробно рассматриваются в параграфе 18.

Пороговая энергия для испускания оптических фононов оказывается заметной ( $\hbar\Omega_{LO} \sim 10 \div 40$  мэВ), в то время как пороговая энергия для испускания акустических фононов крайне мала (порядка  $m_{\text{ac}}^* c_{\text{ac}}^2 / 2 \sim 10^{-5} \div 10^{-4}$  эВ).

### 14.3 Континуальное приближение

Описание электрон-фононного взаимодействия, проведенное в предыдущем разделе, основывалось на предположении об относительно слабом электрон-фононном взаимодействии. В настоящем разделе будет рассмотрен случай сильного взаимодействия. Такой случай не реализуется в большинстве кристаллов, но с качественной точки зрения очень важно.

Предположение, что взаимодействие между электроном и поляризацией решетки может привести к образованию потенциальной ямы и захвату электрона в эту яму, было впервые высказано Ландау (1933) и реализовано в деталях Пекаром (1951). Пекар использовал для описания электрон-решеточного взаимодействия континуальное приближение, когда деформация и поляризация рассматриваются как непрерывные плавные функции, изменяющиеся на расстояниях, больших постоянной решетки. Отдельные фононы в таком подходе не рассматриваются. Такое приближение справедливо для сильной электрон-фононной связи ( $\alpha \gg 1$ ).

Энергия электрона в кристалле может быть записана в виде функционала от волновой функции электрона  $\psi(\mathbf{r})$  и ионной поляризации  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ :

$$E\{\psi, \mathbf{P}\} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} \right) \psi(\mathbf{r}) d^3 r + 2\pi\epsilon^* \int \mathbf{P}^2(\mathbf{r}) d^3 r - \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{D}(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (14.13)$$



где второе слагаемое — потенциальная энергия ионной поляризации кристалла:

$$U = \frac{1}{2} \int \mathbf{D}_1(\mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) d^3 r = 2\pi\epsilon^* \int \mathbf{P}^2(\mathbf{r}) d^3 r ,$$

$\mathbf{D}_1$  — вектор индукции, связанный с поляризацией  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{D}_1 = 4\pi\epsilon^* \mathbf{P}$ ),

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = e \int |\psi(\mathbf{r}')|^2 \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} d^3 r' \quad (14.14)$$

— вектор индукции, создаваемый зарядом электрона с распределением  $|\psi|^2$ . Третье слагаемое в (14.13) определяет энергию взаимодействия электрона с решеткой. В таком подходе учитывается кинетическая энергия электрона (первое слагаемое в (14.13)), однако в соответствии с адиабатическим приближением кинетическая энергия решетки опускается.

Для нахождения  $\psi$  и  $\mathbf{P}$  необходимо минимизировать функционал (14.13) при условии нормировки волновой функции  $\psi(\mathbf{r})$ . В первую очередь минимизируем  $E\{\psi, \mathbf{P}\}$  по отношению к вариациям  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ . Это может быть сделано путем решения уравнения на функциональную производную  $\delta E\{\psi, \mathbf{P}\}/\delta \mathbf{P} = 0$ . Решение этого уравнения дает связь  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  с индукцией (14.14), создаваемой электроном:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}(\mathbf{r})/4\pi\epsilon^* . \quad (14.15)$$

Подставляя это решение в  $E\{\psi, \mathbf{P}\}$ , находим функционал, зависящий уже только от волновой функции электрона  $\psi$ :

$$E\{\psi\} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \int |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 d^3 r - \frac{1}{8\pi\epsilon^*} \int \mathbf{D}^2(\mathbf{r}) d^3 r ,$$

где  $\mathbf{D}$  определено в (14.14).

Пекар (1951) нашел минимум этого функционала с помощью пробной функции, зависящей от параметра  $r_0$ :

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1 + r/r_0}{\sqrt{7\pi r_0^3}} \exp(-r/r_0) , \quad (14.16)$$

которая является сферически симметричной, нормированной и достаточно гладкой в точке  $\mathbf{r} = 0$  (в этой точке имеет нулевую производную). Минимизация функции  $E(r_0) = E\{\psi_0(\mathbf{r})\}$  относительно  $r_0$  дает значение  $r_0 = 2\hbar^2\epsilon^*/m^*e^2$ . Условием применимости континуального приближения является  $r_0 \gg a$ , где  $a$  — постоянная решетки.

Значение энергии полярона для пробной функции (14.16) оказывается равным  $E_0 = -0,054 m^* e^2 / \hbar^2 \epsilon^*$ . Эта энергия определяет энергию термической диссоциации полярона с разрушением поляризационной потенциальной ямы. Энергия оптической диссоциации полярона  $E_1$  больше  $E_0$  в соответствии с принципом Франка-Кондона. Оптический переход происходит без разрушения потенциальной ямы. Это означает, что необходимо вычислить потенциальную яму (14.10), созданную поляризацией решетки (14.15), вызванной волновой функцией (14.16), и найти в такой потенциальной яме энергию основного состояния. Численный расчет дает величину  $E_1 = -0,163 m^* e^2 / \hbar^2 \epsilon^*$ , что в три раза больше  $E_0$ . Поскольку при оптическом переходе яма сразу не разрушается, то абсолютное значение  $E_1$  равно энергии фотоионизации полярона.

Взаимодействие электрона с оптическими колебаниями в ионных кристаллах приводит к возникновению полярона большого радиуса. Но в ряде кристаллов наблюдаются полярны малого радиуса. Образование таких возбуждений также может быть рассмотрено в континуальном приближении. Акустические деформационные фононы играют в этом процессе важную роль (Toyozawa, 1961, 1974).

Деформационный потенциал может быть выражен через относительное изменение объема элементарной ячейки  $\rho(\mathbf{r}) = \text{div } \mathbf{u}(\mathbf{r})$  в виде  $-\sigma\rho(\mathbf{r})$  (14.1). Плотность энергии деформации равна  $\beta\rho^2/2$ , где  $\beta$  — упругая постоянная кристалла. Таким образом энергия поляронного состояния является функционалом  $E\{\psi, \mathbf{P}, \rho\}$ , который отличается от (14.13) наличием двух дополнительных членов

$$-\sigma \int |\psi|^2 \rho(\mathbf{r}) d^3r + \frac{\beta}{2} \int \rho^2(\mathbf{r}) d^3r .$$

Минимизация функционала  $E\{\psi, \mathbf{P}, \rho\}$  по  $\mathbf{P}$  дает тот же результат (14.15), что и раньше, минимизация по  $\rho$  дает  $\rho(\mathbf{r}) = \sigma|\psi|^2/\beta$ . Подстановка этих значений в  $E\{\psi, \mathbf{P}, \rho\}$  дает зависящий только от  $\psi(\mathbf{r})$  функционал. Обсудим некоторые общие свойства этого функционала. Пробная функция может быть выбрана в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = (\mu/a)^{3/2} f(\mu r/a) , \quad (14.17)$$

зависящем от вариационного параметра  $\mu$ . Функция  $f(x)$  предполагается нормированной:  $4\pi \int_0^\infty x^2 f^2(x) dx = 1$ . Если среднее значение  $x$  для функции распределения  $f^2(x)$  порядка единицы, то среднее значение  $r$  для распределения  $|\psi|^2$  порядка  $a/\mu$ . Поскольку для применимости

континуального приближения  $a/\mu$  должно быть больше  $a$ , то  $\mu$  должно быть меньше единицы.

Подстановка (14.17) в функционал  $E\{\psi\}$  и вынесение степеней  $\mu$  за знаки интегралов дает

$$E(\mu) = B(\mu^2 - g_d \mu^3 - g_p \mu), \quad (14.18)$$

где  $B$ ,  $g_d$  и  $g_p$  — константы, определяемые конкретным видом  $f(x)$ . Если выбрать  $f(x) = 2^{3/4} \exp(-\pi x^2)$ , то эти константы равны

$$B = \frac{3\pi\hbar^2}{2m^* a^2}, \quad g_d = \frac{\sigma m^*}{3\pi\beta\hbar^2}, \quad g_p = \frac{2e^2 m^* a}{3\pi\epsilon^* \hbar^2}.$$

Видно, что  $B$  связано с кинетической энергией электрона,  $g_d$  определяется деформационным взаимодействием с акустическими фононами, а  $g_p$  — поляризационным взаимодействием с оптическими фононами. Значения  $g_d$  и  $g_p$  определяют тип кривой  $E(\mu)$ . Экстремумы кривой  $E(\mu)$  определяются уравнением

$$2\mu - 3g_d \mu^2 - g_p = 0, \quad (14.19)$$

решение которого имеет вид

$$\mu_{1,2} = [1 \pm \sqrt{1 - 3g_p g_d}] / 3g_d.$$

Полезно построить не только кривые  $E(\mu)$  (рис. 37, а), но также и фазовую диаграмму в координатах силы электрон-фононной связи для деформационного и поляризационного взаимодействий (рис. 37, б). Значение  $\mu_1$  ( $\mu_1 < \mu_2$ ) соответствует локальному минимуму кривой  $E(\mu)$ , а значение  $\mu_2$  — локальному максимуму. В случае  $g_d \neq 0$  энергия  $E(\mu)$  с ростом  $\mu$  стремится к  $-\infty$ . Нас интересует только область применимости континуального приближения ( $0 \leq \mu \leq 1$ ). В случае  $\mu_1 < 1 < \mu_2$  (можно показать, что он реализуется при  $g_p + 3g_d < 2$ ) у функционала  $E(\mu)$  имеется только один минимум, соответствующий состоянию с относительно большим радиусом (так называемый свободный полярон, обозначаемый буквой  $F$ ).

Если уравнение (14.19) не имеет решений

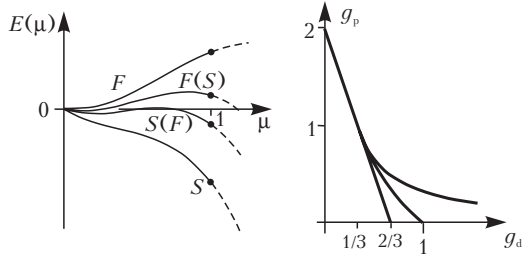


Рис. 37. Зависимость энергии  $E(\mu)$  от вариационного параметра  $\mu$  (левая панель) и фазовая диаграмма существования различных состояний полярона (правая панель).

( $3g_d g_p > 1$ ) или  $\mu_1 > 1$  ( $3g_d < 1$ ,  $g_p + 3g_d > 2$ ) энергия  $E(\mu)$  уменьшается с ростом  $\mu$  до тех пор, пока не станет нарушаться условие применимости континуального приближения ( $\mu < 1$ ). Тем самым для этого случая нет вариационного решения задачи о минимизации функционала  $E(\mu)$  в области  $\mu < 1$ , и для нахождения состояния автолокализованного полярона требуется микроскопический подход. Такое состояние обозначается буквой  $S$ . Континуальное приближение дает только тот результат, что нет решений с большим радиусом, и что стабильное состояние полярона имеет малый радиус. Энергия такого полярона может быть грубо оценена с использованием формулы (14.18) при  $\mu = 1$ .

В той части фазовой диаграммы, которая соответствует случаю  $3g_d g_p < 1$ ,  $3g_d > 1$ ,  $g_p + 3g_d > 2$ , одновременно могут сосуществовать оба типа решений. В зависимости от их относительных энергий могут реализовываться два случая: стабильное свободное решение и метастабильное автолокализованное (обозначаемое как  $F(S)$ ), или наоборот ( $S(F)$ ). Для случая  $S(F)$  активационный барьер между двумя состояниями может быть оценен как

$$E^A = 4B(1 - 3g_p g_d)^{3/2} / 27g_d^2.$$

В противоположном случае  $F(S)$  активационный барьер не может быть оценен достаточно корректно, поскольку континуальное приближение уже плохо применимо для  $\mu = 1$ .

Подобный анализ был проведен Тоязавой (1980, 1983) для более сложного случая автолокализации полярона в присутствии дефекта.

Автолокализация играет значительную роль при исследовании взаимодействия света с твердыми телами. При предыдущем рассмотрении обсуждалась автолокализация заряда без уточнения, электрон это или дырка. Чаще всего наблюдается автолокализация дырки, которая хорошо изучена в ионных кристаллах. Подробное описание структуры такой дырки представлено ниже.

В твердых телах могут наблюдаться более сложные случаи образования автолокализованных состояний. Автолокализованный экситон (self-trapped exciton, STE) является примером такого возбуждения. Число параметров при этом много больше, чем в случае отдельной частицы, поэтому поведение электронно-дырочной пары более сложное и разнообразное. В случае двух частиц с противоположным знаком заряда роль поляризационного взаимодействия эффективно ослабевает из-за дальнедействующего характера этого взаимодействия (поля электрона и дырки частично компенсируют друг друга). Поэтому можно рассматривать только короткодействующее деформационное взаимодействие частиц с решеткой. Основное влияние поляризации решетки имеет на изменение кулоновского взаимодействия (что выражается во введении постоянных  $\epsilon_0$  или  $\epsilon_\infty$ , как это

обсуждалось в разделе 6.4).

Здесь мы представим только пример фазовой диаграммы для отношения масс  $m_e^*/m_h^* = 0,25$  и для случая пренебрежения поляризационным взаимодействием (Суми, 1977). Фазовая диаграмма на рис. 38 показывает зависимость состояний от деформационных потенциалов  $g_d^e$  и  $g_d^h$ , отображаемых по осям абсцисс и ординат, соответственно. Предполагается, что  $g_d^{e,h}$  могут принимать любой знак, и диаграмма имеет центр инверсии.

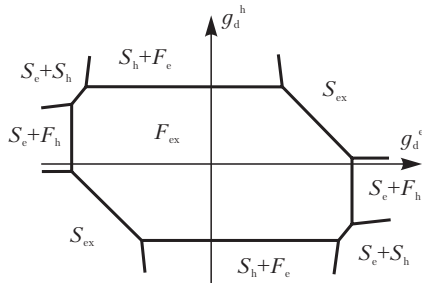


Рис. 38. Фазовая диаграмма для экситона на плоскости деформационных потенциалов  $g_d^e$  и  $g_d^h$  (Суми, 1977)

малые  $g_d^h$ ) конфигурация меняется на обратную ( $S_e:F_h$ ).

Наиболее интересным случаем представляется случай относительно больших сил связи. Если  $g_d^e$  и  $g_d^h$  имеют одинаковый знак, возможно создание экситона малого радиуса ( $S_{ex}$ ). Такой экситон может автолокализовываться даже в случаях, когда ни электрон, ни дырка не могут сделать этого по отдельности за счет конструктивного совмещения деформационного взаимодействия в том случае, если обе частицы сжимают (для положительных  $g_d^{e,h}$ ) или растягивают (для отрицательных  $g_d^{e,h}$ ) решетку. В том случае, если знаки этих постоянных противоположны, их совместное взаимодействие деструктивно, и в принципе может образовываться состояние из автолокализованного электрона и автолокализованной дырки, разделенных некоторым расстоянием ( $S_e:S_h$ ).

Автолокализованные экситоны  $S_{ex}$  могут сосуществовать совместно со свободными  $F_{ex}$ . Эти два состояния разделены энергетическим барьером, как это описывалось для дырок (рис. 39). Наличие этого барьера обсуждалось Рашбой (1957, 1976), Тоязавой (1961) и

Для малых  $|g_d^e|$  и  $|g_d^h|$  стабильным является состояние свободного экситона  $F_{ex}$ , представляющего собой экситон Ванье-Мотта. С увеличением, скажем, силы взаимодействия  $g_d^h$ , происходит автолокализация дырки ( $S_h$ ). Электрон в этом случае связывается на этой дырке за счет кулоновского взаимодействия, аналогично случаю дефектного состояния большого радиуса. Такая конфигурация обозначается как  $S_h:F_e$ . В противоположном случае (большие  $g_d^e$  и относительно

Моттом и Стоунхемом (1977).

При предыдущем рассмотрении использовались параболические законы дисперсии для электронов и дырок с эффективными массами  $m_e^*$  и  $m_h^*$ . Для реальных кристаллов необходимо принимать во внимание более сложные законы дисперсии. Кинетическая энергия для автолокализованного состояния может быть оценена равной половине ширины соответствующей зоны. Это дает простой энергетический критерий для существования автолокализованных состояний: такие состояния могут реализовываться, если сумма половины ширины зоны и энергии деформации и поляризации решетки меньше, чем энергия взаимодействия частицы с решеткой. Таким образом, автолокализованные состояния могут образовываться только в кристаллах с относительно узкими зонами. Это объясняет тот факт, что в щелочно-галогидных кристаллах дырки могут образовывать автолокализованные состояния, а электроны не могут.

Массы таких поляронов зависят от их радиуса. Масса полярона большого радиуса приблизительно равна массе свободной частицы, в то время как масса автолокализованного полярона много больше массы свободной частицы. Таким образом, полярон малого радиуса представляет собой очень тяжелую частицу, которая не может двигаться сквозь кристалл как когерентная частица. Для таких частиц понятие волнового вектора оказывается неприменимым.

#### 14.4 Автолокализованные дырки и экситоны в щелочно-галогидных кристаллах. Образование дефектов

Как выше уже указывалось, с помощью континуального приближения невозможно описать микроскопическую структуру автолокализованного состояния. Эта структура сильно зависит от типа кристаллической решетки и может быть достаточно нетривиальной. В качестве примера мы обсудим структуру автолокализованных дырок в типичном щелочно-галогидном кристалле со структурой поваренной соли – KCl.

Детальная структура таких автолокализованных дырок была получена с помощью экспериментов по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) (см., например, Kanzig, 1955, Castner and Kanzig,

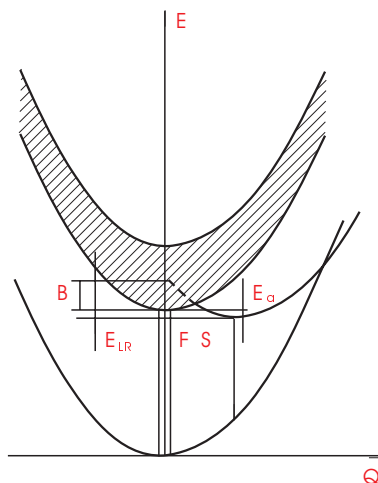


Рис. 39. Барьер между свободными и автолокализованными состояниями экситона.

1957) и была подтверждена с помощью двойного электронно-ядерного резонанса (обзор применения этих методов можно найти, например, в Seidel and Wolf, 1968). Известно, что состояния дырок в валентной зоне порождены  $p$ -состояниями иона галоида ( $3p$  состояниями  $\text{Cl}^-$ ). Локализация дырки приводит к образованию в  $\text{KCl}$  двухузельной молекулы  $\text{Cl}_2^-$ , а не атомарного состояния  $\text{Cl}^0$ . Такие центры получили название  $V_K$ -центров. Подобная галоидная молекула может быть ориентирована в направлении  $\langle 110 \rangle$  в кристалле со структурой  $\text{NaCl}$  (ГЦК) и в направлении  $\langle 100 \rangle$  в кристалле со структурой  $\text{CsCl}$  (ОЦК)

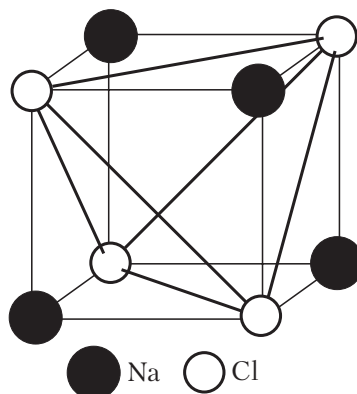


Рис. 40. Направления образования автолокализованного экситона в кристалле  $\text{NaCl}$ .

(рис. 40). Расстояние между ионами галоидов в  $\text{Cl}_2^-$  оказывается существенно меньше, чем расстояние между галоидами в невозмущенном кристалле (уменьшение расстояния порядка 30–40%), поэтому оправданным представляется рассмотрение  $V_K$ -центра как молекулы в кристалле. Поэтому для классификации состояний  $V_K$ -центра можно использовать молекулярные обозначения. Основное состояние этой молекулы имеет конфигурацию  $^2\Sigma_u^+$ , в то время как возбужденные состояния – конфигурации  $^2\Pi_g^-$ ,  $^2\Pi_u^-$  и  $^2\Sigma_g^+$ . Подробное описание свойств автолокализованных дырок можно найти у Kabler, 1972, Алукера, 1979.

Центры такого типа оказываются положительно заряженными, и они могут захватить электрон. После такого захвата нейтральное образование имеет электронную структуру молекулы  $\text{Cl}_2^-$ , окруженную электроном, размазанным по ближайшей конфигурационной сфере из щелочных ионов. В обозначениях предыдущего раздела такое состояние автолокализованного экситона можно описать как промежуточное между  $S_h:F_e$  и  $S_{ex}$ -состояниями. После рекомбинации электрон переходит на молекулу  $\text{Cl}_2^-$ , в результате чего образуется основное состояние двух ионов  $\text{Cl}^-$  в решетке. Симметрия такого основного состояния –  $^1\Sigma_g^+$ , а симметрия молекулы  $\text{Cl}_2^-$ , вокруг которой находится электрон, может быть  $^1\Sigma_u^+$  (синглетное состояние) или  $^3\Sigma_u^+$  (триплетное состояние).

Поскольку электрон экранирует кулоновское поле дырки, потенциальная яма для автолокализованного экситона значительно более

мелкая и плоская, чем для соответствующей автолокализованной дырки. Экситонная молекула может сдвигаться вдоль своей оси (рис. 41). Более того, согласно работам Song and Williams, 1995, минимум потенциальной ямы сдвинут относительно центрального положения, и экситон оказывается в несимметричном положении. Такое состояние может быть описано как комбинация  $F$ -центра (электрон, захваченный вакансией; такие центры называются еще центрами окраски и обозначаются как  $F$ -центры от немецкого *Farbenzenter*) и  $H$ -центра (межузельный нейтральный ион галоида). Если энергия, необходимая для дальнейшего сдвига, достаточно мала, то такой процесс может быть первым шагом к образованию дефектов в щелочно-галоидных кристаллах.

После обмена электроном между  $F$ - и  $H$ -центрами возникает два новых типа дефектов:  $\alpha$ -центр (анионная вакансия) и  $I$ -центр (межузельный отрицательный ион аниона; такие межузельные ионы называются еще интерстициалами). Таким образом, создание автолокализованных экситонов напрямую связано с образованием дефектов под действием ультрафиолетового облучения (см., например, Toyozawa, 1983, Itoh, 1983, Лушчик и Лушчик, 1989). Это объясняет легкое окрашивание таких кристаллов под действием фотонов относительно малой энергии.

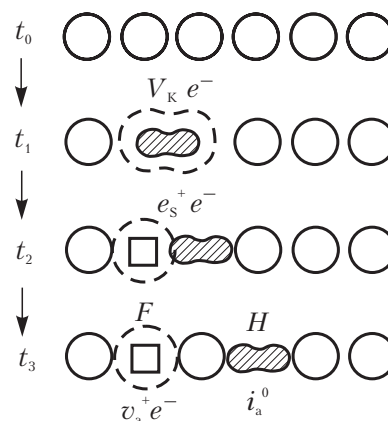


Рис. 41. Схема образования  $F$ - и  $H$ -центров из автолокализованного экситона (по Лушникам).



## § 15 Взаимодействие поляронов со светом

### 15.1 Непрямые межзонные переходы

В предыдущем параграфе было показано, что взаимодействие зонных возбуждений с деформируемой решеткой приводит к появлению нового типа возбуждений - поляронов. В случае образования сильно локализованных состояний взаимодействие с фононами наиболее сильное, что объясняется относительной неподвижностью электронов и тем самым постоянным взаимодействием с поляризационной ямой. Для движущихся поляронов взаимодействие слабее — электрон (или дырка, или экситон) постоянно убегает от поляризационной ямы. Этим объясняется тот факт, что свет взаимодействует с автолокализованными возбуждениями практически так же, как и с дефектными состояниями, причем выполняется случай сильной связи. Например, люминесценция автолокализованного экситона имеет гауссову форму линии с довольно большим стоксовым сдвигом. Совсем по-другому свет взаимодействует с поляронами малой массы.

Начнем исследование взаимодействия света с зонными возбуждениями со случая не прямых переходов. Как указывалось ранее, в недеформируемой решетке возможно поглощение только с сохранением импульса электрона при переходе из одной зоны в другую, поскольку волновой вектор фотона намного меньше типичного размера зоны Бриллюэна — порядка обратной постоянной решетки. В случае деформируемой решетки фононы также могут принимать участие в процессе поглощения, играя роль частицы, которой передается импульс электрона при переходе из валентной зоны в зону проводимости. Особое значение имеют такие процессы в том случае, когда порог не прямых переходов  $E_g^i$  оказывается меньше, чем для прямых  $E_g^d$  (см. рис. 42). При этом начало фундаментального поглощения определяется не прямыми процессами.

Для простоты предположим, что электрон-фононное взаимодействие является довольно слабым, и процесс поглощения света можно рассматривать по теории возмущений как для взаимодействия с фотонами, так и для взаимодействия с фононами. Будем рассматривать переходы из валентной зоны  $v$  в зону проводимости  $c$ . Поскольку прямые переходы между валентной зоной и зоной проводимости вблизи

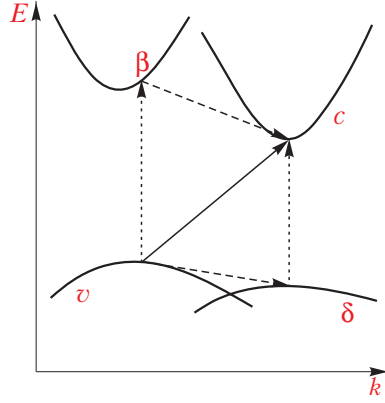


Рис.42. Схема непрямых переходов в диэлектрике.

порога невозможны ( $\hbar\omega < E_g^d$ ), необходимо использовать теорию возмущений второго порядка. При этом главным оказывается член, описывающий переход из зоны  $v$  в зону  $c$  через промежуточное состояние  $\beta$  не только с поглощением фотона, но и с поглощением или испусканием фонона. Сохранение импульса при каждом из переходов требует выполнения равенств  $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_\beta$ ,  $\mathbf{k}_\beta \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}_c$ , где  $\mathbf{k}_\alpha$  — импульс электрона в каждой из рассматриваемых зон, а  $\mathbf{q}$  — импульс фотона. Знак плюс соответствует поглощению фонона, минус — испусканию. Таким образом, при переходе электрона из состояния  $|v, \mathbf{k}_v\rangle$  в состояние  $|c, \mathbf{k}_c\rangle$  взаимодействие происходит с испусканием или поглощением фонона из ветви  $s$  с волновым вектором  $\mathbf{q} = \pm(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)$ . Поэтому изменяются только числа заполнения фононов  $n_{\mathbf{q}s}$ . Матричный элемент такого взаимодействия с поглощением (испусканием) фонона имеет вид

$$\frac{\langle c, \mathbf{k}_c; n_{\mathbf{q}s} \mp 1 | F_s^{c\beta}(\mathbf{q}) | \beta, \mathbf{k}_v; n_{\mathbf{q}s} \rangle \langle \beta, \mathbf{k}_v; n_{\mathbf{q}s} | \mathbf{e}\mathbf{r} | v, \mathbf{k}_v; n_{\mathbf{q}s} \rangle}{E_\beta(\mathbf{k}_v) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega}. \quad (15.1)$$

Для получения коэффициента поглощения необходимо, просуммировать по всем начальным и конечным состояниям с соответствующими множителями квадраты матричных элементов (15.1) с учетом закона сохранения энергии:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) = & \frac{e^2}{8\pi^4 m^2} \sum_{\beta, s, \pm} \iiint d^3k_v d^3k_c d^3q \times \\ & \times \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega \pm \hbar\Omega_{\mathbf{q}s}) \delta(\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c \pm \mathbf{q}) \times \\ & \times \frac{\langle c, \mathbf{k}_c | F_s^{c\beta}(\mathbf{q}) | \beta, \mathbf{k}_v \rangle^2 \langle \beta, \mathbf{k}_v | \mathbf{e}\mathbf{r} | v, \mathbf{k}_v \rangle^2 (\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1/2 \pm 1/2)}{(E_\beta(\mathbf{k}_v) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega)^2}. \end{aligned}$$

Здесь  $F_s^{c\beta}$  описывает электрон-фононное взаимодействие,  $\hbar\Omega_{\mathbf{q}s}$  — энергия фонона ветви  $s$  с импульсом  $\hbar\mathbf{q}$ ,  $\bar{n}_{\mathbf{q}s}$  — среднее число заполнения для фононов, зависящее от температуры:

$\bar{n}_{\mathbf{q}s} = [\exp(\hbar\Omega_{\mathbf{q}s}/k_B T) - 1]^{-1}$ . Суммирование по  $\beta$  введено, поскольку промежуточной зоной может быть любая, в том числе и  $c$  и  $v$ . Кроме того, в  $\varepsilon_2$  будут вносить вклад и процессы, идущие через зону  $\delta$  (см. рис. 42). Их вклад можно записать по аналогии с (15.1) с заменой  $v \leftrightarrow c$  и  $\beta \leftrightarrow \delta$ .

Предположим, как и при выводе выражений на краю прямых разрешенных переходов, что квадрат матричного элемента (15.1) слабо зависит от  $\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c$  в области вблизи экстремумов. В этой области можно также положить  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$ , где  $\mathbf{q}_0$  — расстояние между экстремумами зон  $\mathbf{k}_{v0}$  и  $\mathbf{k}_{c0}$  в пространстве волновых векторов. Вычисления для случая изотропных зон дают

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \sum_s C_s \left[ (\hbar\omega - E_g^i + \hbar\Omega_{\mathbf{q}_0s})^2 \theta(\hbar\omega - E_g^i + \hbar\Omega_{\mathbf{q}_0s}) \bar{n}_{\mathbf{q}_0s} + (\hbar\omega - E_g^i - \hbar\Omega_{\mathbf{q}_0s})^2 \theta(\hbar\omega - E_g^i - \hbar\Omega_{\mathbf{q}_0s}) (\bar{n}_{\mathbf{q}_0s} + 1) \right], \quad (15.2)$$

где  $C_s$  — некоторые константы. Тем самым порог поглощения превращается в несколько порогов, имеющих квадратичную зависимость поглощения от энергии. Число порогов соответствует числу фоновых мод, с которыми происходит взаимодействие. В силу наличия множителей  $\bar{n}_{\mathbf{q}s}$  в (15.2) коэффициент поглощения сильно зависит от температуры, причем при низких температурах идут только процессы с испусканием фононов (второй член в (15.2)). Если электронный переход между  $v$  и  $\beta$  (или между  $c$  и  $\delta$ ) в точке экстремума дипольно-запрещен, то энергетическая зависимость меняется с квадратичной на кубическую.

Как и в случае прямой запрещенной зоны, между электроном в зоне  $c$  и дыркой в зоне  $v$  может наблюдаться электростатическое взаимодействие, которое приводит к появлению непрямых экситонов. Полный импульс такого экситона близок к  $\hbar\mathbf{q}_0$ , а энергия (в случае экситонов большого радиуса) описывается ридберговской серией (см. § 6) с точкой сгущения  $E_g^i$ . Оптические переходы в случае разрешенных состояний происходят во все  $s$ -состояния, как и в случае прямых экситонных переходов, а острые дельтаобразные пики заменяются порогами со корневым поведением:

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \sum_{s,\pm,n} C_s |F_n(0)|^2 (\hbar\omega - E_g^i + Ry^*/n^2 \pm \hbar\Omega_{\mathbf{q}_0s})^{1/2} \times \\ \times \theta(\hbar\omega - E_g^i + Ry^*/n^2 \pm \hbar\Omega_{\mathbf{q}_0s}) (\bar{n}_{\mathbf{q}_0s} + 1/2 \mp 1/2),$$

где  $|F_n(0)|^2$  — вероятность нахождения электрона и дырки в одной точке в  $ns$ -состоянии экситона.

Непрямые переходы в чаще всего связаны с поглощением и испусканием одного фонона. Однако в твердом теле наблюдается большое количество эффектов, обусловленных многофононными процессами. Одно из наиболее известных проявлений этих процессов — зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  (как прямой, так и непрямой) от температуры. Известно, что с ростом температуры  $E_g$  понижается. Это связано, в частности, с тепловым расширением твердых тел и с зависимостью энергетической щели от постоянной решетки, равновесное значение которой изменяется с температурой. Однако эффект зависимости  $E_g(T)$  от температуры связан также и с другими многофононными эффектами, возникающими в рамках поляронной теории.

### 15.2 Функция формы линии для поглощения света экситоном

Многофононными эффектами объясняется также и форма линии прямых экситонных переходов в твердом теле. Ранее в разделе 6.3 было показано, что оптические переходы в прямые разрешенные состояния приводят к острым линиям с нулевой шириной. Как и в случае взаимодействия с уровнями, обусловленными дефектами, форма линии таких переходов определяется только фононами. Однако перенесение полученных в § 13 результатов непосредственно на случай взаимодействия экситона со светом при учете деформации решетки невозможно по той причине, что экситонные состояния образуют не уровень, а целую зону энергий. С изменением полного импульса экситона происходит и изменение энергии экситона.

Обозначим полуширину экситонной зоны через  $B$  (рис. 39). Другим параметром размерности энергии является амплитуда вызванных фононами флуктуаций потенциала. В зависимости от соотношения между  $B$  и величиной этих флуктуаций потенциала, можно различить несколько предельных случаев. Запишем общие выражения для формы линии поглощения в случае экситона в соответствии с § 13 и Kotani and Toyozawa, 1979:

$$G(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ i \left( \omega - \frac{E_0}{\hbar} t \right) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau (t - \tau) g(\tau) \right], \quad (15.3)$$

где

$$g(\tau) = \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \left[ \frac{e^{-i\Omega_{\mathbf{k}}\tau}}{1 - e^{-\hbar\Omega_{\mathbf{k}}/k_B T}} + \frac{e^{i\Omega_{\mathbf{k}}\tau}}{e^{\hbar\Omega_{\mathbf{k}}/k_B T} - 1} \right] e^{i(E_0 - E(\mathbf{k}))\tau/\hbar}$$

— корреляционная функция флуктуаций потенциала из-за электрон-фононного взаимодействия. Здесь  $E(\mathbf{k})$  обозначает закон дисперсии

экситонов,  $\gamma_{\mathbf{k}}$  — сила экситон-фононной связи; для продольных оптических фононов  $\gamma_{\mathbf{k}} = 4\pi e^2 f_{\mathbf{k}} / k^2$ , где  $f_{\mathbf{k}}$  — формфактор экситона:

$$f_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R}} |F(\mathbf{R})|^2 \left[ \exp\left(i \frac{m_h}{m_e + m_h} \mathbf{kR}\right) - \exp\left(-i \frac{m_e}{m_e + m_h} \mathbf{kR}\right) \right] \quad (15.4)$$

$F(\mathbf{R})$  — огибающая экситонной волновой функции Ванье-Мотта, определенная в § 6. Это выражение мы записали только для поляризационного взаимордействия экситонов Ванье-Мотта с оптическими фононами, но легко получить константы  $\gamma_{\mathbf{k}}$  и для любого другого типа взаимодействия экситонов с фононами.

Член с  $\exp(-i\Omega_{\mathbf{k}}\tau)$  соответствует испусканию, а с  $\exp(i\Omega_{\mathbf{k}}\tau)$  — поглощению оптического фонона с импульсом  $\hbar\mathbf{k}$ . Множитель  $\exp(-iE(-\mathbf{k})\tau/\hbar)$  учитывает изменение энергии экситона при изменении импульса экситона на  $-\hbar\mathbf{k}$ . Выделим фигурирующий в (15.3) интеграл:

$$L(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau (t - \tau) g(\tau) .$$

Эта функция может характеризоваться двумя временами:  $\tau_c$  — временем затухания корреляционной функции  $g(\tau)$ , и  $\tau_a$  — временем, за которое действительная часть  $L(t)$  становится равной единице. Время  $\tau_c$  является наименьшим из времен  $2\pi/\Omega_{\mathbf{k}}$  или  $\hbar/B$ . Обычно для экситонов  $\tau_c$  определяется полушириной экситонной зоны, а не частотой оптического фонона. Это означает, что перемешивание по фазам происходит за счет дисперсии экситона. Введем также амплитуду флуктуирующих воздействий:  $D^2 = g(0)$ . Для малых времен  $t \ll \tau_c$  можно получить

$$L(t) \approx D^2 t^2 / 2\hbar^2, \quad (15.5)$$

а для больших  $|t| \gg \tau_c$  —

$$L(t) = i\Delta_0 t / \hbar - \Gamma_0 |t| / \hbar ,$$

где  $\Gamma_0 \approx D^2 \tau_c / \hbar$  и  $\Delta_0$  — ширина линии и энергетический сдвиг за счет взаимодействия с фононами.

Случай  $\tau_c \gg \tau_a$  ( $\tau_a \approx \hbar/D$  из (15.5)) называется пределом медленной модуляции, и линия поглощения имеет гауссову форму:

$$G(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[i\left(\omega - \frac{E_0}{\hbar} t\right) - \frac{D^2}{2\hbar^2} t^2\right] \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{2D^2}\right].$$

В обратном предельном случае,  $\tau_c \ll \tau_a$ ,  $g(\tau)$  отлично от нуля только в самом начале области интегрирования в  $L(t)$ , и этот случай называется пределом быстрой модуляции. При этом форма линии имеет лоренцеву форму:

$$G(\omega) \sim \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\hbar\omega - E_0 - \Delta_0)^2 + \Gamma_0^2}.$$

В случае  $D \gg \hbar\Omega$  эти два предельных случая соответствуют  $D \gg B$  (гауссова линия) и  $D \ll B$  (лоренцова линия). В первом случае форма линии соответствует взаимодействию локализованного экситона с фононами (ср. с пекаровскими линиями поглощения), во втором возникает уширение уровня экситона с  $\mathbf{k} = 0$  за счет рассеяния на фононах. Ширина лоренцевой линии  $\Gamma_0$  много меньше  $D$ , поэтому гауссова линия много шире лоренцевой.

Описанные выше два предела быстрой и медленной модуляции типичны для всех случаев взаимодействия системы с флуктуирующими полями и проявляются во всех областях физики. Естественно, что реальная ситуация не описывается ни одним из этих пределов. Эти формы линии справедливы только достаточно близко от центра линии поглощения. Хвосты линий поглощения никогда не соответствуют этим двум пределам. Поглощение затухает быстрее, чем описываемое лоренцевой линией, но медленнее описываемой гауссовой. Форма линии в ряде случаев оказывается асимметричной.

Полуширина экситонной зоны  $B$  играет существенную роль и в процессе локализации экситона в решетке (см., например, Toyozawa, 1983). Как видно из рис. 39, при изменении конфигурационной координаты воспринимающей моды  $Q_1$  имеется минимум, смещенный из начала координат. Выигрыш энергии при релаксации решетки вокруг экситона обозначим как  $E_{LR}$ . Однако при локализации экситон должен перейти в состояние, в котором его импульс не является определенным. При этом энергия экситона повышается на величину  $B$  по сравнению с минимумом. В том случае, когда  $E_{LR} < B$ , автолокализованное состояние экситона является не стабильным, а лишь метастабильным. В обратном случае  $E_{LR} > B$  автолокализованное состояние является стабильным, а состояние свободного экситона — метастабильным. Эти состояния разделены между собой потенциальным барьером, поэтому в принципе возможно и сосуществование двух типов экситонов. При исследовании свечения таких экситонов видно, что они существенно разделяются по положению и полуширине линии люминесценции. Автолокализованные экситоны характеризуются большим стоксовым сдвигом (порядка  $2E_{LR} - B$ ) и значительной шириной линии, в то время как свечение свободных экситонов имеет узкую резонансную линию вблизи экситонной линии поглощения.

### 15.3 Правило Урбаха

Низкоэнергетичный хвост фундаментального поглощения часто описывается эмпирическим правилом Урбаха (Урбах, 1953), согласно которому

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \exp \frac{\sigma(\hbar\omega - E_{ex})}{k_B T} \text{ для } \hbar\omega < E_{ex}. \quad (15.6)$$

Величина  $\sigma$  для разных кристаллов принимает значения от 0,5 до 2,  $E_{ex}$  — энергия, примерно соответствующая максимуму экситонного поглощения. Правило Урбаха выполняется для большого числа веществ в диапазоне коэффициентов поглощения от 10 до  $10^5 \text{ см}^{-1}$ . Имеется много работ, в которых выводится соотношение (15.6) на основании различных исходных посылок. По-видимому, в идеальных кристаллах это соотношение является результатом многофононных процессов, в частности, временных флуктуаций индуцированного фононами потенциала, в то время как в кристаллах с примесями и в неупорядоченных системах причина применимости этого правила связана с пространственными флуктуациями потенциала. Если этот эффект связан с многофононным взаимодействием, температура в знаменателе экспоненты в (15.6) заменяется на типичную для взаимодействия с фононами величину:

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \exp \frac{\sigma(\hbar\omega - E_{ex})}{\hbar\Omega \text{cth}(\hbar\Omega/2k_B T)} \text{ для } \hbar\omega < E_{ex}.$$

Здесь  $\Omega$  — средняя частота фононов, взаимодействующих с экситонами.

## Глава 4

### Вторичные процессы

#### §16 Вторичные процессы в диэлектрических кристаллах

##### 16.1 Общая картина

В предыдущих главах описывались процессы поглощения света веществом, в которых происходит переход вещества в то или иное возбужденное состояние. Однако эти процессы не приводят еще к окончательной диссипации энергии, т. е. превращению энергии фотонов в тепло. Возбуждения, описанные выше, вызывают целую цепь превращений возбуждений, причем в результате всех превращений может произойти не полный переход энергии фотонов в тепловую энергию, а значительная доля энергии будет испущена кристаллом в виде фотонов, электронов, накоплена при образовании метастабильных дефектов и т. д. Рассмотрим более подробно судьбу поглощенного фотона.

Первичный акт поглощения фотона, падающего на кристалл, состоит в появлении одного из возбужденных состояний. Если энергия фотона меньше порога фундаментального поглощения, то поглощение фотона может вызвать либо переход дефекта (примеси) в возбужденное состояние, либо ионизацию дефекта. В первом случае возбуждение является локализованным в пространстве, во втором происходит делокализация возбуждения. Если же энергия фотона лежит в области фундаментального поглощения, то на первой стадии образуются локализованные состояния типа возбужденного дефекта. Фотоионизация дефектов может продолжаться, однако с подавляющей вероятностью будет происходить рождение электронных возбуждений основного вещества: вначале экситонов, потом, с ростом энергии фотонов, делокализованных электронно-дырочных пар. С



Рис 43. Схема элементарных процессов в диэлектрике при поглощении фотонов разной энергии.

дальнейшим увеличением энергии фотона проявляются переходы электронов с более глубоких уровней кристалла. Все эти возбуждения имеют конечное время жизни и распадаются с рождением новых возбуждений. Кроме того, они на протяжении времени своего существования могут изменять местоположение — происходит миграция энергии электронных возбуждений в кристалле. Поскольку судьба поглощенного фотона, энергия которого лежит глубоко в области фундаментального поглощения, наиболее богата различными событиями, проследим именно за этим случаем.

Итак, фотон большой энергии поглощается в кристалле с рождением электронного состояния такой же энергии (рис. 43). При этом электрон переходит с одного из уровней в валентной зоне или с

основных уровней в зону проводимости. Образовавшийся электрон в зоне проводимости и дырка могут разлететься от места своего рождения и независимо друг от друга испытывать всевозможные превращения, либо, в случае образования экситоноподобных состояний (в том числе и экситонов основных уровней), вести себя как единая квазичастица. На следующем этапе возможны самые разнообразные процессы упругого и неупругого рассеяния.

Самая короткая судьба у этих возбуждений будет в случае перехода возбуждения обратно в фотон. Виртуальное (за очень короткие времена) существование электронных возбуждений очень важно – оно приводит к формированию действительной части диэлектрической проницаемости, явлениям отражения и преломления света и т. д. Однако, если время существования этого возбуждения больше периода возбуждающего света, возбуждение становится реальным и может участвовать в разнообразных процессах рассеяния (взаимодействия) вместе с другими возбуждениями. Если электронное возбуждение перед преобразованием в фотон испытывает рассеяние на фононах, то происходит испускание света, частота и импульс которого отличны от первоначальных. Это явление называется комбинационным рассеянием. Однако в области фундаментального поглощения вероятность этого эффекта относительно мала.

В основном электронные и дырочные возбуждения и дальше теряют энергию путем испускания фононов или путем неупругого рассеяния на электронах с рождением новых электронных возбуждений. При этом происходят различные процессы: Оже-переходы с выбиванием электронов из валентной зоны или основных уровней в зону проводимости, возбуждением состояний дефектов, экситонов, ионизацией дефектов и т. п. Все эти процессы неупругого рассеяния в диэлектриках имеют пороговый характер по энергии. Тем самым для размножения электронных возбуждений энергия возбуждения должна быть достаточно большой. В этом случае из одного высокоэнергетичного фотона получается в принципе не одно, а много различных элементарных электронных возбуждений. Это явление в спектроскопии кристаллофосфоров получило название «фотонного умножения» (Ильмас и др., 1965).

Большинство из рожденных возбуждений не являются локализованными и за время между взаимодействиями возбуждения успевают пробежать некоторое расстояние по кристаллу. Поэтому в результате поглощения одного фотона получается целая область, содержащая электронные возбуждения. Например, в результате поглощения рентгеновского фотона получается трек, вдоль которого в основном и распределены электронные возбуждения. Если же энергии фотона недостаточно для рождения дополнительных электронных возбуждений, электрон и дырка (или экситон) все равно успевают уйти от места своего рождения. Тем самым необходимо при описании всех

вторичных процессов учитывать миграцию электронных возбуждений по кристаллу.

После того как закончились все размены энергии с образованием новых электронных возбуждений, остается еще неупругое рассеяние с испусканием и поглощением фононов. Этот вид взаимодействия и приводит к реальной и необратимой диссипации энергии. В результате этого этапа происходит термализация электронных возбуждений. Если канал захвата электронных и дырочных возбуждений на примеси и дефекты, а также канал образования экситонов имеют относительно малую вероятность, то образуются термализованные метастабильные состояния свободных электронов и дырок. В таких состояниях за счет их относительно большого времени жизни электроны и дырки успевают мигрировать на довольно большие расстояния. Однако независимо от времени жизни состояние со свободными электронами и дырками не является равновесным, поэтому происходят связывание электронов и дырок на дефектах (захват электронов и ионизация центров), автолокализация свободных носителей, связывание в экситоны и пр. В результате всех этих процессов образуются в принципе те же возбуждения, что и при поглощении более низкоэнергетических фотонов, однако их пространственное распределение и взаимная корреляция могут существенно отличаться от случая низкоэнергетических фотонов. Кроме того, могут образовываться и новые виды возбуждений (например, многозарядные ионы).

Время жизни электронов и дырок, захваченных на центрах, может быть довольно большим (достигать минут и часов). Каналы распада этих образований могут быть следующие:

- 1) выброс электронов или дырок в зону проводимости под действием температуры (поглощения равновесных фононов) или внешнего электромагнитного излучения; в дальнейшем частицы могут повторно захватываться теми же или другими центрами, поэтому их локализация может быть многократной. Центры, на которых возможны захват свободных носителей и высвобождение носителей, называются ловушками для электронов или дырок;
- 2) последовательный захват на центре вначале электрона, а затем дырки (или наоборот) с образованием возбужденного состояния центра. Такое же возбужденное состояние может возникнуть и при захвате центром экситона. При всех захватах такого типа избыточная энергия чаще всего излучается в виде фононов.

Возбужденное состояние центра независимо от способа его образования может распадаться несколькими путями. Во-первых, возможен безызлучательный распад, когда энергия возбужденного состояния излучается в виде фононов. Центры такого типа называются центрами безызлучательной рекомбинации. Во-вторых, вся (или часть) энергия центра может быть высвечена в виде фотона. Именно этот канал и является люминесценцией. Такие центры называются центрами

свечения. К свечению могут приводить не только возбужденные состояния центров, но и относительно низкоэнергетичные состояния основного вещества — свободные или автолокализованные экситоны. При этом говорят об экситонной люминесценции.

Образование возбужденного состояния центра или автолокализованного экситона может быть, вообще говоря, связано со значительной деформацией решетки в окрестностях центра. В таком случае возможен еще один, практически важный вариант распада — образование дефекта типа пары вакансия — междоузельный атом. При этом энергия возбуждения переходит в энергию образования дефекта. Таким путем, например, возникают под действием ультрафиолетового света и рентгена центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах. В дальнейшем образовавшаяся пара вакансия — междоузельный атом может также иметь свою историю. Большая часть таких пар через некоторое время может прекратить свое существование — происходит возвращение междоузельного атома на свое место, явление, называемое «залечиванием дефектов». Однако оставшаяся часть дефектов может реально принимать участие в электронно-дырочных процессах.

До сих пор не затрагивалась роль поверхности при описании вторичных процессов. Она может быть двойкой. Во-первых, поверхность кристалла, являясь сама по себе дефектом идеального кристалла, может сильно отличаться от объема количеством и типом точечных дефектов. Поэтому процессы рекомбинации электронов и дырок на поверхности могут носить характер, отличный от рекомбинации в объеме. Часто наблюдается сильное увеличение безызлучательных рекомбинаций на поверхности — явление, получившее название эффекта приповерхностных потерь. Вторым каналом, в котором проявляется поверхность, является внешний фотоэффект, когда электрон из зоны проводимости преодолевает барьер, равный работе выхода, и вылетает за пределы кристалла. Это интересное явление, позволяющее получить важную информацию о плотности состояний электронов в зоне и некоторых других характеристиках кристалла, однако техника высококачественного наблюдения внешнего фотоэффекта очень сложная. Явления, связанные с поверхностью, наиболее сильно проявляются в области фундаментального поглощения, когда все падающее излучение поглощается в узкой (порядка  $10^{-6} \div 10^{-5}$  см) области вблизи поверхности кристалла.

Такова в целом картина при поглощении высокоэнергетичного кванта света. При поглощении других видов излучения наблюдаются все те же эффекты, но, возможно, в меньшем наборе. Так, при облучении кристалла высокоэнергетичными частицами (электронами, протонами,  $\gamma$ -квантами) наблюдается полный набор описанных выше явлений. При возбуждении кристалла низкоэнергетическим светом,

энергия которого, например, лежит в области экситонного поглощения, образуется малое число разделенных электронно-дырочных пар, поэтому на этой схеме остаются лишь процессы, связанные со свободными, автолокализованными и связанными экситонами, а также возбужденными состояниями центров, которым передается энергия экситона. Поэтому явления, связанные, например, с захватом на ловушки, отступают на второй план. Если же работа происходит в области прозрачности основного вещества кристалла, то главным результатом являются возбужденные состояния примесных центров и дефектов, что еще больше ограничивает круг явлений, происходящих в кристалле.

Имея в виду такую общую картину, можно попытаться описать отдельные части этого процесса.

### 16.2 Общие особенности исследования вторичных процессов

Интенсивность любого вторичного процесса (в частности, люминесценции) зависит от очень большого числа факторов: интенсивности возбуждающего света, спектрального состава возбуждения, длины волны регистрируемого света, температуры образца, временной структуры излучения и т. д. и т. п. Поскольку число параметров велико, для исследования вторичных процессов приходится измерять большое число различных зависимостей.

Общая схема исследования вторичных процессов изображена на рис. 44. Схема имеет чрезвычайно условный характер, отдельные элементы могут быть как более сложными, так и отсутствовать вообще. От источника света 1 через монохроматор или фильтр 2 возбуждающее излучение падает на образец 3. Для исследования температурных зависимостей необходимо измерять температуру образца термометром 8 (с датчиком в виде термопары, термосопротивления и пр.), а в случае работы с температурами ниже комнатной образец должен находиться в криостате. Свечение образца проходит через монохроматор

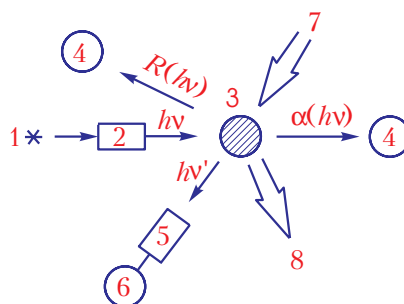


Рис. 44. Схема спектроскопических исследований твердого тела: 1 — источник света; 2 — первичный монохроматор; 3 — образец; 4 — фотоприемник (абсорбция, отражение); 5 — вторичный монохроматор; 6 — фотоприемник вторичного излучения; 7 — каналы дополнительного воздействия на образец (температура, электрические и магнитные поля, ИК-стимуляция и др.); 8 — каналы регистрации неоптической информации, с образца (фотоэлектроны, фотопроводимость, фотоэлектрическая поляризация и др.)

или фильтр 5 и регистрируется приемником 6 (ФЭУ, ВЭУ, фотодиод, фотосопротивление и прочее в зависимости от длины волны измеряемого излучения). Установка такого типа позволяет исследовать различные характеристики люминесценции.

Спектром люминесценции, или спектром свечения, называется зависимость интенсивности свечения, исходящего от образца при облучении его квантами фиксированной энергии или светом с известным спектральным распределением, приходящегося на единицу длин волн  $dI_{\text{lum}}/d\lambda$  (или на единицу энергии квантов  $dI_{\text{lum}}/d(h\nu)$ ) света люминесценции, от длины волны  $\lambda$

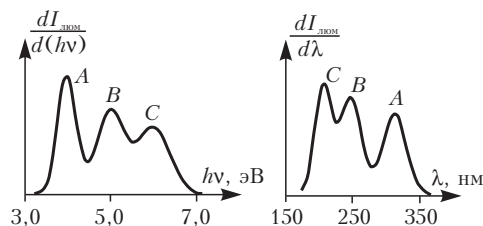


Рис. 45. Изменение вида зависимости спектра свечения, развернутого по энергиям квантов света (слева) или по длинам волн (справа). Буквы указывают на соответствующие пики.

(или энергии квантов  $h\nu$ ) света люминесценции (рис. 45). В идеальном случае падающее излучение должно быть монохроматично, однако схема с двумя монохроматорами не является светосильной, поэтому в простых установках используют резонансные свойства фильтров или самих источников света.

Эти спектры в зависимости от анализируемых параметров удобно рисовать в виде *a* или *б*, т.е. в зависимости от длины волны свечения или энергии квантов свечения. Поскольку спектр свечения представляет собой спектральное распределение света, то при переходе от *a* к *б* необходимо умножить интенсивность на множитель  $d(h\nu)/d\lambda \sim 1/(h\nu)^2$  с тем, чтобы площадь под кривой оставалась постоянной.

При получении спектров, изображенных на рис. 45, необходимо учитывать аппаратную функцию прибора, включающую в себя и чувствительность регистрирующего устройства к различным длинам волн. Рассчитать такую функцию чрезвычайно сложно, поэтому реально ее измеряют, используя источники с известным спектром. В области видимого света и ближнего ультрафиолета таким источником является излучение нагретой до известной температуры ленты специальной вольфрамовой лампы, излучение которой с точностью до так называемого коэффициента серости совпадает со спектром излучения абсолютно черного тела. Вольфрамовая лампа ставится на место образца, тем самым можно по измеренному спектру и расчетному спектру излучения вольфрамовой лампы вычислить аппаратную функцию прибора. Вся эта калибровка является довольно сложной задачей, поэтому до сих пор в ряде работ приводятся спектры, не

исправленные на аппаратную функцию. В том случае, если из спектра получают информацию качественного характера (на уровне наличия или отсутствия полос свечения), можно мириться с отсутствием таких исправлений.

Второй широко распространенной группой измерений являются измерения спектров возбуждения люминесценции (или других вторичных процессов). При этом, вообще говоря, необходимо также использовать монохроматизацию вторичного свечения, поскольку спектры возбуждения люминесценции разной энергии квантов различны. Наиболее часто используемая монохроматизация — применение фильтров, вырезающих определенную полосу свечения. В том случае, если монохроматизация излучения не используется, говорят об интегральной люминесценции. Однако из-за различной чувствительности фотоприемников при разных длинах волн регистрируемый сигнал пропорционален интегралу  $\int d\lambda S(\lambda) dI/d\lambda$ , который отличается от интегральной люминесценции множителем  $S(\lambda)$  в подынтегральном выражении, который учитывает спектральную чувствительность детектора и геометрические факторы типа (\*). В связи с этим сравнение экспериментальных данных по интегральной люминесценции, полученных на различных установках, требует некоторой осторожности.

В том случае, когда спектр свечения сильно изменяется при изменении энергии квантов возбуждающего света, спектр возбуждения интегральной люминесценции не дает точной картины преобразования энергии в твердом теле. Даже в случае выделения монохроматического свечения спектр возбуждения не дает непосредственно информацию о различных каналах, по которым идет релаксация возбуждений. Рассмотрим для примера случай, когда спектр свечения состоит из двух пересекающихся полос (для большинства кристаллофосфоров спектр еще сложнее). При этом наиболее часто используемый путь регистрации - вырезание фильтрами или монохроматором области длин волн вблизи максимумов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . При этом на основании двух спектров возбуждения пытаются анализировать различные каналы люминесценции. Однако до сих пор редко учитывают перекрытие полос, при котором на длине волны  $\lambda_2$  вносит вклад полоса с максимумом на  $\lambda_1$ . В связи с этим актуальными представляются различные методы математической обработки результатов измерений, в частности, разложение спектров свечения на отдельные полосы и построение зависимостей параметров полос (амплитуды, полуширины, положения, асимметрии) от длины волны возбуждающего света. Измерения такого рода требуют высокой степени автоматизации установок, поскольку объем перерабатываемой информации очень большой. Кроме того, для выбора типа подгоночных кривых (гауссовых,

лорентцевых или более сложных) необходимо знать модель центра свечения.

Вообще говоря, наиболее информативными должны быть измерения спектров свечения и возбуждения при сканировании обоими монохроматорами 2 и 5 (см. рис. 44). Получаемые при этом трехмерные картины наглядно показывают перекачку энергии из одного канала люминесценции в другой. Однако даже на автоматизированных установках такие измерения занимают очень много времени (если не использовать оптические многоканальные анализаторы - ОМА).

При исследовании спектров возбуждения люминесценции наиболее ярко проявляются все сложные явления, возникающие в кристаллофосфорах и затуманивающие картину. Так, одной из наиболее характерных особенностей кристаллофосфоров является нелинейность процессов, возникающая уже при очень малых интенсивностях возбуждающего света. При этом процессы в кристаллофосфорах зависят, в частности, от числа квантов возбуждающего света  $i$ , поглощенных единицей объема. Если не принимать специальных мер, то интенсивность света, падающая на образец через монохроматор 2 от источника 1, обычно сильно зависит от длины волны возбуждающего света. Поэтому при возбуждении квантами разной энергии  $h\nu$  меняется интенсивность возбуждения  $i$ , и выделение роли энергии квантов  $h\nu$  из общей картины является сложной задачей. Некоторые установки снабжаются устройствами, стабилизирующими интенсивность падающего света по длине волны (для этой цели применяется изменение щелей, управление током источников света и т. д.). При таком управлении, однако, не полностью решается задача создания одинаковой плотности  $i$  поглощенного единицей объема возбуждающего света, поскольку с изменением коэффициента поглощения при изменении  $h\nu$  меняется как плотность, так и распределение поглощенной энергии. Поэтому задача интерпретации спектров возбуждения при изменяющейся интенсивности падающего света сильно усложняется. Установки со стабилизацией падающего потока по спектру являются очень сложными, и эта схема используется редко. В большинстве случаев такая стабилизация не проводится. При этом из-за различных спектральных особенностей установок при сильной зависимости от интенсивности спектры возбуждения одного и того же вещества, полученные на разных установках, могут существенно различаться.

Другой особенностью кристаллофосфоров является инерционность их свечения, в ряде случаев достигающая больших величин. При этом процессы, происходящие в кристаллофосфоре, зависят, вообще говоря, от предыстории образца. Поэтому при исследовании спектров возбуждения образцов с длительным разгоранием и затуханием важно приведение к одним начальным условиям в при каждой энергии квантов возбуждения  $h\nu$ . Следствием этого является



невозможность в ряде случаев записи спектров возбуждения при непрерывном сканировании по спектру.

Инерционность образцов может измеряться с помощью различных модуляторов при применении стационарных источников света или с использованием временной структуры импульсных источников света.

Кроме всего прочего, интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры образца. Более того, бывают случаи неоднозначной зависимости от температуры, когда наблюдается гистерезис при охлаждении и последующем нагреве образца. Поэтому система поддержания температуры или программного ее изменения (чаще всего криостат с нагревателем и термодатчиком) также является одним из сложных узлов спектроскопических установок для исследования люминесценции.

### 16.3 Феноменологические факторы, влияющие на формирование квантового выхода вторичных процессов

Исследование вторичных процессов в кристаллах в области фундаментального поглощения часто усложняется из-за сильного поглощения возбуждающего света. На высококачественных экспериментальных станциях информация об интенсивности возбуждающего света постоянно мониторируется. Однако не весь падающий свет поглощается кристаллом, и в зависимости от энергии фотонов изменяется объем, в котором это происходит. Для того чтобы оценить долю поглощенного света, необходимо рассмотреть процесс взаимодействия света с ограниченным в пространстве образцом. Для простоты рассмотрим взаимодействие с кристаллической пластинкой толщиной  $d$ , за которой находится подложка (обычно металлический держатель образца, осуществляющий тепловой контакт с массивным хладопроводом криостата). Толщина  $d$  предполагается много больше длины волны возбуждающего света, так что интерференционные эффекты можно не учитывать. Решая задачу об отражении и поглощении света образцом и подложкой, пренебрежем (для простоты) отражением света от задней грани кристалла (границы раздела образец – подложка). Тогда доля света, проходящего в образец, равна  $1 - R(h\nu)$ , после чего образцом поглощается доля  $1 - e^{-\alpha(h\nu)d}$  от прошедшего света. Оставшаяся часть может поглощаться в подложке. Тем самым интенсивность вторичного процесса, возникающего в кристалле (например, интенсивность излученной кристаллом люминесценции), оказывается равной

$$I_{\text{lum}} = [1 - R(h\nu)][1 - e^{-\alpha(h\nu)d}] \eta(h\nu) I_{\text{ex}}, \quad (16.1)$$

где  $\eta(h\nu)$  – квантовый выход люминесценции, а  $I_{\text{ex}}$  – интенсивность падающего на образец света возбуждения. Свет люминесценции

испускается каждым центром люминесценции равномерно во всех направлениях. Однако из-за полного внутреннего отражения (обычно люминесценция испускается в области прозрачности кристалла, где показатель преломления кристалла  $n$  больше единицы) из кристалла выходит не весь свет, распространяющийся по направлению к поверхности, а только его доля, попадающая в телесный угол с углом раскрытия  $\theta_1$ , определяемым по формуле  $\cos \theta_1 > 1/n$  (см. рис. 46). При этом с учетом формул Френеля распределение выходящего света люминесценции по телесному углу  $\theta$  оказывается равным

$$\frac{dI_{\text{lum}}}{d\Omega} = I_{\text{ex}} (1 - R)(1 - e^{-\alpha d}) \times \eta \frac{\pi \cos \theta \sin^2(\theta - \theta_1)}{n \sin^2(\theta + \theta_1)} \left[ 1 + \frac{\cos^2(\theta + \theta_1)}{\cos^2(\theta - \theta_1)} \right], \quad (16.2)$$

где  $\sin \theta_1 = n^{-1} \sin \theta$ . В этой формуле  $R$ ,  $\alpha$  и  $\eta$  зависят от энергии квантов возбуждающего света  $h\nu_{\text{ex}}$ , а  $n$  — показатель преломления зависит от энергии квантов люминесценции  $h\nu_{\text{lum}}$ .

При возбуждении в области прозрачности кристалла ( $\alpha d \ll 1$ ) квантовый выход пропорционален коэффициенту поглощения света  $\alpha$  и толщине кристалла:  $1 - e^{-\alpha d} \approx \alpha d$ . Поэтому в этой области для относительно тонких слоев кристалла интенсивность люминесценции несет информацию не только о квантовом выходе  $\eta$ , но и о коэффициенте поглощения возбуждающего света  $\alpha$ , что часто затрудняет количественную интерпретацию. В области хвоста фундаментального поглощения или в области достаточно сильного примесного поглощения, где  $\alpha d \gg 1$ , можно пренебречь экспонентой в (16.1). При этом весь свет, попадающий в кристалл, поглощается, и спектр возбуждения люминесценции перестает зависеть от коэффициента поглощения. Этот факт иллюстрируется рис. 47. Поглощение (пунктирная линия) состоит из полосы в области прозрачности кристалла, и из области фундаментального поглощения. Влиянием отражения от кристалла здесь пренебрегаем. Видно, что резкое нарастание интенсивности свечения начинается в области урбаховского хвоста фундаментального поглощения, когда  $\alpha \approx 1/d$ , т. е. ниже (по энергии) начала фундаментального поглощения. Тем самым, если экситоны активны в передаче энергии возбуждения центрам люминесценции, спектр возбуждения выходит на максимум не при энергии максимума

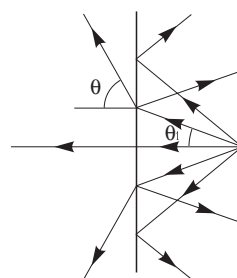


Рис. 46. Схема выхода квантов люминесценции из кристалла при учете полного внутреннего отражения.

экситонного перехода, а раньше. На значении энергии, соответствующей экситонному переходу, часто наблюдается провал, вызванный как коэффициентом  $(1 - R)$  (в отражении при энергии экситона наблюдается пик), так и так называемыми приповерхностными потерями (см. §24). Для относительно больших толщин  $d$  полосы возбуждения люминесценции, вызванные прямым возбуждением центров и возбуждением через экситоны, часто перекрываются, поэтому часто трудно провести четкую границу по спектру возбуждения люминесценции. Изменения формы спектров возбуждения люминесценции с толщиной кристалла могут затруднить сравнение данных, полученных разными авторами.

В случае порошкообразных кристаллофосфоров ситуация с формированием спектров возбуждения имеет аналогичный характер, т.е. зависит от толщины слоя порошка, размеров микрокристаллов и т.д. Однако изучение формирования спектров осложняется рядом факторов. Во-первых, отражение от порошка диффузное, и оно не подчиняется простым формулам Френеля. К тому же сам процесс поглощения света порошком связан с многочисленными переотражениями от граней микрокристаллов, поэтому он также не описывается таким простым образом, как для кристаллической пластины. Во-вторых, часто неизвестны оптические характеристики кристаллофосфора (например,  $\alpha$  и  $R$ ), поскольку вырастить кристаллы достаточных для эксперимента размеров не представляется возможным. Поэтому для ряда исследуемых кристаллофосфоров, даже имеющих большое прикладное значение, до сих пор не определена граница фундаментального поглощения. Измерения спектров возбуждения различных вторичных процессов позволяют восстановить ряд чисто оптических характеристик.

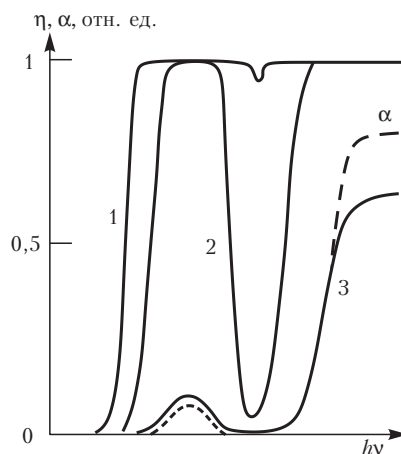


Рис. 47. Изменение спектра возбуждения люминесценции модельного кристалла, имеющего примесное поглощение недалеко от края фундаментального поглощения. Пунктиром показан модельный коэффициент поглощения  $\alpha(h\nu)$ . Толщина кристалла  $d$  при переходе от кривой 1 к 2 и от 2 к 3 уменьшается в 100 раз.

## § 17 Спектр возбуждений в диэлектриках

### 17.1 Многочастичные возбуждения

Рассмотрим возбужденные состояния кристалла более подробно. Основное состояние кристалла имеет  $N$  электронов, причем  $N$  порядка  $10^{23}$  для кристалла объемом в 1 кубический сантиметр. Возбужденные состояния такого кристалла могут быть созданы как без изменения полного числа электронов, так и с изменением этого числа. После поглощения фотона изменения полного числа электронов не происходит (за исключением случаев, сопровождающихся эмиссией из кристалла вторичных частиц, например, электронов). Однако после возбуждения твердого тела электронным пучком изменение  $N$  может быть весьма значительным.

Тем самым можно представить себе несколько различных возбужденных состояний кристалла: нейтральный кристалл с  $N$  электронами, отрицательно заряженные кристаллы с  $N + 1$  электронами (один дополнительный электрон),  $N + 2$ ,  $N + 3$  и т.д. электронами, положительно заряженный кристалл с  $N - 1$  электронами (одна дополнительная дырка),  $N - 2$ ,  $N - 3$  и т.д. электронами. Благодаря закону сохранения заряда эти состояния никогда не переходят друг в друга, за исключением случаев, когда электроны влетают в кристалл извне или вылетают из него. Возбуждения, рассматривавшиеся в главах 2 и 3, являлись простейшими типами возбуждений кристалла. Попробуем систематизировать их.

Электрон в зоне проводимости является примером системы с  $N + 1$  электронами, а дырка в валентной зоне — примером системы с  $N - 1$  электронами. Невозможно сравнить энергию такой системы с энергией основного состояния кристалла с  $N$  электронами, поскольку одна система не может быть переведена в другую. Можно только сравнить основное состояние кристалла с  $N$  электронами плюс электрон, удаленный на бесконечно большое расстояние от кристалла, с энергией системы с  $N + 1$  электронами, или энергию кристалла с  $N - 1$  электронами вместе с бесконечно удаленным электроном, с энергией основного состояния кристалла с  $N$  электронами.

Другой путь сравнения таких возбужденных состояний (и который представляется более физическим) состоит в разделении системы на две части. При рассмотрении основного состояния кристалла

можно представить, что  $N'$  электронов находятся в одной части кристалла, а  $N''$  электронов — в другой, причем  $N' + N'' = N$ . Если мы перенесем один электрон из одной части кристалла в другую, то найдем  $N' - 1$  электронов в одной части и  $N'' + 1$  — в другой. Энергия такого состояния может быть сравнима с энергией системы в основном состоянии, поскольку  $(N' - 1) + (N'' + 1) = N$ . Если можно пренебречь взаимодействием дополнительного электрона в одной части кристалла с дополнительной дыркой в другой части, то такие частицы можно рассматривать как разделенные.

Минимальная разница между энергией диэлектрика с разделенными электроном и дыркой и энергией основного состояния равна по определению ширине запрещенной зоны  $E_g$ . Если эти частицы могут взаимодействовать, минимальная разница энергий для такого образования может быть меньше  $E_g$  и равна энергии экситона  $E_{ex}$ . Различие между разделенными электроном и дыркой и нейтральным возбуждением определяется величиной энергии взаимодействия между компонентами нейтрального возбуждения.

Ситуация в диэлектриках существенно отличается от ситуации в металлах из-за экранирования в последних дальнего действия кулоновского взаимодействия. Благодаря этому электрон и дырка в металле могут рассматриваться как изолированные на существенно меньших расстояниях по сравнению с диэлектриком.

Между металлами и диэлектриками имеется еще одно существенное различие — наличие в диэлектриках запрещенной зоны. Только система с акустическими фононными возбуждениями может иметь энергию, близкую к энергии основного состояния, в то время как все возбуждения, в которых участвует электронная подсистема, имеют энергию на несколько электрон-вольт выше энергии основного состояния.

Таким образом, спектр электронных возбуждений в идеальном диэлектрике отделен от нуля энергией порядка энергии экситона  $E_{ex}$ , которая несколько ниже энергии запрещенной зоны  $E_g$ . Для реальных кристаллов с дефектами минимальная энергия электронных возбуждений равна энергии возбуждения дефекта. Плотность таких дефектных состояний много меньше плотности собственных возбуждений (за исключением систем, которые приходится рассматривать как неупорядоченные).

Со стороны высоких энергий спектр возбуждений ничем не ограничен, однако структура соответствующих возбуждений становится более разнообразной. Например, система с энергией  $E$  выше  $2E_{ex}$  может иметь следующие комбинации возбуждений:

- 1) два экситона в удаленных областях кристалла;
- 2) одна электронно-дырочная пара с энергией электрона порядка  $E - E_g$  над дном зоны проводимости и энергией дырки вблизи потолка валентной зоны;

- 3) одна электронно-дырочная пара с большой энергией дырочной компоненты (если зонная структура допускает такое состояние);
- 4) удаленные друг от друга возбужденное состояние дефекта и электронно-дырочная пара;
- 5) два взаимодействующих экситона (биэкситон);
- 6) и т.д.

В первом случае в формировании возбужденного состояния участвуют четыре частицы, в то время как в случаях 2 и 3 — только по две зонных частицы. Тем самым плотность состояний для случая 1 много выше, чем для случаев 2 и 3. Соответственно, плотность состояний, включающих в себя дефектное состояние (случай 4), меньше, чем для случая 1, но выше, чем для случаев 2 и 3.

Разница между случаями 1 и 5 требует дополнительного обсуждения. Взаимосвязь между взаимодействующими и разделенными экситонами аналогична взаимосвязи между экситоном и электронно-дырочной парой. Разделенная электронно-дырочная пара может быть рассмотрена как предельный случай экситона, компоненты которого удалены друг от друга. Тем самым любое возбуждение, включающее в себя электрон и дырку, может рассматриваться на языке возбужденных состояний экситона. Однако такое рассмотрение во многом лишено смысла, поскольку в случае невзаимодействующих частиц нет необходимости отслеживать изменения состояния дырки при изучении свойств электрона. Тем самым граница между возбужденными состояниями экситона и разделенной электронно-дырочной парой может быть проведена с помощью критерия, что минимально значимая энергия взаимодействия становится равной некоторой выбранной малой величине  $E_{\text{int}}^{\text{min}}$ . Эта энергия может быть выбрана порядка термической энергии  $k_B T$ .

Аналогичная ситуация возникает при сравнении экситонной молекулы (случай 5) с двумя разделенными экситонами (случай 1). Рассматривать экситонную молекулу имеет смысл только в том случае, если энергия взаимодействия между двумя экситонами превышает  $E_{\text{int}}^{\text{min}}$ . В силу своей нейтральности экситоны взаимодействуют между собой слабее, чем электроны и дырки, поэтому биэкситоны должны учитываться только в относительно небольшом числе случаев.

Такое рассмотрение может быть продолжено на большее число частиц: молекулы, состоящие из трех, десяти и т.д. экситонов. Иногда такое взаимодействие оказывается крайне важным, например, для случая образования экситонных капель при достаточно высоких уровнях возбуждения (Келдыш, 1970) или в случаях образования радиационных треков.

Плотность состояний для свободных электронов (дырок) обсуждалась в разделе 4.5. Полное число состояний в зоне равно интегралу от  $g(E)$  по  $E$ :

$$\int g(E) dE = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\Omega_B} d^3k = \frac{V\Omega_B}{8\pi^3} = N/Z$$

где  $N$  — полное число электронов в кристалле, а  $Z$  полное число электронов в элементарной ячейке. Тем самым  $N/Z$  равно числу ячеек в кристалле. Полное число дефектных состояний для каждого дефектного уровня равно  $cN/Z$ , где  $c$  — молярная концентрация дефектов.

Полное число состояний для электронно-дырочных пар очевидно равно  $(N/Z)^2$  для каждой пары зон. Это число включает как разделенные электронно-дырочные пары, так и взаимодействующие электронно-дырочные пары. Полное число экситонных состояний может быть оценено следующим образом. В формировании экситона принимают участие  $N/Z$  дырочных состояний (характеризующихся, например, числом ячеек, в которых может быть расположена дырка). Если для конкретного положения дырки  $n_{ex}$  состояний имеют энергию взаимодействия больше  $E_{int}^{min}$ , то в кристалле в общей сложности может быть  $n_{ex}N/Z$  экситонных состояний. В предельном случае  $n_{ex}N/Z \ll (N/Z)^2$ . Тем не менее, отсюда не следует, что можно пренебрегать экситонными эффектами. Число экситонных состояний может быть оценено из модели экситона Ванье-Мотта, которая гарантированно применима для высоковозбужденных состояний. Главное квантовое число экситона, для которого уже можно пренебрегать взаимодействием, определяется из соотношения  $E_{int}^{min} \approx Ry^*/n_{max}^2$ . Полное число состояний от  $n=1$  до  $n_{max}$  приблизительно равно  $n_{max}^3/3$  (в предположении, что каждый уровень  $n^2$ -кратно вырожден и  $n_{max} \gg 1$ ). Тем самым  $n_{max} = \frac{1}{3}(Ry^*/E_{int}^{min})^{3/2}$  и возрастает с уменьшением минимально значимой энергии взаимодействия.

Общее правило для подсчета полного числа состояний состоит в следующем. Каждая трансляционная степень свободы вносит в общее число множитель  $N/Z$ . Если имеется  $m$  частиц, то полное число разделенных и связанных состояний равно  $(N/Z)^m$ . Для того, чтобы получить полное число разделенных состояний, необходимо из этого числа вычесть число связанных состояний:

$$(N/Z)^m - mn_2(N/Z)^{m-1} - \frac{m(m-1)}{2}n_3(N/Z)^{m-2} - \dots$$

где  $n_2$  — число связанных состояний из двух связанных частиц,  $n_3$  — число состояний из трех взаимодействующих частиц (например,

электрон, окруженный двумя дырками, три электрона и т.д.). Множители, содержащие  $m$ , имеют комбинаторное происхождение.

Такая классификация возбужденных состояний полезна только для электронных состояний в диэлектриках. Для электронных состояний в металлах и для фононных состояний во всех кристаллах нет щели между основным состоянием и минимальной энергией возбуждений. Тем самым для энергии, на конечную величину превышающую энергию основного состояния, можно найти бесконечный ряд сложных возбуждений с  $m = 1, \dots, N/Z$ , и полное число таких состояний порядка  $(N/Z)^{N/Z}$ . Это приводит к возможности полной диссипации энергии в кристалле, когда энергия одного кванта делится на бесконечное число возбуждений с бесконечно малой энергией (фононы в диэлектриках и фононы и электронно-дырочные пары вблизи поверхности Ферми в металлах). Тем не менее, сложные состояния с большим числом взаимодействующих частиц (и конечным полным числом состояний) играют основную роль в формировании метастабильных состояний (например, образование дефектов связано с когерентным возбуждением почти всех фононных мод).

Рассмотрим, к каким ограничениям приводит наличие запрещенной зоны в диэлектриках. Кристалл, имеющий избыточную энергию  $\Delta E$ , может содержать не более  $\Delta E/E_{ex}$  нейтральных электронных возбуждений, или не более  $2\Delta E/E_g$  электронов и дырок, или, при наличии дефектов в кристалле, не более  $\Delta E/E_d$  возбужденных дефектных состояний, и эти числа для конечной энергии  $\Delta E$  не особенно большие. Тем самым имеется принципиальная возможность перечислить все возможные конфигурации возбуждений. Собственные состояния гамильтониана  $|n\rangle$ , которые использовались при рассмотрении кинетических уравнений в разделе 3.4, могут идентифицироваться перечислением конечного набора квантовых чисел, соответствующих электронным возбуждениям.

Большая часть состояний  $|n\rangle$  (за исключением основного состояния системы) являются вырожденными, в частности, из-за вырождения фононной подсистемы. Состояние  $|n\rangle$  может состоять из  $m$  элементарных невзаимодействующих возбуждений (неприводимых возбуждений), которые характеризуются энергиями  $E_i$  и волновыми функциями  $|i\rangle$ . Энергия состояния  $|n\rangle$  является суммой энергий элементарных возбуждений:

$$E_n = E_0 + \sum_{i=1}^m E_i ,$$

а волновая функция — произведением элементарных волновых функций



$$|n\rangle = \prod_{i=1}^m |i\rangle.$$

Каждая функция  $|i\rangle$  характеризуется набором квантовых чисел, которые дают полное описание соответствующего неприводимого возбуждения (импульс электрона или дырки, полный импульс и набор квантовых чисел  $\lambda$  для экситона и т.д.), и являются функциями соответствующего числа пространственных координат (одной для электрона или дырки, двух для экситона, что соответствует внутренним координатам электрона и дырки, формирующим экситон, и т.д.). Тем самым матричные элементы оператора дипольного момента  $\mathbf{D}_{nm}$ , определенные в (3.16), могут быть выражены через матричные элементы оператора дипольного момента  $\mathbf{D}_{ij}$ , вычисленных с помощью волновых функций элементарных возбуждений.

Такое рассмотрение позволяет перевести описание динамики возбуждений с языка состояний полной системы  $|n\rangle$  на язык состояний элементарных возбуждений  $|i\rangle$ . Переходы между состояниями, которые вносят вклад в интеграл столкновений  $I_n$  (3.47)–(3.49), включают переходы, в которых происходят изменения только нескольких элементарных возбуждений, в то время как остальные возбуждения остаются неизменными.

Можно ввести понятие элементарного акта взаимодействия между элементарными возбуждениями. Интеграл столкновений, обсуждавшийся в разделе 3.4, включают в себя только процессы, связанные с испусканием и поглощением фотонов любого типа, то есть нейтральных возбуждений. Тем самым все элементарные акты взаимодействия сохраняют заряд. Эти элементарные акты могут быть созданием или уничтожением экситона, образованием или аннигиляцией в одном столкновении электрона и дырки, образованием ионизованного состояния центра и электрона в зоне проводимости, и при этом остальные неприводимые возбужденные состояния остаются неизменными.

Кинетическое уравнение, описанное в разделе 3.4, является уравнением больцмановского типа. Это предполагает, что длительность акта взаимодействия много короче времени между элементарными актами рассеяния. Поэтому такие кинетические уравнения могут описывать только слабо взаимодействующие возбуждения. Это означает, что элементарные возбуждения должны быть выбраны таким образом, чтобы учитывать сильное взаимодействие между частицами, которое приводит к образованию структуры элементарных возбуждений. Например, сильное рассеяние низкоэнергетического электрона на низкоэнергетической дырке будет правильно учитываться при рассмотрении экситонного состояния в области континуума энергий, а не при рассмотрении отдельных электронных и дырочных состояний. Тем самым временной критерий применимости

кинетического уравнения бoльцмановского типа соответствует об-сужденному выше энергетическому критерию существования незави-симых элементарных возбуждений.

В таком приближении матричные элементы  $\mathbf{D}_{nm}$  и  $\rho_{nm}$  отличны от нуля только в том случае, если  $m$  отличается от  $n$  квантовыми чис-лами только одного элементарного возбуждения, а квантовые числа остальных возбуждений сохраняются (это эквивалентно пренебре-жением тройными столкновениями в уравнении Больцмана). Набор квантовых чисел включает в себя основное состояние любого возбуж-дения — то есть его отсутствие. Поскольку все изменения возбужде-ний при взаимодействии с фотонами не могут изменить заряд, по от-дельности электрон и дырка не могут быть созданы или исчезнуть. Тем самым матричные элементы, например, оператора  $\hat{\rho}$ , могут иметь индексы  $\rho_{0\lambda}$  и  $\rho_{\lambda\lambda'}$  для переходов между состояниями нейтральных возбуждений, и  $\rho_{0,\mathbf{k}_e\mathbf{k}'_v}$ ,  $\rho_{\mathbf{k}_e\mathbf{k}'_c}$ ,  $\rho_{\mathbf{k}_v\mathbf{k}'_c}$  для переходов, в которых участ-вуют электроны и дырки. Процесс образования двух частиц (одного электрона и одной дырки) является в действительности одночастич-ным процессом, что наиболее явно проявляется в картине одноэлект-ронных состояний (см. раздел 5.1).

## 17.2 Функции распределения

Полная функция распределения  $f_n$ , использованная в разделах 3.2—3.4, предусматривает задание квантовых чисел всех элементар-ных возбуждений, входящих в состояние  $|n\rangle$ . Это означает, что необ-ходимо задать все возможные типы элементарных возбуждений  $\alpha$  ( $\alpha = e, h, ex$  и т.д.), число таких возбуждений  $N_\alpha$  в состоянии  $|n\rangle$  и квантовые числа  $i_m^\alpha$ , характеризующие каждое  $m$ -е элементарное воз-буждение ( $i_m^\alpha$  может быть набором чисел):

$$f_n(t) = \left\{ f_{N_e N_h N_{ex} \dots} (i_1^e, \dots, i_{N_e}^e; i_1^h, \dots, i_{N_h}^h; i_1^{ex}, \dots, i_{N_{ex}}^{ex}; \dots; t) \right\},$$

$$N_e = 0, 1, \dots, \infty; N_h = 0, 1, \dots, \infty; N_{ex} = 0, 1, \dots, \infty; \dots \quad (17.1)$$

Эта полная функция распределения предполагается нормированной:

$$\sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \int f_{N_e N_h N_{ex} \dots} \prod_{m_e=1}^{N_e} di_{m_e}^e \prod_{m_h=1}^{N_h} di_{m_h}^h \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} di_{m_{ex}}^{ex} \dots = 1. \quad (17.2)$$

Здесь сумма включает в себя суммирование по всем типам возбужде-ний:

$$\sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \equiv \sum_{N_e=0}^{\infty} \sum_{N_h=0}^{\infty} \sum_{N_{ex}=0}^{\infty} \dots$$

Интеграл по  $i_m^\alpha$  предполагает интегрирование по всем непрерывным квантовым числам или суммирование по дискретным числам (например, трехмерное интегрирование для электронов и дырок, шестимерное интегрирование для ионизованных состояний экситона совместно с трехмерным интегрированием и суммированием по трем дискретным квантовым числам для связанных состояний экситонов и т.д.).

Можно ввести одночастичные и многочастичные функции распределения. Например, одноэкситонная функция распределения может быть введена как

$$f_{ex}(i^{ex}) = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \int \sum_{m'_{ex}=1}^{N_{ex}} \delta(i^{ex} - i_{m'_{ex}}^{ex}) f_{N_e N_h N_{ex} \dots} \times \quad (17.3)$$

$$\times \prod_{m_e=1}^{N_e} di_{m_e}^e \prod_{m_h=1}^{N_h} di_{m_h}^h \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} di_{m_{ex}}^{ex} \dots$$

Здесь дельта-функция является шестимерной для состояний экситона в области непрерывного спектра и произведением трехмерной дельта-функции и трех символов Кронекера для дискретных состояний. Суммирование по  $N_{ex}$  очевидно начинается со значения 1, а не с нуля. Обратим внимание, что для этих функций распределения мы используем обозначение  $f$ , а не  $f$ , которое используется для полного описания возбуждений (17.1).

Функции распределения для двух возбуждений вводятся аналогичным образом. Обратим внимание на определение функций, описывающих одинаковые типы возбуждений и разные типы возбуждений. Различие очевидно из сравнения следующих двух примеров:

$$f_{e,e}(i_1^e, i_2^e) = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \int \sum_{m'_e=1}^{N_e} \sum_{m''_e=m'_e+1}^{N_e} \delta(i_1^e - i_{m'_e}^e) \delta(i_2^e - i_{m''_e}^e) \times$$

$$\times f_{N_e N_h N_{ex} \dots} \prod_{m_e=1}^{N_e} di_{m_e}^e \prod_{m_h=1}^{N_h} di_{m_h}^h \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} di_{m_{ex}}^{ex} \dots,$$

$$f_{e,h}(i^e, i^h) = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \int \sum_{m'_e=1}^{N_e} \sum_{m'_h=1}^{N_h} \delta(i^e - i_{m'_e}^e) \delta(i^h - i_{m'_h}^h) \times$$

$$\times f_{N_e N_h N_{ex} \dots} \prod_{m_e=1}^{N_e} di_{m_e}^e \prod_{m_h=1}^{N_h} di_{m_h}^h \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} di_{m_{ex}}^{ex} \dots,$$

и связано с необходимостью избежать двойного учета возбуждений одного типа.

Энергия системы и многие другие характеристики могут быть определены из одноэлектронных функций распределения. Например, среднее число возбуждений определенного типа (например, экситонов) может быть найдено интегрированием

$$\overline{N_{ex}} = \int f_{ex}(i^{ex}) di^{ex},$$

а их средняя энергия равна

$$\overline{E_{ex}} = \int E_{ex}(i^{ex}) f_{ex}(i^{ex}) di^{ex},$$

где  $E_{ex}(i^{ex})$  — энергия экситона с квантовыми числами  $i^{ex}$ .

Функции распределения с двумя возбуждениями полезны при описании взаимодействия различных электронных возбуждений. Ниже подробно описываются примеры применения этого подхода.

## § 18 Миграция заряженных возбуждений

### 18.1 Рассеяние электронов и дырок на фононах

В данном разделе мы подробно обсудим механизм миграции электронов и дырок. Прежде всего подчеркнем различие между миграцией возбуждений, включающий перенос заряда, и перенос незагруженных возбуждений.

Заряженными возбуждениями являются различные типы электронных и дырочных состояний в кристалле. Электроны и дырки, энергии которых лежат в пределах разрешенных зон, часто описываются блоховскими волнами. Такие электроны имеют определенные значения импульса, а их координаты не определены в силу соотношения неопределенности Гейзенберга. Такая идеальная картина плохо применима в реальных кристаллах. Электрон должен рассматриваться как волновой пакет. Импульс и координата такого пакета могут быть определены одновременно с точностью, соответствующей соотношению неопределенности.

Ситуация в кристалле усложняется тем фактом, что зонный электрон (дырка) не является стабильным возбуждением, но испытывает многочисленные акты рассеяния. Основными каналами рассеяния является рассеяние на электронных возбуждениях, на фононах и на дефектах решетки. При этом все акты рассеяния можно разделить на процессы с сохранением энергии (упругое рассеяние), с приближенным сохранением энергии (квазиупругое рассеяние) и процессы с существенным изменением энергии (неупругое рассеяние). Изменение импульса возбуждения без изменения его энергии возможно только в процессах взаимодействия электронных возбуждений с очень тяжелыми образованиями (границей кристалла, дислокациями и дефектами). Таким образом, в чистом виде упругие процессы рассеяния не являются универсальным типом этого процесса.

Наиболее общим типом рассеяния является квазиупругое рассеяние (рассеяние на фононах, на дефектах с учетом фононов, или на дефектах с незначительным изменением их электронного состояния). Существенно неупругое рассеяние часто в результате приводит к созданию новых электронных возбуждений (возбужденных состояний дефектов, экситонов, электронно-дырочных пар и т.д.) или дефектов кристаллической решетки (например, вакансий и межузельных

атомов). Неупругие процессы, в результате которых создаются новые электронные возбуждения, имеют пороговое поведение по энергии из-за того, что спектр электронных возбуждений в диэлектрике начинается при конечном значении энергий. В металлах для создания электронно-дырочных пар в процессе неупругого рассеяния такого порога не наблюдается. Аналогичное пропадание порога происходит в полупроводниках, а также в диэлектриках при высокой степени возбуждения, в которых имеется достаточно высокая концентрация свободных электронов и дырок. Существенно неупругие процессы будут подробно обсуждаться ниже (в §26 и разделе 29.2). В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением квазиупругого рассеяния. Эти процессы играют основную роль в механизме миграции заряженных возбуждений.

В первую очередь рассмотрим процессы термализации электронных возбуждений. При этом не будут рассматриваться процессы, которые приводят к изменению числа и типов электронных возбуждений. Для этого можно воспользоваться кинетическим уравнением (3.47), которое описывает рассеяние электронных возбуждений путем излучения и поглощения электромагнитных квантов без отслеживания судьбы этих фотонов. Необходимо отметить, что поляризационные фононы являются поляритами, которые состоят из смещения ионной подсистемы и электромагнитного поля. Заряженные частицы в твердых телах взаимодействуют только с полевой компонентой поляризационного фонона, и поэтому применимы уравнения, описанные в разделе 3.4. Смещение ионов учитывается в этом уравнении за счет использования диэлектрической проницаемости, которая является комплексной функцией для энергий, соответствующих инфракрасной области поглощения.

Вначале рассмотрим случай термализации свободного зонного электрона за счет взаимодействия с поляризационными фононами. Диэлектрическая проницаемость для области энергий, соответствующей оптическим фононам, может быть записана в следующей форме:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \Omega_{TO}^2}{\omega^2 - \Omega_{TO}^2}$$

(здесь мы пренебрегаем пространственной дисперсией фононных частот), или (воспользовавшись соотношением  $\Omega_{LO}^2 = \Omega_{TO}^2 \epsilon_0 / \epsilon_{\infty}$ )

$$\epsilon^{-1}(\omega) = \epsilon_{\infty}^{-1} + \frac{(\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1}) \Omega_{LO}^2}{\omega^2 - \Omega_{LO}^2}.$$

Легко видеть, что полюс  $\epsilon(\omega)$  расположен на частоте поперечного фонона  $\Omega_{TO}$ , в то время как ноль  $\epsilon(\omega)$  — на частоте продольного  $\Omega_{LO}$ .

Для функции потерь энергии  $\epsilon^{-1}(\omega)$  положение полюса и нуля меняются местами.

Флуктуации продольного электромагнитного поля в кристалле определяются  $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$ :

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon(\omega, \mathbf{k})}\right) = \frac{\pi\Omega_{LO}}{2\epsilon^*} [\delta(\omega - \Omega_{LO}) - \delta(\omega + \Omega_{LO})], \quad (18.1)$$

где  $\epsilon^*$  — эффективная диэлектрическая проницаемость ионной подсистемы, определенная соотношением (14.9). Энергия флуктуаций электромагнитного поля  $\sigma_{\omega\mathbf{k}}$ , связанных с  $LO$ -фононами, определяется из уравнений (3.40), (3.46):

$$\sigma_{\omega\mathbf{k}} = \frac{\hbar\Omega_{LO} n_{LO}}{\epsilon^*} [\delta(\omega - \Omega_{LO}) + \delta(\omega + \Omega_{LO})], \quad (18.2)$$

где  $n_{LO} = (e^{\hbar\Omega_{LO}/k_B T} - 1)^{-1}$  — число заполнения моды  $LO$ -фононов (напоминаем, что нулевые флуктуации учитываются в (3.47) отдельно). Подстановка (18.1) и (18.2) в уравнение (3.47) и интегрирование  $I_n$  по  $\omega$  дает

$$\begin{aligned} I_n &= \frac{V^2\Omega_{LO}}{(2\pi)^4 \hbar\epsilon^*} \int d^3k_m d^3k \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} (|\rho_{nm}|^2)_{-\mathbf{k}} \times \\ &\quad \times \{n_{LO} [\delta(\omega_{nm} - \Omega_{LO}) + \delta(\omega_{nm} + \Omega_{LO})](f_m - f_n) - \\ &\quad - [f_n \delta(\omega_{nm} - \Omega_{LO}) - f_m \delta(\omega_{nm} + \Omega_{LO})]\} = \\ &= \frac{V^2\Omega_{LO}}{(2\pi)^4 \epsilon^*} \int d^3k_m d^3k \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} (|\rho_{nm}|^2)_{-\mathbf{k}} \times \\ &\quad \times \{\delta(E_n - E_m - \hbar\Omega_{LO})[n_{LO}f_m - (n_{LO} + 1)f_n] + \\ &\quad + \delta(E_n - E_m + \hbar\Omega_{LO})[(n_{LO} + 1)f_m - n_{LO}f_n]\}. \end{aligned} \quad (18.3)$$

Здесь мы предположили, что состояния в зонах характеризуются только импульсом  $\hbar\mathbf{k}_m$ , и заменили суммирование по  $m$  интегрированием по  $\mathbf{k}_m$ . В ядре кинетического уравнения использован матричный элемент плотности заряда  $\rho$ , а не дипольного момента  $\mathbf{D}$ , поскольку рассматриваются только продольные фононы. Поскольку мы предполагаем, что число электронных возбуждений не меняется, можно рассматривать систему, в которой имеется только один электрон (дырка). В этом случае нет различия между одноэлектронной функцией распределения  $f_n$  и многочастичной  $f_n$ .

Для простоты предположим, что зонные состояния описываются простыми плоскими волнами. Тогда матричный элемент плотности

заряда  $\rho$ , в координатном представлении равный  $\rho_{nm}(\mathbf{r}) = eV^{-1} e^{i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m)\mathbf{r}}$ , может быть записан в импульсном представлении как

$$\rho_{nm}(-\mathbf{k}) = eV^{-1} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k}).$$

Отсюда

$$\rho_{nm}(-\mathbf{k}) \rho_{nm}(-\mathbf{k}') = e^2 V^{-2} (2\pi)^6 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k})$$

и в соответствии с определением (3.27)

$$\left( |\rho_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} = e^2 V^{-2} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k}). \quad (18.4)$$

Это выражение определяет формфактор свободного электрона (дырки). Интеграл столкновений для любых других свободных возбуждений может быть записан таким же способом заменой (18.4) на соответствующий формфактор (например, для экситона необходимо использовать выражение (15.4)).

Таким образом, интеграл столкновений, описывающий взаимодействие свободных частиц, имеющих волновой вектор  $\mathbf{k}_n$ , с подсистемой  $LO$ -фононов, может быть записан в форме

$$\begin{aligned} I_n = & \frac{e^2 \Omega_{LO}}{2\pi \epsilon^*} \int d^3k \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} \{ \delta(E(\mathbf{k}_n) - E(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) - \hbar\Omega_{LO}) \times \\ & \times [n_{LO} f(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) - (n_{LO} + 1) f(\mathbf{k}_n)] + \\ & + \delta(E(\mathbf{k}_n) - E(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) + \hbar\Omega_{LO}) \times \\ & \times [(n_{LO} + 1) f(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) - n_{LO} f(\mathbf{k}_n)] \}. \end{aligned} \quad (18.5)$$

Коэффициент перед  $f(\mathbf{k}_n)$  может быть записан в форме  $\tau$ -приближения времени жизни:  $I_n = \dots - f(\mathbf{k}_n)/\tau_n$ , где  $\tau_n$  — время жизни состояния  $n$ . Это время жизни связано с шириной поляронного состояния, введенной в §14. Энергия поляронного состояния имеет мнимую часть  $i\Gamma$ . Тем самым волновая функция зависит от времени как  $\exp((i \operatorname{Re} E - \Gamma)t/\hbar)$ , то есть вероятность полярону оставаться в состоянии  $n$  уменьшается как  $e^{-2\Gamma t/\hbar}$ . Такая временная зависимость должна совпадать с решением кинетического уравнения  $e^{-t/\tau_n}$ . Отсюда  $\tau_n^{-1} = 2\Gamma/\hbar$ , что подтверждается сравнением выражений (18.5) и (14.12). Такое рассуждение дополнительно подтверждает, что ширина состояния определяется переходами в другие состояния.

Интеграл столкновений можно упростить в случае параболического закона зависимости энергии частицы с массой  $m^*$ , а также если предположить, что функция распределения зависит только от



энергии частицы, но не от ее импульса. Для того чтобы получить кинетическое уравнение для функции распределения, зависящей от энергии, необходимо в функцию распределения включить плотность состояний:

$$f(E) = \frac{V}{8\pi^3} \int d^3k f_{\mathbf{k}} \delta(E - E(\mathbf{k})) = g(E) f_{\mathbf{k}(E)}. \quad (18.6)$$

Плотность состояний для свободного зонного электрона с эффективной массой  $m^*$  представлена уравнением (4.10). Последнее соотношение справедливо для изотропных систем. Таким образом, кинетическое уравнение для  $f(E)$  может быть записано в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(E)}{\partial t} = & \left[ \frac{g(E) n_{LO} f(E - \hbar\Omega_{LO})}{g(E - \hbar\Omega_{LO}) \tau_{LO}^0(E)} - \frac{(n_{LO} + 1) f(E)}{\tau_{LO}^0(E)} \right] \theta(E - \hbar\Omega_{LO}) + \\ & + \left[ \frac{(n_{LO} + 1) f(E + \hbar\Omega_{LO})}{\tau_{LO}^0(E + \hbar\Omega_{LO})} - \frac{g(E + \hbar\Omega_{LO}) n_{LO} f(E)}{g(E) \tau_{LO}^0(E + \hbar\Omega_{LO})} \right] \end{aligned} \quad (18.7)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(E)}{\partial t} = & \frac{n_{LO} + 1}{\tau_{LO}^0(E)} g(E) \times \\ & \times \left[ \frac{f(E - \hbar\Omega_{LO})}{g(E - \hbar\Omega_{LO})} e^{-\hbar\Omega_{LO}/k_B T} - \frac{f(E)}{g(E)} \right] \theta(E - \hbar\Omega_{LO}) - \\ & - \frac{n_{LO} + 1}{\tau_{LO}^0(E + \hbar\Omega_{LO})} e^{\hbar\Omega_{LO}/k_B T} g(E + \hbar\Omega_{LO}) \times \\ & \times \left[ \frac{f(E)}{g(E)} e^{-\hbar\Omega_{LO}/k_B T} - \frac{f(E + \hbar\Omega_{LO})}{g(E + \hbar\Omega_{LO})} \right], \end{aligned} \quad (18.8)$$

где время жизни для нулевой температуры  $\tau_{LO}^0$  определяется как

$$\frac{1}{\tau_{LO}^0(E)} = \frac{e^2 \Omega_{LO} \sqrt{2m^*}}{2\varepsilon^* \hbar \sqrt{E}} \ln \left| \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\Omega_{LO}}}{\sqrt{E} - \sqrt{E - \hbar\Omega_{LO}}} \right|. \quad (18.9)$$

Кинетическое уравнение (18.7) является разностным уравнением, который выражает изменение функции распределения при энергии  $E$  через значения этой же функции при энергиях  $E$  и  $E \pm \hbar\Omega_{LO}$ . Первый член в (18.7) отличен от нуля только в том случае, если энергия частицы больше энергии  $LO$ -фонона. Можно легко удостовериться, что подстановка равновесной функции распределения

$f_0(E) \sim g(E)e^{-E/k_B T}$  в уравнение (18.8) приводит к равенству  $I(f_0(E))=0$ . Это означает, что больцмановская функция действительно является стационарной, поскольку  $\partial f_0/\partial t = 0$ .

Если энергия частицы больше, чем энергия оптического фонона ( $E \gg \hbar\Omega_{LO}$ ), то выражение для времени жизни упрощается:

$$\frac{1}{\tau_{LO}^0(E)} \approx \frac{e^2 \Omega_{LO} \sqrt{2m^*}}{2\varepsilon^* \hbar \sqrt{E}} \ln \frac{4E}{\hbar\Omega_{LO}}.$$

### 18.2 Охлаждение горячих возбуждений за счет испускания оптических фононов

Для нулевой температуры в интеграле столкновений остаются только уходящий член (с отрицательным знаком) в первой скобке уравнения (18.8) и приходный член (с положительным знаком) во второй скобке:

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = -\frac{f(E)}{\tau_{LO}^0(E)} \theta(E - \hbar\Omega_{LO}) - \frac{f(E + \hbar\Omega_{LO})}{\tau_{LO}^0(E + \hbar\Omega_{LO})}. \quad (18.10)$$

Уходящий член отличен от нуля только для  $E > \hbar\Omega_{LO}$ , и поэтому для меньших энергий и нулевых температур время жизни  $\tau(E)$  становится бесконечным. Это уже обсуждалось в §14. Для таких низких температур в кинетическом уравнении остаются только члены с  $f(E)$  и  $f(E + \hbar\Omega_{LO})$ . Эта особенность дает возможность легко решить кинетическое уравнение: необходимо спуститься вниз по лесенке энергий  $E_i - n\hbar\Omega_{LO}$ , стартуя с начальной энергии частицы  $E_i$  и заканчивая конечной энергией  $E_f = E_i - n_{\max}\hbar\Omega_{LO}$ , где полное число испущенных фононов определяется неравенством  $0 < E_f < \hbar\Omega_{LO}$ .

Предположим, что в момент времени  $t=0$  частица появляется на уровне с энергией  $E_i$ . Для простоты мы будем нумеровать уровни энергии, начиная с  $E_f$ , и обозначая соответствующую функцию распределения как  $f_n$  ( $n=0, 1, \dots, n_{\max}$ , где  $n_{\max} = \lfloor E_i/\hbar\Omega_{LO} \rfloor$ ). Кинетические уравнения для фурье-компонент  $f_n(\omega)$  могут быть получены из (18.10) в виде

$$\begin{aligned} -i\omega f_{n_{\max}} &= -f_{n_{\max}}/\tau_{n_{\max}}; \\ -i\omega f_n &= -f_n/\tau_n + f_{n+1}/\tau_{n+1} \quad \text{для } 1 < n < n_{\max}; \\ -i\omega f_0 &= f_1/\tau_1. \end{aligned} \quad (18.11)$$

Боле удобно вначале рассчитать величину  $f_1/\tau_1$ . Это можно сделать благодаря рекуррентной структуре уравнений (18.11):

$$f_1/\tau_1 = \prod_{i=1}^{n_{\max}} \frac{1}{1 - i\omega\tau_i} = \exp\left[-\sum_{i=1}^{n_{\max}} \ln(1 - i\omega\tau_i)\right]. \quad (18.12)$$

Если  $n_{\max}$  достаточно велико, то сумма экспонент может быть заменена интегралом. Нас интересуют времена, намного большие времени жизни для одного уровня, поскольку частица в конечном состоянии появляется только после многократного рассеяния. Таким способом уравнение (18.12) может быть упрощено:

$$\begin{aligned} f_1/\tau_1 &= \exp\left[-\int_{\hbar\Omega_{LO}}^{E_i} \ln(1 - i\omega\tau(E)) \frac{dE}{\hbar\Omega_{LO}}\right] \approx \\ &\approx \exp\left(i\omega\Delta t_{LO} - \frac{1}{2}\omega^2 D_{LO}^t\right), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \Delta t_{LO} &= \sum_{i=1}^{n_{\max}} \tau_i \approx \int_{\hbar\Omega_{LO}}^{E_i} \tau(E) \frac{dE}{\hbar\Omega_{LO}}, \\ D_{LO}^t &= \sum_{i=1}^{n_{\max}} \tau_i^2 \approx \int_{\hbar\Omega_{LO}}^{E_i} \tau^2(E) \frac{dE}{\hbar\Omega_{LO}}. \end{aligned}$$

Обратное фурье-преобразование дает временную зависимость скорости прихода на нижнее состояние:

$$f_1(t)/\tau_1 = \sqrt{2\pi D_{LO}^t} \exp\left[-\frac{(t - \Delta t_{LO})^2}{2D_{LO}^t}\right].$$

Таким образом, частицы появляются на нулевом уровне через время  $\Delta t_{LO}$  после их создания в исходном состоянии, а дисперсия моментов прихода на нижний уровень равна  $\sqrt{D_{LO}^t}$ . Функция распределения на нулевом уровне равна

$$f_0(t) = \frac{1}{2} \left[1 + \Phi\left(\frac{t - \Delta t_{LO}}{\sqrt{2D_{LO}^t}}\right)\right],$$

где  $\Phi(x)$  — функция ошибок. Полученный результат имеет диффузионную природу, а причина «размазки» времени прихода связана с вероятностным характером перехода с одного уровня на другой.

Электрон (дырка) с энергией  $E$  может быть описана как квазиклассическая частица, расположенная в точке  $\mathbf{r}$  и обладающая скоростью  $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \partial E(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k}$ . В модели с параболическим законом дисперсии скорость равна  $\hbar \mathbf{k}/m^*$ . Таким образом, частица за время  $t$  сдвигается

из точки  $\mathbf{r}$  в точку  $\mathbf{r} + \mathbf{v}t$ . Средний сдвиг частицы, находящейся на определенном уровне, за время жизни на данном уровне, равно  $v\tau_i$ . Для расчета полного сдвига за все время остывания можно выделить два предельных случая. В первом случае предполагается, что испускание фонона не изменяет направление движения. При этом полный сдвиг частицы от места своего рождения за время остывания  $\Delta r_{LO}$  может быть оценено как

$$\Delta r_{LO} = \sum_{i=1}^{n_{\max}} v\tau_i \approx \int_{\hbar\Omega_{LO}}^{E_i} v(E)\tau(E) \frac{dE}{\hbar\Omega_{LO}}. \quad (18.13)$$

В другом предельном случае предполагается, что при каждом рассеянии информация о направлении движения полностью теряется. Как и для случая брауновского движения, квадрат полного сдвига частицы определяется суммированием квадратов элементарных сдвигов:

$$(\Delta r_{LO})^2 = \sum_{i=1}^{n_{\max}} v^2\tau_i^2 \approx \int_{\hbar\Omega_{LO}}^{E_i} v^2(E)\tau^2(E) \frac{dE}{\hbar\Omega_{LO}}. \quad (18.14)$$

Движение частицы в первом случае имеет характер замедляющегося перемещения в одном направлении и носит диффузионный характер во втором случае. Можно показать, что при взаимодействии с оптическими фононами частица «помнит» направление своего перемещения в течении примерно  $\ln(4E/\hbar\Omega_{LO})$  рассеяний. Таким образом, сдвиг частицы имеет промежуточное значение между значениями, вычисляемыми по формулам (18.13) и (18.14). Частичная память о направлении движения связана с наличием  $|\mathbf{k}|^2$  в знаменателе уравнения (18.5), что дает предпочтение рассеянию с малым изменением импульса частицы (и тем самым малым изменением направления движения). Для других механизмов рассеяния ситуация может существенно отличаться.

### 18.3 Кинетическое уравнение в приближении дрейфа по энергии

При предыдущем рассмотрении остывания быстрой частицы учитывалось только взаимодействие с продольными оптическими фононами, связанными с поляризацией и продольными электрическими полями. Другие типы взаимодействия (например, деформационное взаимодействие с акустическими фононами) не связано напрямую с макроскопическими полями и тем самым не вносят вклад в интеграл столкновений в форме (3.47). Однако окончательное выражение для интеграла столкновений с акустическими фононами совпадает с (18.3), если заменить множитель  $F_{\text{opt}}^s$  (заданный уравнением

(14.11)) на  $F_{ac}^s$  (14.2) и провести суммирование по всем ветвям фононов. Поскольку энергии акустических фононов начинаются прямо от нуля, нет области температур, в которой можно пренебречь процессами поглощения фононов. В то время как оптические фононы играют основную роль на первых стадиях термализации частицы, взаимодействие с акустическими фононами завершают ее термализацию. В состоянии термического равновесия число актов испускания фононов равно числу актов их поглощения. Тем самым полное время жизни электрона или дырки в свободном термализованном состоянии на дне (потолке) соответствующей зоны не определяется процессами взаимодействия с фононами. Это время жизни определяется другими процессами (в основном, захватом на ловушки, автолокализацией, рекомбинацией и т.д.). Кинетика некоторых из этих процессов будет обсуждена ниже.

Вероятности различных процессов суммируются в интеграле столкновений. Тем самым полное время жизни может быть определено как

$$\tau_{tot}^{-1} = \sum_s \tau_s^{-1}$$

и короче минимального парциального времени жизни.

Кинетическое уравнение может быть записано в общем виде, если функция распределения зависит только от энергии, и числа заполнения состояний с одинаковой энергией, но отличающимися другими квантовыми числами, пропорциональны соответствующим парциальным плотностям состояний. В таком приближении можно ввести функцию распределения  $f(E)$  (18.6), и кинетическое уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(E)}{\partial t} = & \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d\omega \int \frac{d^3k}{k^2} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} \right) \left\{ \sum_{m < n} (|\rho_{nm}|^2)_{-\mathbf{k}} \times \right. \\ & \times \delta(\hbar\omega - E_n + E_m) \delta(E - E_n) \left[ \frac{n_\omega f(E - \hbar\omega)}{g(E - \hbar\omega)} - \frac{(n_\omega + 1)f(E)}{g(E)} \right] + \\ & + \sum_{m > n} (|\rho_{nm}|^2)_{-\mathbf{k}} \delta(\hbar\omega - E_m + E_n) \delta(E - E_n) \times \\ & \left. \times \left[ \frac{(n_\omega + 1)f(E + \hbar\omega)}{g(E + \hbar\omega)} - \frac{n_\omega f(E)}{g(E)} \right] \right\}, \end{aligned}$$

где  $n_\omega = [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]^{-1}$ . Энергии  $E_n$  предполагаются растущими с ростом индекса  $n$ . Если ввести среднее значение матричного

элемента взаимодействия между состояниями с энергиями  $E$  и  $E'$  с помощью определения

$$M_{\mathbf{k}}(E', E) g(E') g(E) \equiv \frac{1}{k^2} \sum_{nm} \left( |p_{nm}|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \delta(E' - E_m) \delta(E - E_n), \quad (18.15)$$

кинетическое уравнение можно упростить:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(E)}{\partial t} = & \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d\omega \int d^3k \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} \right) \left\{ M_{\mathbf{k}}(E, E - \hbar\omega) \times \right. \\ & \times g(E) g(E - \hbar\omega) (n_\omega + 1) \left[ \frac{f(E - \hbar\omega)}{g(E - \hbar\omega)} e^{-\hbar\omega/k_B T} - \frac{f(E)}{g(E)} \right] - \\ & - M_{\mathbf{k}}(E + \hbar\omega, E) g(E + \hbar\omega) g(E) \times \\ & \left. \times n_\omega e^{-\hbar\omega/k_B T} \left[ \frac{f(E)}{g(E)} e^{-\hbar\omega/k_B T} - \frac{f(E + \hbar\omega)}{g(E + \hbar\omega)} \right] \right\}. \quad (18.16) \end{aligned}$$

Если учитывать взаимодействие только с фононами, интегрирование по  $\omega$  может быть ограничено максимальной частотой оптического фонона  $\Omega_M$ . Если  $f(E)$  является достаточно гладкой функцией, и  $\hbar\Omega_M \ll E$ , можно разложить  $f(E)$  в ряд Тейлора, и окончательно получим уравнение диффузии по энергии

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} \left\{ D^E(E) g(E) e^{-E/k_B T} \frac{\partial}{\partial E} \left[ \frac{f(E)}{g(E)} e^{E/k_B T} \right] \right\}, \quad (18.17)$$

где коэффициент диффузии по энергии равен

$$\begin{aligned} D^E(E) = & \frac{\hbar^2}{2\pi^2} \int_0^{\Omega_M} d\omega \int d^3k \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} \right) \times \\ & \times \omega^2 \left[ (n_\omega + 1) M_{\mathbf{k}}(E, E - \hbar\omega) g(E - \hbar\omega) + \right. \\ & \left. + n_\omega M_{\mathbf{k}}(E, E + \hbar\omega) g(E + \hbar\omega) \right]. \quad (18.18) \end{aligned}$$

Это выражение для диффузии по энергии может быть использовано и для расчета скорости релаксации в пьезо- и сегнетоэлектрических кристаллах, в которых акустические фононы имеют значительную поляризационную компоненту.

Оценим средний квадрат (18.15) матричного элемента для параболического закона дисперсии электрона с массой  $m^*$ . Поскольку закон дисперсии зависит только от абсолютного значения  $\mathbf{k}$ , матричный элемент также является изотропным. После подстановки

соотношения (18.4) в (18.15) и перехода от суммирования по  $n$  и  $m$  к интегрированию по  $\mathbf{k}_n$  и  $\mathbf{k}_m$ , можно получить

$$\begin{aligned}
M_{\mathbf{k}}(E', E)g(E')g(E) &= \frac{e^2 V}{(2\pi)^3 k^2} \int d^3 k_m \int d^3 k_n \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k}) \times \\
&\times \delta\left(E' - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_m^2}{2m^*}\right) \delta\left(E - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_n^2}{2m^*}\right) = \\
&= \frac{e^2 V}{(2\pi)^2 k^2} \int_{-1}^1 dx \int_0^\infty k_n^2 dk_n \delta\left(E' - \frac{\hbar^2(k_n^2 + k^2 + 2k_n k x)}{2m^*}\right) \delta\left(E - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_n^2}{2m^*}\right) = \\
&= \frac{e^2 V m^{*2}}{(2\pi)^2 k^3 \hbar^4} \int_{-1}^1 dx \delta\left(x - \frac{E' - E - \hbar^2 k^2 / 2m^*}{2\hbar k / \sqrt{2m^* E}}\right) = \\
&= \frac{e^2 V m^{*2}}{(2\pi)^2 k^3 \hbar^4} \left[ \theta\left(E' - E + \hbar k \sqrt{2E/m^*} - \hbar^2 k^2 / 2m^*\right) - \right. \\
&\quad \left. - \theta\left(E' - E - \hbar k \sqrt{2E/m^*} - \hbar^2 k^2 / 2m^*\right) \right]. \tag{18.19}
\end{aligned}$$

Здесь  $x$  — косинус угла между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_n$ ,  $\theta(x)$  — единичный скачок (функция Хевисайда).

Если воспользоваться выражением (18.1) для  $\text{Im}(-\tilde{\epsilon}^{-1})$ , справедливым для оптических фононов, можно получить выражение для коэффициента диффузии

$$g(E)D_{LO}^E(E) = \frac{V e^2 m^{*2} \Omega_{LO}^3}{4\pi^2 \epsilon^* \hbar^2} (2n_{\Omega_{LO}} + 1) \ln \left| \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar \Omega_{LO}}}{\sqrt{E} - \sqrt{E - \hbar \Omega_{LO}}} \right|.$$

После деления этого соотношения на плотность состояний  $g(E)$  (4.10) для параболического закона дисперсии, можно получить

$$D_{LO}^E(E) = \hbar^2 \Omega_{LO}^2 (2n_{\Omega_{LO}} + 1) / \tau_{LO}^0(E), \tag{18.20}$$

где  $\tau_{LO}^0(E)$  определено соотношением (18.9). Диффузионное уравнение (18.17) объясняет диффузионный характер остывания электронных состояний, описанного в разделе 18.2.

Взаимодействие с акустическими фононами может быть исследовано аналогичным образом. Гамильтониан взаимодействия с оптическими фононами отличается от гамильтониана взаимодействия с деформационными акустическими фононами заменой множителя  $F_{\text{орт}}^s$  (14.11) на  $F_{\text{ac}}^s$  (14.2). Это позволяет использовать следующее эквивалентное выражение для функции потерь энергии

$$\operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})}\right) = \frac{\sigma_s^2 k^3 v}{8c_{LA} e^2 M} [\delta(\omega - c_{LA} k) - \delta(\omega + c_{LA} k)] \quad (18.21)$$

несмотря на отсутствие макроскопического поляризационного взаимодействия с акустическими  $LA$ -фононами. В случае взаимодействия с фононами в кристаллах без центра симметрии меняется показатель степенной зависимости от  $k$  в (18.21) с  $k^3$  на  $k$ , поскольку акустические фононы в таких пьезоэлектрических кристаллах связаны с поляризацией кристалла. Функция потерь энергии в этом случае перестает быть изотропной. С другой стороны, деформационное взаимодействие с продольными оптическими фононами (которое нужно учитывать, например, в кристаллах со структурой алмаза, содержащих два одинаковых атома в элементарной ячейке) может быть описано выражением (18.1) с дополнительным коэффициентом  $k^2$  в числителе. Таким образом, для длинноволновых фононов поляризационное взаимодействие намного сильнее деформационного (если существование поляризационных фононов допускается структурой кристалла). Различие в зависимости функции потерь энергии от  $k$  для случаев оптических и акустических фононов одного и того же типа (поляризационного или деформационного) связано с наличием частоты  $\Omega$  в числителях (18.1) и (18.21). Для акустических фононов  $\Omega_{LA} = kc_{LA}$ , и тем самым для них появляется дополнительный множитель  $k$ .

Для коротковолновых фононов сила взаимодействия становится приблизительно одинаковой для обоих типов взаимодействия. Более того, нет корректной процедуры разделения поляризационного взаимодействия от деформационного. Это связано с природой деформационного взаимодействия. Продольная деформация изменяет электрические поля и потенциалы в масштабах элементарной ячейки, то есть создает микроскопические электрические поля. В длинноволновом пределе среднее значение этих полей по всей элементарной ячейке обращается в ноль. Поляризационное же взаимодействие создает при таком усреднении макроскопические электрические поля. Для коротковолновых фононов эта разница пропадает, поскольку все поля сильно меняются от одной ячейки к другой, и при усреднении не исчезают. Более подробно это обсуждается, например, в [Гантмахер, Левинсон, 1984].

Подстановка (18.21) в (18.18) дает величину коэффициента диффузии по энергии из-за взаимодействия с  $LA$ -фононами:

$$g(E)D_{LA}^E(E) = \frac{\sigma_s^2 V v m^{*2}}{16\pi^3 M c_{LA} \hbar^2} \int_0^\infty k^4 dk \times$$



$$\times \left\{ (n_{c_{LA}k} + 1) \left[ \theta \left( -c_{LA} + \sqrt{\frac{2E}{m^*} - \frac{\hbar k}{2m^*}} \right) - \theta \left( -c_{LA} - \sqrt{\frac{2E}{m^*} - \frac{\hbar k}{2m^*}} \right) \right] + \right. \\ \left. + n_{c_{LA}k} \left[ \theta \left( c_{LA} + \sqrt{\frac{2E}{m^*} - \frac{\hbar k}{2m^*}} \right) - \theta \left( c_{LA} - \sqrt{\frac{2E}{m^*} - \frac{\hbar k}{2m^*}} \right) \right] \right\}.$$

Анализируя, в каких областях квадратные скобки отличны от нуля, можно записать

$$g(E)D_{LA}^E(E) = \frac{\sigma_s^2 V \nu m^{*2} c_{LA}}{16\pi^3 M \hbar^2} \left[ \int_0^{2m^*(\sqrt{2E/m^*} - c_{LA})/\hbar} \frac{k^4 dk}{1 - e^{-\hbar c_{LA}k/k_B T}} + \right. \\ \left. + \int_0^{2m^*(\sqrt{2E/m^*} + c_{LA})/\hbar} \frac{k^4 dk}{e^{\hbar c_{LA}k/k_B T} - 1} \right]. \quad (18.22)$$

Это выражение записано для  $E > m^* c_{LA}^2/2$ . Только для таких энергий разрешенными являются как процессы поглощения, так и испускания акустических фононов. Поскольку скорость звука много меньше типичных скоростей электронов, это ограничение играет незначительную роль. Первый интеграл в (18.22) описывает процессы испускания фононов, а второй — их поглощения. Условия сосуществования обоих процессов подробно были описаны в §14.

Если энергия  $E$  относительно мала ( $E < k_B^2 T^2/8m^* c_{LA}$ ), как процесс поглощения, так и испускания имеют приблизительно одинаковые вероятности, и можно разложить экспоненты в знаменателях:

$$g(E)D_{LA}^E(E) = \frac{\sigma_s^2 V \nu m^{*4} k_B T E^2}{\pi^3 M \hbar^7}.$$

Отсюда коэффициент диффузии для относительно малых энергий равен

$$D_{LA}^E(E) = \frac{2^{3/2} \sigma_s^2 \nu m^{*5/2} k_B T E^{3/2}}{\pi M \hbar^4}. \quad (18.23)$$

Для больших энергий ( $E < k_B^2 T^2/8m^* c_{LA}$ ) знаменатель второго члена в уравнении (18.22) оказывается большим в большей части области интегрирования, в то время как знаменатель первого члена в этой же области равен единице. Тем самым в этой области энергий

основными оказываются процессы испускания относительно коротковолновых акустических фононов:

$$D_{LA}^E(E) = \frac{32\sigma_s^2 v m^*{}^3 c_{LA} E^2}{5\pi M \hbar^3}. \quad (18.24)$$

и коэффициент диффузии перестает зависеть от температуры.

Из сравнения соотношения (18.16) с выражением для  $D^E$  (18.18) легко видеть, что обратное время жизни  $\tau^{-1}(E)$  описывается выражением, имеющим ту же структуру, что и (18.18), но без множителя  $(\hbar\omega)^2$ . Тем самым для оптических фононов связь между коэффициентом диффузии по энергии и временем жизни оказывается тривиальной:

$$D_{LO}^E(E) = \hbar^2 \Omega_{LO}^2 \tau_{LO}^{-1}(E),$$

в то время как для акустических фононов эта связь не столь очевидна. Вычисление  $\tau_{LA}^{-1}(E)$  дает

$$\tau_{LA}^{-1}(E) = \frac{\sigma_s^2 v m^*{}^{3/2} k_B T E^{1/2}}{2^{1/2} \pi M \hbar^4 c_{LA}^2}$$

для низких энергий ( $E < k_B^2 T^2 / 8m^* c_{LA}$ ) и

$$\tau_{LA}^{-1}(E) = \frac{32\sigma_s^2 v m^*{}^2 E}{3\pi M \hbar^3 c_{LA}}$$

для высоких энергий ( $E > k_B^2 T^2 / 8m^* c_{LA}$ ).

Для низких температур и для энергий  $E$ , больших  $k_B T$  наиболее быстро изменяющимся множителем в квадратных скобках уравнения (18.17) является экспонента. В этом случае кинетическое уравнение может быть упрощено:

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial E} [S^E(E) f(E)], \quad (18.25)$$

где  $S^E(E) = D^E(E)/k_B T$  — скорость релаксации по энергии. Тем самым для низких температур или относительно высоких значений энергии релаксация не является дрейфом, имеющим диффузионный характер, а принимает характер монотонной потери энергии. Уравнение (18.25) можно легко решить для начального условия  $f(E)|_{t=0} = \delta(E - E_i)$ , используя стандартные методы решения уравнений с частными производными. Полное время термализации будет равно

$$\Delta t^E = \int_0^{E_i} \frac{dE}{S^E(E)}.$$

Взаимодействие с акустическими фононами важно не только для энергий  $E$ , меньших энергии оптических фононов. Было показано (Sparks et al, 1981), что скорость энергетической релаксации горячих электронов с энергиями порядка  $(0,5 \div 1)E_g$  над дном зоны проводимости в щелочно-галогидных кристаллах определяется в основном взаимодействием с акустическими фононами, а не с  $LO$ -фононами, поскольку взаимодействие электрона с фононами первого типа возрастает с ростом  $E$ , в то время как взаимодействие с оптическими фононами ослабевает (рис. 48). Это утверждение находится в согласии с энергетической зависимостью коэффициентов диффузии (18.20), (18.23) и (18.24), из которой получается зависимость  $S$  от энергии.

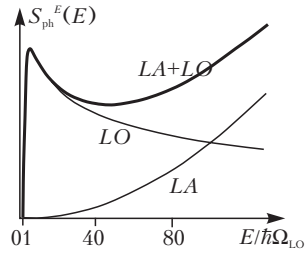


Рис. 48. Схематическая зависимость скорости релаксации по энергии при взаимодействии с продольными оптическими и акустическими фонона-

#### 18.4 Пространственная диффузия зонных возбуждений

Электроны (дырки), находящиеся в термализованном состоянии, могут перемещаться в пространстве. Если ввести функцию распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ , которая зависит не только от волнового вектора  $\mathbf{k}$  возбуждения, но также и от координаты  $\mathbf{r}$  (как уже выше было сказано, это возможно сделать в квазиклассическом пределе), производная по времени в кинетическом уравнении должна быть заменена на

$$\frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}.$$

В общем случае скорость возбуждения  $\mathbf{v}$  определяется из закона дисперсии  $E(\mathbf{k})$  для возбуждения:  $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \partial E(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}$ .

Если рассеяние приводит к быстрой релаксации по импульсу и относительно более медленной релаксацией по энергии, удобно ввести другую функцию распределения:  $f(\mathbf{r}, E)$  вместо  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ . В этом случае направление скорости возбуждения становится неопределенным и можно вывести уравнение диффузии, описывающее распространение частиц:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} - D^R(E) \frac{\partial^2 f}{\partial \mathbf{r}^2}.$$

Здесь введен зависящий от энергии коэффициент диффузии в обычном пространстве  $D^R(E)$ .

Коэффициент диффузии для термализованного состояния может быть получен из формулы

$$D_{\text{ph}}^R = \overline{D_{\text{ph}}^R(E)} = \overline{v^2(E)\tau_{\text{ph}}(E)/3} = \overline{l_{\text{ph}}^2(E)/3\tau_{\text{ph}}(E)},$$

где  $v(E)$  — скорость частицы с энергией  $E$ ,  $l_{\text{ph}} = v(E)\tau_{\text{ph}}(E)$  — средняя длина пробега по отношению к рассеянию на фононах. Для параболического закона дисперсии  $v(E) = (2E/m^*)^{1/2}$ . Поскольку диффузия играет основную роль в термализованном состоянии, взаимодействием с оптическими фононами можно пренебречь (если  $k_B T \ll \hbar\Omega_{LO}$ ). В связи с этим приведем только коэффициент пространственной диффузии для взаимодействия с акустическими фононами в термализованном состоянии:

$$D_{LA}^R(E) = \frac{(2\pi)^{1/2} M \hbar^4 c_{LA}^2}{3\sigma_s^2 v m^{*5/2} (k_B T)^{1/2}}.$$

Это выражение может быть оценено с помощью упрощенной формулы

$$D_{\text{ph}}^R \approx \bar{v}^2 \bar{\tau}_{\text{ph}} / 3 \approx \bar{l}_{\text{ph}}^2 / 3 \bar{\tau}_{\text{ph}}, \quad (18.26)$$

где  $\bar{v} = (3k_B T/m^*)^{1/2}$  — термическая скорость частицы с массой  $m^*$ ,  $\bar{\tau}_{\text{ph}}$  — среднее время рассеяния для частицы с энергией  $k_B T$ , а  $\bar{l}_{\text{ph}}$  — средняя длина пробега ( $\bar{l}_{\text{ph}} = \bar{v} \bar{\tau}_{\text{ph}}$ ).

Время жизни  $\tau_{\text{ph}}$  в формуле (18.26) в общем случае отличается от времени жизни, введенного для энергетической релаксации, поскольку оно должно описывать релаксацию импульса. Если в результате каждого акта рассеяния направление импульса делается полностью случайным, то эти два времени совпадают. В противоположном случае (например, при рассеянии на  $LO$ -фононах в ионных кристаллах) изменение импульса возбуждений для большей части актов рассеяния относительно мало. Тем самым усреднение по импульсам происходит после истечения так называемого транспортного времени жизни  $\tau_{\text{ph}}^{\text{tr}}$ , которое больше  $\tau_{\text{ph}}$ . Для поляризационных  $LO$ -фононов такое время жизни определяется формулой (18.9) без логарифмического множителя.

Если к кристаллу приложено электрическое поле  $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ , оно создает дополнительное направленное перемещение заряженных возбуждений. Такое перемещение имеет дрейфовый, а не чисто диффузионный характер, то есть центр тяжести возбуждений смещается в

направлении приложенного поля для положительных частиц и в противоположном направлении для отрицательных. Это поведение можно описать введением в кинетическое уравнение дрейфового члена:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[ D^R(E) \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - ze \mu(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}) f \right]. \quad (18.27)$$

Здесь  $ze$  — заряд частицы, а  $\mu$  — коэффициент подвижности. Этот коэффициент для термализованного состояния связан с коэффициентом пространственной диффузии соотношением Эйнштейна (см., например, Бонч-Бруевич, Калашников, 1977)

$$\mu = eD^R/k_B T.$$

Уравнение (18.27) может быть использовано и для неоднородных систем, в которых коэффициент диффузии является функцией координат.

Понятием диффузии электронных возбуждений можно пользоваться только в том случае, когда длина свободного пробега  $l_{\text{ph}}$  является минимальным параметром размерности длины, характеризующим систему. Для различных типов кристаллов  $l_{\text{ph}}$  меняется от десятых долей нанометра до десятков нанометров. Поэтому диффузионное приближение справедливо для большого числа кристаллов. В противоположном случае, когда рассеяние имеет низкую вероятность и реализуется случай газовой кинетики возбуждений, средняя длина пробега оказывается большой, и траектории движения частиц представляют собой прямые линии. Волновые функции в этом случае являются хорошими блоховскими функциями, и волновой вектор остается хорошим квантовым числом. Такой случай может реализоваться в очень чистых кристаллах при низких температурах.

### 18.5 Пространственная диффузия локализованных возбуждений

Выражение  $D_{\text{ph}}^E$  (18.26) для коэффициента пространственной диффузии через термическую скорость  $\bar{v}$  применимо только в том случае, когда длина пробега больше постоянной решетки. В противном случае необходимо использовать формулу со средней длиной свободного пробега  $l_{\text{ph}}$ .

Основными каналами дальнейшей релаксации возбуждений, которые определяют их полное время жизни в свободном состоянии, являются связывание электрона и дырки в экситон, непосредственная электронно-дырочная рекомбинация с испусканием фотона, и захват электрона или дырки дефектом любого типа (ловушкой, центром рекомбинации и т.д.) или их автолокализация. Первые два канала приводят к образованию незаряженных возбуждений, миграция

которых обсуждается ниже. В остальных случаях создаются заряженные локализованные возбуждения. Захваченные дефектами возбуждения могут располагаться только в дефектных узлах решетки, в то время как автолокализованные возбуждения могут находиться в произвольной элементарной ячейке кристалла. Радиус автолокализованных дырок в ионных кристаллах достаточно мал, и такие возбуждения должны рассматриваться на микроскопическом уровне.

Как уже обсуждалось в разделе 14.4, двухгалоидные автолокализованные дырки ( $V_K$ -центры) ориентированы в решетке NaCl в направлении  $n$ . Тем самым в процессе миграции дырок могут изменяться как их положение, так и ориентация. Углы между эквивалентными направлениями ориентации  $V_K$ -центров равны  $60^\circ$  и  $90^\circ$  (см. рис. \*). Наиболее вероятными являются скачки  $V_K$ -центров из одного положения и ориентации в другую таким образом, что один из ионов, образующих  $V_K$ -центр, остается на месте. Подобные перемещения сдвигают центр массы  $V_K$ -центра на расстояние  $a/2^{3/2}$ , где  $a$  — постоянная решетки, и при этом ось поворачивается на  $60^\circ$ . Теория диффузии с фиксированной длиной скачка  $\Delta$  дает выражение для коэффициента диффузии  $D = \Delta^2/6\tau_r$ , где  $\tau_r$  — среднее время между скачками. Скачки активируются в основном термическим способом:

$$\tau_r^{-1} = \omega_0^r \exp(-E_r/k_B T),$$

где введена энергия активации реориентации  $E_r$  и частотный фактор  $\omega_0^r$ . Тем самым коэффициент диффузии существенно зависит от температуры

$$D = \frac{a^2 \omega_0^r}{48} \exp(-E_r/k_B T).$$

Такие реориентационные скачки могут давать только относительно низкие коэффициенты диффузии автолокализованных дырок. С ростом температуры могут включаться дополнительные процессы, в частности, термическое разрушение  $V_K$ -центров. Вероятность такой делокализации также носит активационный характер:

$$\tau_d^{-1} = \omega_0^d \exp(-E_d/k_B T),$$

где  $E_d > E_r$ ,  $E_d$  — энергия активации делокализации. Дырка переходит при этом в свободное состояние, и в этом состоянии может отбежать на достаточно большое расстояние перед тем, как вторично автолокализоваться. Вероятность термической делокализации дырки значительно меньше вероятности ее реориентации, однако коэффициент диффузии может определяться именно делокализацией, поскольку длина пробега дырки в свободном состоянии много больше

длины одного скачка. Нам неизвестна подробная теория, описывающая конкуренцию между реориентацией и свободным движением дырки.

Случай диффузии электрона (дырки), захваченного на дефект, аналогичен диффузии автолокализованной дырки за исключением того, что электрон не может быть захвачен в произвольной ячейке решетки, а только в дефектной позиции. Тем самым миграция захваченных частиц должна быть связана с термоактивированным высвобождением носителей заряда из ловушек в зону проводимости (валентную зону), поскольку скачки между дефектными центрами возможны только при большой концентрации дефектов. Проблема, связанная с такими скачками по случайным образом расположенным центрам, достаточно сложна и аналогична проблеме перколяции в неупорядоченных системах, и здесь рассматриваться не будет.

Тем не менее даже при достаточно низкой концентрации дефектов термически активированные скачки из одного центра в другой без выхода в зону важны в том случае, когда в кристаллах образуются ассоциаты дефектов. Такие ассоциаты являются сложными дефектами, состоящими из двух и более примесей или других элементарных дефектов (вакансий, межузельных атомов и т.д.). Образование таких ассоциатов достаточно типично в том случае, когда заряд примесного иона отличается от заряда замещаемого иона, и при этом для сохранения нейтральности рядом с таким ионом располагается еще один дефект — компенсатор заряда. В таком случае возбуждение, захваченное одним дефектом, может переноситься на другой в том же ассоциате.

В таких дефектных парах важными являются два типа переноса. Первым является уже упомянутый термоактивационный механизм, который сильно зависит от температуры, но относительно слабо зависит от расстояния между компонентами пары (только из-за зависимости энергии термоактивационного переноса от этого расстояния). При относительно низких температурах основным механизмом становится туннелирование, которое практически не зависит от температуры, но сильно зависит от расстояния между центрами. Вероятность переноса заряда падает экспоненциально с увеличением этого расстояния. Тем самым туннелирование важно только для близко расположенных центров, находящихся на расстоянии одной-двух постоянных решетки. Такой механизм часто определяет низкотемпературную люминесценцию. Основным проявлением такого механизма является кинетика люминесценции. В первые моменты времени туннелирование происходит между очень близкими парами, в то время как при больших временах в процесс переноса заряда включаются и остальные пары. Тем самым затухание люминесценции может быть описано законом Беккереля  $I_{lum} \sim (1 + \beta t)^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  близко к единице.

Подробное описание подобного неэкспоненциального затухания будет приведено ниже. Наиболее сложным случаем является комбинация термоактивационного процесса и туннелирования, когда энергия системы поднимается благодаря поглощению фононов до такого уровня, когда становится эффективным туннелирование. Этот случай соответствует промежуточным температурам и описывает переходную область от одного процесса к другому.

Температурная зависимость времени делокализации может непосредственно наблюдаться в ряде процессов. Рассмотрим автолокализованный экситон (АЛЭ) с радиационным временем  $\tau_{\text{rad}}$  и временем делокализации  $\tau_{\text{d}}$ , и предположим, что после делокализации экситон с высокой вероятностью захватывается примесью (и тем самым не будет испускать фотон люминесценции в своей полосе свечения). Полное время жизни такого АЛЭ  $\tau_{\text{tot}}$  вычисляется из  $\tau_{\text{tot}}^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{d}}^{-1}$ . Отсюда следует, что квантовый выход люминесценции АЛЭ уменьшается на множитель

$$\frac{\tau_{\text{rad}}^{-1}}{\tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{d}}^{-1}} = \frac{\tau_{\text{d}}}{\tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{d}}} = \frac{1}{1 + \tau_{\text{rad}} \omega_0^{\text{d}} \exp(-E_{\text{d}}/k_B T)},$$

который равен единице для температур, меньших чем так называемая температура делокализации  $T_{\text{d}}$  (определяемая из соотношения  $\tau_{\text{rad}} \omega_0^{\text{d}} \exp(-E_{\text{d}}/k_B T) \approx 1$ ) и быстро падает до нуля с ростом температуры. Форма этой температурной зависимости допускает простое вычисление параметров  $\omega_0^{\text{d}}$  и  $E_{\text{d}}$ . Такой закон температурного уменьшения эффективности люминесценции известен как тушение Мотта и наблюдается во всех случаях, когда термоактивационные процессы конкурируют с независимыми от температуры.



## § 19 Захват электронов

### 19.1 Захват на заряженные дефекты путем испускания акустических фононов

Вернемся к исследованию уравнения диффузии по энергии (18.17) (уравнению Фоккера–Планка). В этом уравнении  $g(E)$  — плотность состояний с энергией  $E$ . При этом происхождение соответствующих состояний может быть любое — это могут быть как зонные, так и примесные состояния. Это дает возможность использовать уравнение диффузии по энергии не только для описания термализации состояний ко дну зоны, но также исследовать и захват частиц на ловушки. Обсудим захват заряженной частицы на противоположно заряженные центры. Диффузионное уравнение можно использовать только в том случае, если имеется много состояний, соответствующих возбужденным состояниям центров, и если расстояние по энергии между этими состояниями меньше типичной энергии фонона. В таком приближении захват может быть описан как процесс энергетической диффузии из зонных состояний на верхние возбужденные состояния дефекта. Вероятность захвата будет определяться состояниями, энергия связи которых  $|E_b|$  порядка  $k_B T$ , поскольку при прохождении частицы на более глубокие состояния вероятность ее выхода из центра оказывается очень малой. В области энергий, соответствующих более глубоким состояниям, приближение квазинепрерывного распределения уровней дефекта по энергии очевидно нарушается, и захват на эти состояния может определяться радиационными или многофононными процессами. Этот механизм захвата с последовательным спуском частицы по энергетической «лесенке» состояний называется каскадным процессом захвата.

Квазиконтинуальные уровни энергий образуются только центрами, взаимодействующими с носителями заряда путем кулоновского притяжения. Ограничимся только этим случаем. Плотность состояний для таких дефектных состояний представлена в разделе 10.2. Напомним, что имеются две асимптотические области:  $E > E_2$  (см. рис. \*), где хорошим приближением для плотности состояний является плотность свободных состояний  $g_f(E)$  (4.10), и  $E < -|E_1|$ , где для плотности состояний может использоваться соотношение (10.4).

Приведенное ниже рассмотрение справедливо в том случае, если термическая энергия больше ширины пограничной области:  $k_B T \gg E_1, E_2$ .

Таким образом, плотность электронных состояний в кристалле с дефектами имеет хвост в область запрещенных энергий, и термализованные состояния электронов в этих кристаллах уже не являются состояниями на дне зоны проводимости. Равновесное распределение электронов равно

$$f_0(E) = F_0 g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (19.1)$$

Нормировочная константа будет рассчитана ниже. Плотности состояний для положительных энергий и для отрицательных энергий различаются на несколько порядков величины (для малых концентраций примесей). Тем самым релаксация включает в себя две стадии: быструю термализацию зонных электронов и намного более медленный процесс захвата на центры. Эти два различных масштаба времен связаны с так называемым эффектом «бутылочного горла», когда полная вероятность процесса определяется малой вероятностью начальных стадий захвата. Кинетическое уравнение (18.17) для стационарного возбуждения, при котором образуются  $I$  электронов с энергией  $E_i$  в единицу времени в единичном объеме, может быть записано с использованием функции (19.1):

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = 0 = \frac{\partial}{\partial E} D^E(E) f_0(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E f_0(E)} + I \delta(E - E_i).$$

Решение этого уравнения может быть получено с помощью метода, аналогичного использованному Лифшицом и Питаевским (1979). В интервалах энергий  $E < E_i$  и  $E > E_i$  можно легко записать первый интеграл этого уравнения:

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E f_0(E)} = \frac{C_{<}}{D^E(E) f_0(E)} \quad \text{для области } E < E_i, \quad (19.2)$$

и аналогичное уравнение с константой  $C_{>}$  для области  $E > E_i$ . Эти две константы связаны с интенсивностью возбуждения:

$$C_{<} - C_{>} = I.$$

Константы  $C_{<}, C_{>}$  равны потоку частиц по энергии. Поскольку нет дополнительных источников частиц с энергией выше энергии  $E_i$ , при которой создаются частицы в кристалле, распределение электронов выше энергии  $E_i$  соответствует отсутствию потока по энергии:  $C_{>} = 0$ . Отсюда следует, что  $C_{<} = I$ . Уравнение (19.2) также может быть проинтегрировано:

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = -\int_E^{E_i} \frac{I dE'}{D^E(E') f_0(E')} + \frac{f(E_i)}{f_0(E_i)}, \quad E < E_i. \quad (19.3)$$

Поскольку  $C_> = 0$ , распределение частиц выше энергии  $E_i$  соответствует равновесному (19.1).

Обсудим случай, когда высвобождение электронов из центров пренебрежимо мало по сравнению с их рекомбинацией. Поток в энергетическом пространстве  $I$  в этом стационарном случае будет полностью определяться рекомбинацией. Тем самым граничное условие для  $E \rightarrow -\infty$  может быть записано как

$$f(E)/f_0(E) \rightarrow 0 \text{ при } E \rightarrow -\infty.$$

В нашем приближении этот предел справедлив, если скорость рекомбинации определяется состояниями с энергией  $|E| \approx k_B T$ . Благодаря этому пределу можно вычислить константу в уравнении (19.3):

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = \int_{-\infty}^E \frac{I dE'}{D^E(E') f_0(E')}, \quad E < E_i \quad (19.4)$$

Поскольку плотность состояний для отрицательных энергий много меньше, чем для положительных, интеграл в (19.4) полностью определяется отрицательными энергиями. Тем самым для положительных энергий функция распределения пропорциональна равновесной:

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = \int_{-\infty}^0 \frac{I dE'}{D^E(E') f_0(E')}, \quad E > 0$$

В стационарном случае можно записать кинетическое уравнение для полной концентрации  $n_e$  свободных зонных электронов

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = I - \alpha n_e = 0, \quad (19.5)$$

Здесь введена скорость захвата  $\alpha$ . С другой стороны, концентрация  $n_e$  определяется интегралом от функции распределения по зонным состояниям, то есть по положительным энергиям:

$$n_e = \int_0^{\infty} f(E) dE = \int_0^{\infty} f_0(E) dE \int_{-\infty}^0 \frac{I dE'}{D^E(E') f_0(E')}. \quad (19.6)$$

Из сравнения выражений (19.5) и (19.6) мы находим скорость захвата  $\alpha$ :

$$\frac{1}{\alpha} = \int_{-\infty}^0 \frac{dE'}{D^E(E') f_0(E')} \quad (19.7)$$

где  $f_0$  в (19.1) предполагается нормированной на единицу:

$$\frac{1}{F_0} = \int_0^{\infty} g(E) e^{-E/k_B T} dE.$$

Обратим внимание, что нормировочный интеграл берется только по положительным энергиям, в то время как константа  $\alpha$  определяется интегралом по отрицательным энергиям. Поэтому концентрация центров  $n_c$  не изменяет нормировочную константу  $F_0$ , поскольку плотность состояний для положительных энергий (4.10) не содержит  $n_c$ . С другой стороны, скорость захвата  $\alpha$  пропорциональна  $n_c$ , поскольку плотность состояний для отрицательных энергий (10.4) пропорциональна концентрации центров. Можно ввести скорость  $\beta$  захвата на один центр:  $\beta = \alpha/n_c$ . С использованием этого обозначения кинетическое уравнение (19.5) для концентрации электронов может быть переписано в виде

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = I - \beta n_e n_c, \quad (19.8)$$

который подчеркивает бимолекулярный характер взаимодействия между электроном и центром. Таким образом, окончательное выражение для скорости захвата принимает вид (использовались уравнения (19.7) и (19.1)):

$$\frac{1}{\beta} = \int_{-\infty}^0 \frac{\exp(E/k_B T) dE}{D^E(E) F_0 g(E)}. \quad (19.9)$$

Это выражение применимо для любой плотности состояний. Для параболического закона дисперсии из уравнений (10.4) и (19.9) можно получить выражение для константы  $F_0$ , откуда

$$\frac{1}{\beta} = \frac{8(k_B T)^{3/2} \epsilon^3}{\pi^{3/2} e^6} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-E/k_B T) E^{5/2} dE}{D^E(-E)}.$$

Таким образом, скорость захвата определяется коэффициентом диффузии в энергетическом пространстве для отрицательных энергий. Этот коэффициент может быть вычислен также с помощью квазиклассического приближения. Мы будем использовать уравнение (18.18), где среднее значение матричного элемента  $M_{\mathbf{k}}$  определяется уравнением (18.15). Единственным отличием от рассмотрения,

проведенного в предыдущем параграфе, является учет состояний с отрицательной энергией. Для малых концентраций центров квадрат матричного элемента  $(|\rho_{nm}|^2)_{-k}$  отличен от нуля только для переходов между состояниями одного и того же центра. Это вносит в коэффициент диффузии малый дополнительный множитель. Вторым отличием, которое возникает при отрицательных энергиях, является отсутствие сохранения импульса в матричном элементе. Тем не менее, в рамках квазиклассического приближения можно использовать значения матричных элементов, полученных с использованием плоских волн.

Вычисление коэффициента диффузии должно проводиться с помощью квазиклассического приближения, которое было использовано в уравнении (10.5). Необходимо взять интеграл от квадрата матричного элемента (18.15), в котором энергии  $E$  и  $E'$  рассматриваются как кинетические энергии и которые тем самым зависят от расстояния  $r$  до центра. После интегрирования среднее значение квадрата матричного элемента должно быть подставлено в формулу для коэффициента диффузии (18.18). Это означает, что возможно вычислить произведение  $g(E)D^E(E)$  для отрицательных энергий, интегрируя  $g_f(E_k)D_f^E(E_k)$  для свободных частиц с положительной кинетической энергией, аналогично тому, что было сделано в уравнении (10.5):

$$g(E)D^E(E) = \frac{4\pi n_c e^6}{\epsilon^3} \int_0^\infty dE_k \frac{g_f(E_k)D_f^E(E_k)}{(E_k + |E|)^4}.$$

Если мы обсуждаем захват, вызванный испусканием акустических фононов, для  $D_f^E(E_k)$  необходимо использовать уравнение (18.23).

После интегрирования по  $E_k$  можно получить

$$g(E)D^E(E) = \frac{4Vn_c\sigma_s^2 v m^{*4} e^6 k_B T}{3\pi^2 \epsilon^3 M \hbar^7 |E|}.$$

Для параболического закона дисперсии нормировочная константа в (19.1) равна

$$F_0 = \hbar^3 (2\pi/k_B T m^*)^{3/2}.$$

Интегрирование уравнения (19.9) по  $E$  дает скорость захвата

$$\beta = \frac{8(2\pi)^{1/2} \sigma_s^2 v m^{*5/2} e^6}{3\epsilon^3 M \hbar^4 (k_B T)^{5/2}}. \quad (19.10)$$

Часто удобно использовать вместо скорости захвата сечение захвата, используя соотношение  $\beta = \sigma \bar{v}$ , где  $\bar{v}$  — термическая скорость электрона  $(3k_B T / m^*)^{1/2}$ :

$$\sigma = \frac{8(2\pi)^{1/2} \sigma_s^2 v m^{*3} e^6}{3^{3/2} M \hbar^4} R_{\text{Он}}^3,$$

где  $R_{\text{Он}} = e^2 / \epsilon k_B T$  — радиус Онсагера, который определяется из соотношения, что потенциальная энергия дефекта  $U(r)$  на этом радиусе равна термической энергии:  $|U(R_{\text{Он}})| = e^2 / \epsilon R_{\text{Он}} = k_B T$ . Сечение захвата для параметров, типичных для щелочно-галогидных кристаллов при комнатной температуре дает  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  и сильно возрастает как  $T^{-3}$  с понижением температуры. Подобные ловушки наблюдаются для заряженных примесей в некоторых полупроводниках (см., например, обзор, приведенный Стоунхемом, 1975). Понятие сечение наиболее естественно использовать в газокинетическом приближении.

Полученный выше результат может быть интерпретирован следующим образом. Если мы перейдем от рассмотренной выше модели к модели захвата сферой радиуса  $R_{\text{Он}}$ , внутри которой вероятность захвата равна  $K$  (эта модель подробнее будет обсуждаться в §24), можно получить скорость захвата

$$\beta = 4\pi K R_{\text{Он}}^3 / 3, \quad (19.11)$$

если диффузия является достаточно сильной. Сравнение выражений (19.10) и (19.11) дает

$$K = \bar{\tau}_{LA}^{-1} [c_{LA}^2 m^* / 2k_B T].$$

Можно показать, что средняя энергия, теряемая в одном акте испускания фонона, порядка  $m^* c_{LA}^2 / 2$  (см. раздел 18.3). Тем самым для захвата частица должна испустить  $k_B T / (c_{LA}^2 m^* / 2)$  фононов, что потребует времени порядка  $1/K$ .

## 19.2 Захват с учетом оптических фононов

Взаимодействие электронов с поляризационными оптическими фононами можно рассматривать аналогично случаю акустических фононов только в случае высоких температур ( $k_B T \gg \hbar \Omega_{LO}$ ). При этом коэффициент диффузии по энергии оказывается равным

$$g(E) D_{LO}^E(E) = \frac{e^8 m^{*2} \Omega_{LO}^3}{3\pi \epsilon^* \epsilon^3 \hbar^2 |E|^3} \ln \frac{4|E|}{\hbar \Omega_{LO}}, \quad |E| \gg \hbar \Omega_{LO}.$$

Отсюда скорость захвата равна

$$\beta = \frac{(2\pi m^*)^{1/2} e^8 \hbar \Omega_{LO}^3}{\epsilon^* \epsilon^3 (k_B T)^{1/2}} \ln \frac{4k_B T}{\hbar \Omega_{LO}}.$$

Эта скорость захвата имеет довольно сильную температурную зависимость.

Случай низких температур является намного более сложным. Тем не менее, мы его рассмотрим, поскольку он может быть полезен для понимания кинетики возбуждений в диэлектриках. Некоторые результаты этого рассмотрения будут использоваться в §26.

Усложнение этого случая объясняется двумя причинами. Во-первых, приближение диффузии по энергии не может быть применимо в случае  $k_B T \ll \hbar \Omega_{LO}$ , и необходимо использовать разностное уравнение (как это было сделано в разделе 19.2). Во-вторых, термализация возбуждений невозможна при учете только оптических фононов без дисперсии, поскольку все изменения энергии являются кратными  $\hbar \Omega_{LO}$ . Учет зависимости фононной частоты от импульса снимает эту проблему, но время термализации очень сильно зависит от степени дисперсии. Правильным представляется учет акустических фононов для термализации электронной подсистемы. Такие фононы могут уже учитываться в диффузионном приближении. Мы будем предполагать, что взаимодействие с поляризационными оптическими фононами намного сильнее взаимодействия с деформационными акустическими фононами, если энергия электрона становится выше порога испускания  $LO$ -фонона ( $E > \hbar \Omega_{LO}$ ). Поскольку температура предполагается малой, поглощением  $LO$ -фононов можно пренебречь. При наличии дефектов, притягивающих электроны, испускание  $LO$ -фононов с переходом на возбужденные состояния дефектов возможно и для энергий  $E < \hbar \Omega_{LO}$ . Такое может произойти, если имеется уровень дефекта с отрицательной энергией  $E - \hbar \Omega_{LO}$ . В квазиклассическом приближении для вычисления времени жизни по отношению к испусканию  $LO$ -фонона может быть применен метод, использовавшийся для расчета плотности состояний (10.5):

$$g(E) \tau_{LO}^{-1}(E) = \frac{V n_c e^8 m^{*2}}{4 \epsilon^* \epsilon^3 \hbar^7 \Omega_{LO}^2} \left( 1 - \frac{E}{\hbar \Omega_{LO}} \right)^{-5/2}, \quad E < \hbar \Omega_{LO}. \quad (19.12)$$

Для значений энергии  $E > \hbar \Omega_{LO}$  произведение  $g(E) \tau_{LO}^{-1}(E)$  выписано в (18.9) и пропорционально  $(E - \hbar \Omega_{LO})^{1/2}$  вблизи порога. Поскольку вблизи  $E \approx \hbar \Omega_{LO}$  плотность состояний является гладкой функцией, в зависимости обратного времени жизни от энергии возникают особенности. Сшивка поведения  $\tau_{LO}^{-1}(E)$  в областях положительных и

отрицательных значений разности  $E - \hbar\Omega_{LO}$  подобна проведенной в выражении (10.6) и показанной на рис. \* сшивке для плотности состояний для положительных и отрицательных энергий. Физически причина этого состоит в том, что вероятность перехода из состояния с энергией  $E$  будет определяться плотностью конечных состояний с энергией  $E - \hbar\Omega_{LO}$ , у которой имеется особенность, рассмотренная в §10.

В случае низких температур нужно рассматривать диффузию только при энергиях  $|E|$  порядка  $k_B T$ . При более высоких энергиях спуск в энергетическом пространстве в стационарном случае может быть описан системой разностных уравнений (см. раздел 18.2)

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \frac{f(E + \hbar\Omega_{LO})}{\tau_{LO}(E + \hbar\Omega_{LO})} - \frac{f(E)}{\tau_{LO}(E)} + I g_I(E) = 0 .$$

Здесь  $I$  — интенсивность стационарного создания электронов, энергия которых распределена в соответствии с нормированной функцией распределения  $g_I(E)$  ( $\int g_I(E) dE = 1$ ). Такое уравнение может быть легко решено, и для предпоследнего шага в испускании  $LO$ -фононов в кристалле без дефектов (на котором энергия попадает в интервал  $\hbar\Omega_{LO} < E < 2\hbar\Omega_{LO}$ ) получаем

$$\frac{f(E)}{\tau_{LO}(E)} = I \sum_{n=0}^{\infty} g_I(E + \hbar\Omega_{LO}) . \quad (19.13)$$

Если возбуждение создает электроны с энергией в интервале шире  $\hbar\Omega_{LO}$ , сумму в уравнении (19.13) можно заменить на интеграл, после чего учесть нормировку  $g_I(E)$ :

$$\frac{f(E)}{\tau_{LO}(E)} = I/\hbar\Omega_{LO} . \quad (19.14)$$

Тем самым возбуждения на предпоследнем шаге процесса испускания оптических фононов распределены пропорционально времени жизни по отношению к испусканию фононов.

Описание последнего шага испускания  $LO$ -фононов требует учета возможности испускания и поглощения  $LA$ -фононов. Для энергий, превышающих термические энергии ( $E \gg k_B T$ ) можно использовать приближение релаксации по энергии (18.25):

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial E} S_{LA}^E(E) f(E) + \frac{f(E + \hbar\Omega_{LO})}{\tau_{LO}(E + \hbar\Omega_{LO})} - \frac{f(E)}{\tau_{LO}(E)} = 0 . \quad (19.15)$$

Это уравнение может быть решено, если учесть решение (19.14) на предыдущем шаге:



$$f(E) = \frac{I}{S_{LA}^E(E)} \int_E^\infty \frac{dE'}{\hbar\Omega_{LO}} \exp\left(-\int_E^{E'} \frac{dE''}{S_{LA}^E(E'')\tau_{LO}(E'')}\right). \quad (19.16)$$

Если  $S_{LA}^E(E) \ll \hbar\Omega_{LO}/\tau_{LO}(E)$ , то есть скорость потери энергии при испускании  $LO$ -фононов намного выше скорости потери энергии при испускании  $LA$ -фононов, интеграл в экспоненте определяется непосредственной окрестностью нижнего предела и может быть приближенно записан в виде линейной функции  $E - E'$ . Внешний интеграл в (19.16) легко вычисляется, и мы возвращаемся к уравнению (19.14). Уравнение (19.15) полезно в том случае, если мы описываем область, в которой  $LO$ -релаксация сменяется  $LA$ -релаксацией.

Уравнение (19.15) справедливо для энергий, много больших термической. В области  $E \approx k_B T$  необходимо использовать уравнение диффузии по энергии

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} D_{LA}^E(E) f_0(E) \frac{\partial}{\partial E} \frac{f(E)}{f_0(E)} + \frac{f(E + \hbar\Omega_{LO})}{\tau_{LO}(E + \hbar\Omega_{LO})} = 0. \quad (19.17)$$

Это уравнение соответствует малым концентрациям дефектов, и в связи с этим член, описывающий испускание  $LO$ -фононов, опущен, поскольку без дефектов в области  $E \approx k_B T \ll \hbar\Omega_{LO}$  их испускание запрещено (ниже будет прокомментирован и более общий случай). Дальнейшее решение аналогично случаю захвата с испусканием  $LA$ -фононов. Единственное отличие состоит в том, что константа интегрирования должна определяться так, чтобы решение уравнения диффузии (19.17) переходило при приближении энергии к  $\hbar\Omega_{LO}$  в выражение (19.16). Функция распределения в области бутылочного горла диффузии  $LA$ -фононов имеет вид

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = I \int_{-\infty}^E \frac{dE'}{D_{LA}^E(E') f_0(E')} \int_{E'}^\infty \frac{dE^*}{\hbar\Omega_{LO}} \times \\ \times [T(E^*, E') - T(E^* + \hbar\Omega_{LO}, E' + \hbar\Omega_{LO})],$$

где

$$T(E^*, E') = \exp\left(-\int_{E'}^{E^*} \frac{dE''}{S_{LA}^E(E'')\tau_{LO}(E'')}\right) \quad (19.18)$$

является вероятностью такого события, когда электрон с энергией  $E^*$  спускается вниз до энергии  $E'$  за счет  $LA$ -дрейфа без испускания  $LO$ -фонона. Если  $E^*$  больше  $\hbar\Omega_{LO}$ , вероятность испускания  $LO$ -фонона много больше, чем вероятность такого  $LA$ -дрейфа. Тем самым для

энергий  $E^* > \hbar\Omega_{LO}$ ,  $E^* > E'$  можно положить  $T(E^*, E') = 0$ . Подстановка уравнений (18.23), (18.9) в (19.18) дает

$$T(E^*, E') = \exp \left[ -\Sigma \left( \frac{\hbar\Omega_{LO}}{\hbar\Omega_{LO} - E^*} \right)^{3/2} + \Sigma \left( \frac{\hbar\Omega_{LO}}{\hbar\Omega_{LO} - E'} \right)^{3/2} \right]$$

Константа  $\Sigma$  равна

$$\Sigma = \frac{\pi^3 M n_c e^8}{6\epsilon^* \epsilon^3 \sigma_s^2 v m^* \hbar \Omega_{LO}^3}.$$

В наших предположениях испусканием оптических фононов можно пренебречь в области энергий  $E \ll \hbar\Omega_{LO}$ . Это требует выполнения неравенства  $\Sigma \ll 1$ .

Скорость рекомбинации  $\beta$  определяется аналогично случаю взаимодействия только с  $LA$ -фононами. Тем самым скорость  $\beta_{LA+LO}$  при учете обоих механизмов равна

$$\begin{aligned} \beta_{LA+LO}^{-1} &= \beta_{LA}^{-1} \int_{-\infty}^0 \frac{e^{E/k_B T} |E| dE}{(k_B T)^2} \times \\ &\times \left\{ \int_E^{\hbar\Omega_{LO}} \frac{dE'}{\hbar\Omega_{LO}} \exp \left[ -\Sigma \left( \frac{\hbar\Omega_{LO}}{\hbar\Omega_{LO} - E'} \right)^{3/2} \right] - \right. \\ &\left. - \left[ \int_E^0 \frac{dE'}{\hbar\Omega_{LO}} \exp \left[ -\Sigma \left( \frac{\hbar\Omega_{LO}}{-E'} \right)^{3/2} + \Sigma \left( \frac{\hbar\Omega_{LO}}{-E} \right)^{3/2} \right] \right] \right\}, \end{aligned}$$

где  $\beta_{LA}$  определено выражением (19.10). Вычисление этих интегралов дает

$$\beta_{LA+LO}^{-1} = \beta_{LA}^{-1} \left[ 1 - \Sigma^{2/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) + 2\Sigma + \frac{2k_B T}{\hbar\Omega_{LO}} - \frac{2}{3} \Sigma^{2/3} p\left(\frac{\Sigma\hbar\Omega_{LO}}{k_B T}\right) \right],$$

где  $\Gamma(x)$  — функция Эйлера ( $\Gamma(1/3) \approx 2,7$ ), а

$$p(a) = \int_0^\infty dy \int_0^\infty dx \frac{y^{8/3} e^{-x-y}}{(xy+a)^{5/3}};$$

с асимптотиками  $p(a) \approx 4,02 a^{-5/3}$  для  $a \gg 1$  и  $p(a) \approx -\frac{3}{2} \Gamma(1/3) + \frac{5}{2} \Gamma(2/3) a^{-2/3} + 2\Gamma(2/3) a^{1/3}$  для  $a \ll 1$ . Таким образом,

$$\beta_{LA+LO}^{-1} = \beta_{LA}^{-1} \left[ 1 - 1,5(k_B T / \hbar \Omega_{LO})^{2/3} \right] \text{ для } \Sigma \hbar \Omega_{LO} / k_B T \ll 1$$

и

$$\beta_{LA+LO}^{-1} = \beta_{LA}^{-1} \left[ 1 - 2,7 \Sigma^{2/3} \right] \text{ для } \Sigma \hbar \Omega_{LO} / k_B T \gg 1. \quad (19.19)$$

Естественно, что  $\beta_{LA+LO}$  больше  $\beta_{LA}$ . Это означает, что стационарное число термализованных электронов в том случае, когда важно испускание  $LO$ -фононов, меньше, чем при учете только  $LA$ -фононов. Захват происходит в основном из области энергий от  $(1 - \Sigma^{2/3}) \hbar \Omega_{LO}$  до  $\hbar \Omega_{LO} - k_B T$  без термализации. Такой горячий захват может влиять на кинетику вторичных процессов и происходит только во время действия возбуждения. Случай (19.19) показывает нелинейную зависимость скорости захвата от концентрации центров, поскольку  $\Sigma$  зависит от  $n_c$ .

С ростом числа центров параметр  $\Sigma$  перестает быть малым. В таком случае стационарное больцмановское распределение электронов не достигается, и их распределение определяется уравнением диффузии по энергии, в котором нельзя пренебречь членом, описывающим испускание  $LO$ -фононов.

Проведенное в данном разделе рассмотрение основывается на предположении, что функция распределения зависит только от энергии  $E$ , но не от квазиклассической координаты частицы  $\mathbf{r}$ . Это эквивалентно предположению, что релаксация по энергии проходит медленнее релаксации по пространству, то есть средняя длина свободного пробега  $l(E)$  больше радиуса сильного захвата (радиуса Онсагера для кулоновского взаимодействия). Противоположный случай будет обсуждаться в §25. Там будет показано, что для медленной диффузии пространственное распределение возбуждений становится существенно неоднородным вблизи центров захвата. Стационарная концентрация электронов внутри радиуса захвата падает до нуля. В этом случае скорость захвата при стационарном возбуждении определяется тонким сферическим слоем, окружающим дефект, и много меньше, чем приведенные в настоящем разделе скорости захвата. Такой процесс сильно зависит от скорости поступления электронов в слой рекомбинации и поэтому называется диффузионно-контролируемым.

В данном параграфе мы обсуждали только захват на центры, заряженные противоположно заряду свободной частицы, когда плотность состояний для отрицательных энергий квазинепрерывна. Для нейтральных центров и центров с экранированным кулоновским притяжением такое приближение несправедливо из-за конечного числа возбужденных дефектных состояний. При этом скорость захвата в

---

основном определяется структурой дефектных состояний (см., например, Стоунхем, 1975) и здесь не будет обсуждаться.

## §20 Миграция нейтральных электронных возбуждений

### 20.1 Элементарный акт диполь-дипольного переноса

Нейтральные возбуждения могут мигрировать по кристаллу так, как это описано в разделах 18.4 и 18.5. В этих разделах не использовались какие-либо свойства, специфические для заряженных возбуждений. Этот тип переноса предусматривает перенос массы, а наличие переноса заряда не является обязательным. Таким образом, миграция экситона может быть описана теми же самыми формулами, за исключением отличного выражения для формфакора. Принципиальным отличием миграции нейтральных возбуждений от миграции заряженных возбуждений является дополнительный тип миграции возбуждений первого типа, который не связан с переносом массы, а только с переносом возбуждения. Тем самым этот тип миграции может быть назван скорее переносом энергии. Такое утверждение дополнительно обосновывается тем, что носители энергии могут быть различными на разных этапах миграции.

Предположим, что возбуждение в кристалле локализовано на каком-либо дефектном состоянии или на собственном автолокализованном состоянии. Такое возбуждение создает все типы флуктуирующих электромагнитных полей, как продольных, так и поперечных, типичная частота которых определяется энергией возбуждения. Электромагнитные поля могут создавать другие возбуждения с той же самой (или близкой) энергией. В том случае, если этот процесс приводит к появлению реального вторичного возбуждения, первоначальное возбуждение исчезает. Электромагнитное поле может быть поперечным. В таком случае первичное возбуждение исчезает, испустив реальный фотон. Этот фотон может быть перепоглощен кристаллом с созданием новых возбуждений, а может быть испущен из кристалла в виде фотона люминесценции. В первом случае миграция из-за перепоглощения может действовать как эффективный механизм переноса возбуждения на большие расстояния. Если фотон испускается из кристалла, энергия покидает кристалл. Проблемы перепоглощения (реабсорбции) будут обсуждаться в следующем параграфе.

Проблема миграции возбуждений из-за их взаимодействия через электрические поля изучалась целым рядом авторов (см., например, Forster 1948, Dexter 1953, Агранович, Галанин, 1978).

Основное внимание в настоящем параграфе будет обращено на миграцию из-за обмена продольными фотонами. Этот тип фотонов не может распространяться в кристалле и поэтому может быть ответственен за перенос энергии только на относительно малые расстояния. Число электронных возбуждений в процессе такой миграции в общем случае не изменяется, поскольку продольные фотоны не могут покидать кристалл. При этом полезно опять обратиться к кинетическому уравнению, выведенному в разделе 3.4.

Поскольку основной интерес с точки зрения переноса энергии электромагнитным полем представляют локализованные возбуждения, можно использовать интеграл столкновений в форме (3.49). Поскольку обсуждение радиационного переноса мы отложим до следующего параграфа, необходимо рассмотреть только диполь-дипольную часть ядра  $\tilde{K}_{ij}$  (1.8):

$$\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3r_i r_j - \delta_{ij} r^2}{\tilde{\epsilon}(\omega) r^5}. \quad (20.1)$$

Несмотря на то, что радиационным переносом мы здесь пренебрегаем, часть радиационных процессов, а именно излучение поперечного электромагнитного поля, будет учитываться включением поперечного члена из уравнения (3.47). Поскольку переходы между состояниями центров предполагаются происходящими в области прозрачности кристалла, можно использовать упрощенное выражение (3.43) для дроби, в которую входит диэлектрическая проницаемость.

Для начала, предположим, что во всем кристалле имеются только два дефекта, каждый из которых имеет только одно возбужденное состояние, и энергия этих возбуждений меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Последнее предположение дает возможность рассмотреть только два электронных состояния. В момент времени  $t = 0$  только один из дефектов находится в возбужденном состоянии, а другой — в основном. Дефект, который в начальный момент времени возбужден (и может отдать энергию), называется донором, а дефект в основном состоянии (и может принять энергию) — акцептором. Очевидно, что смысл этих обозначений не имеет ничего общего с используемыми в физике полупроводников.

Чтобы описать систему двух дефектов, необходимо рассматривать не только электронные квантовые числа дефектов, но также и квантовые числа фононной подсистемы. Поскольку мы рассматриваем локализованные дефектные состояния, фононные подсистемы для двух дефектов могут быть сформированы взаимно независимыми

фононными модами. Тем самым можно разделить все взаимодействующие с дефектами фононные моды на две группы, одна из которых взаимодействует с акцептором, а другая — с донором. Полный набор квантовых чисел фононов также разбивается на два набора:  $\{n_s\} = \{n_s^d\} \{n_s^a\}$ .

Состояния  $n$  в кинетическом уравнении (3.49) являются состояниями всей системы, то есть они включают в себя состояния без всяких электронных возбуждений, с возбужденным донором, возбужденным акцептором и т.д. Если мы примем во внимание только такие локализованные состояния, и не будем рассматривать делокализованные состояния, кинетическое уравнение может быть переписано в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_n}{\partial t} = & \frac{2\pi}{\hbar^2} \int d\omega \sum_{mn'm'} |\mathfrak{B}(\mathbf{R}_{nn'}, \mathbf{d}_{mn}) (\mathbf{R}_{nn'} \mathbf{d}_{m'n'}) - R_{nn'}^2 \mathbf{d}_{mn} \mathbf{d}_{m'n'}|^2 \times \\ & \times \frac{1}{|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2 R_{nn'}^6} \delta(\omega - \omega_{nm}) \delta(\omega - \omega_{n'm'}) (f_m f_{n'} - f_{m'} f_n) - \\ & - \frac{4}{3\hbar c^3} \int d\omega \omega^3 n(\omega) |\mathbf{d}_{mn}|^2 \delta(\omega - \omega_{nm}) [f_m \theta(\omega_{mn}) + f_n \theta(\omega_{nm})], \end{aligned} \quad (20.2)$$

где  $\mathbf{d}_{mn} = \int d^3 r \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r})$ , а  $\mathbf{R}_{nn'}$  — радиус-вектор от центра, расположенного в узле  $n$  до центра, расположенного в узле  $n'$ . Результатом предположения, что переходы происходят внутри центров, является равенство  $\mathbf{R}_{nn'} = \mathbf{R}_{mm'}$ , поскольку дипольные матричные элементы  $\mathbf{d}_{mn}$  отличны от нуля только в том случае, когда  $m$  и  $n$  являются состояниями одного и того же центра.

Введем индекс 0 для основного состояния центра, а индекс 1 для возбужденного состояния центра. Тогда состояниями в уравнении (20.2) могут быть состояния с возбужденными донором  $|d\rangle \equiv |1^d 0^a \{n_s^{1d}\} \{n_s^{0a}\}\rangle$  или акцептором  $|a\rangle \equiv |0^d 1^a \{n_s^{0d}\} \{n_s^{1a}\}\rangle$  и состояние с обоими невозбужденными центрами  $|0\rangle \equiv |0^d 0^a \{n_s^{0d}\} \{n_s^{0a}\}\rangle$ . Последнее состояние может быть либо конечным состоянием, когда энергия уходит в виде излучения, либо промежуточным состоянием, когда энергия электронного возбуждения передана виртуальному продольному фотону. Частоты  $\omega_{mn}$  для этих состояний равны

$$\omega_{\alpha 0} = E_{\alpha}^0 / \hbar + \sum_s (n_s^{1\alpha} - n_s^{0\alpha}) \Omega_s, \quad \omega_{0\alpha} = -\omega_{\alpha 0}, \quad \alpha = d, a,$$

где  $E_{\alpha}^0$  — энергии бесфононных переходов для донора (акцептора),  $\Omega_s$  — частота фононной моды  $s$ . Матричные элементы  $\mathbf{d}_{mn}$  факторизуются в соответствии с приближением Кондона, описанном в §13,

так, что выделяется множитель, возникающий из-за перекрытия фоннных функций:

$$\mathbf{d}_{\alpha,0} = \mathbf{d}_{\alpha,0}^0 \int d\mathcal{R}^\alpha \chi_{\{n_s^{1\alpha}\}}^*(\mathcal{R}^\alpha) \chi_{\{n_s^{0\alpha}\}}(\mathcal{R}^\alpha),$$

где  $\mathbf{d}_{\alpha,0}^0$  — матричные элементы бесфоннных переходов.  $\mathcal{R}^\alpha$  являются фоннными координатами, которые соответствуют модам, связанным соответственно с донором и акцептором.

Функция распределения  $f_n$  возбужденного состояния может быть записана в виде произведения вероятности  $f_d$  того, что электронная подсистема дефекта находится в возбужденном состоянии, на функцию распределения решеточных колебаний  $f_{\{n\}}$ . Фоннная функция распределения может быть выбрана равновесной, поскольку время термализации фоннной подсистемы много меньше типичных времен переноса энергии. Сумма по  $m$  является суммой по электронным квантовым числам  $d$ ,  $a$  и  $0$  и суммой по наборам  $\{n_s^d\}$  и  $\{n_s^a\}$ . Можно ввести функцию распределения электронных возбуждений, с помощью определения (ср. с уравнением (17.3))

$$f_d = \sum_{\{n_s\}} f_{|d\rangle}$$

и аналогичного определения для  $f_a$ . Уравнения для этих функций могут быть получены из (20.2) суммированием по набору фоннных чисел  $\{n_s\}$ , например,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_d}{\partial t} = & \frac{2\pi}{\hbar^2} \int d\omega \left| 3(\mathbf{R}_{da} \mathbf{d}_{d0}^0)(\mathbf{R}_{da} \mathbf{d}_{a0}^0) - R_{da}^2 \mathbf{d}_{d0}^0 \mathbf{d}_{a0}^0 \right|^2 \frac{1}{|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2 R_{da}^6} \times \\ & \times \sum_{\{n_s^{0d}\}\{n_s^{1d}\}} \left| \int d\mathcal{R}^d \chi_{\{n_s^{1d}\}}^*(\mathcal{R}^d) \chi_{\{n_s^{0d}\}}(\mathcal{R}^d) \right|^2 \delta(\omega - \omega_{d0}) \times \\ & \times \sum_{\{n_s^{0a}\}\{n_s^{1a}\}} \left| \int d\mathcal{R}^a \chi_{\{n_s^{1a}\}}^*(\mathcal{R}^a) \chi_{\{n_s^{0a}\}}(\mathcal{R}^a) \right|^2 \delta(\omega - \omega_{a0}) \times \quad (20.3) \\ & \times \left( f_{\{n_s^{0d}\}}^0 f_{\{n_s^{1a}\}}^0 f_a - f_{\{n_s^{1d}\}}^0 f_{\{n_s^{0a}\}}^0 f_d \right) - \frac{4}{3\hbar c^3} \int d\omega \omega^3 n(\omega) |\mathbf{d}_{d0}^0|^2 \times \\ & \times \sum_{\{n_s^{0d}\}\{n_s^{1d}\}} \left| \int d\mathcal{R}^d \chi_{\{n_s^{1d}\}}^*(\mathcal{R}^d) \chi_{\{n_s^{0d}\}}(\mathcal{R}^d) \right|^2 \delta(\omega - \omega_{d0}) f_{\{n_s^{1d}\}}^0 f_d. \end{aligned}$$

Здесь  $f_{\{n\}}^0$  — функция распределения Бозе для фоннных мод  $\{n\}$ . Член, описывающий энергию донорно-акцепторного



диполь-дипольного взаимодействия, зависит от взаимной ориентации векторов  $\mathbf{d}_{d0}$ ,  $\mathbf{d}_{a0}$  и  $\mathbf{R}_{ad}$ . В большинстве случаев центры распределены по направлениям случайным образом, и квадрат энергии их взаимодействия может быть усреднен по направлениям их дипольных моментов. Это дает

$$\overline{|\dots|^2} = \overline{\mu_d^2} |\mathbf{d}_{d0}^0|^2 |\mathbf{d}_{a0}^0|^2,$$

где  $\mu_d$  описывает угловую зависимость диполь-дипольного взаимодействия. Для изотропного распределения дипольных моментов  $\overline{\mu_d^2} = 2/3$ , и это значение мы будем использовать в дальнейшем.

Суммирование по фоновым модам для возбужденного состояния 1 и усреднение по основному состоянию с функцией распределения  $f_{\{n_s^{0d}\}}^0$  в уравнении (20.3) дает линию поглощения дефекта d, в то время как суммирование по фоновым модам основного состояния и усреднение по модам возбужденного состояния  $f_{\{n_s^{1d}\}}^0$  дает форму линии люминесценции дефекта d (см. §13). Тем самым, используя эти результаты, уравнения (20.3) может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \partial f_d / \partial t &= W_{a \rightarrow d} f_a - W_{d \rightarrow a} f_d - f_d / \tau_d, \\ \partial f_a / \partial t &= W_{d \rightarrow a} f_d - W_{a \rightarrow d} f_a - f_a / \tau_a, \end{aligned} \quad (20.4)$$

где

$$W_{d \rightarrow a} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \overline{\mu_d^2} |\mathbf{d}_{d0}^0|^2 |\mathbf{d}_{a0}^0|^2 \frac{1}{R_{da}^6} \int \frac{d\omega}{|\tilde{\epsilon}(\omega)|^2} G_d^{\text{lum}}(\omega) G_a^{\text{abs}}(\omega),$$

$G_{d,a}^{\text{lum}}$  — форма линии люминесценции, а  $G_{d,a}^{\text{abs}}$  — форма линии поглощения для донора и акцептора, соответственно. В  $W_{a \rightarrow d}$  вместо  $G_d^{\text{lum}} G_a^{\text{abs}}$  стоит  $G_a^{\text{lum}} G_d^{\text{abs}}$ . Радиационное время жизни возбужденного состояния донора определяется как

$$\tau_d^{-1} = \frac{4}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_{d0}^0|^2 \int d\omega \omega^3 n(\omega) G_d^{\text{lum}}(\omega),$$

где  $n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)}$  — показатель преломления (1.10), и аналогичное выражение можно записать для времени жизни акцептора  $\tau_a$ . Вероятность  $W_{d \rightarrow a}$  может быть выражена через коэффициент поглощения для полосы поглощения акцептора

$$\alpha_a(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{3\hbar c n(\omega)} n_a |\mathbf{d}_{a0}^0|^2 G_a^{\text{abs}}(\omega), \quad (20.5)$$

где  $n_a$  — концентрация акцепторов, а нормированный на единицу спектр свечения донора может быть записан как

$$I_d(\omega) = \frac{4\omega^3 n(\omega)}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_{d0}^0|^2 \tau_d G_d^{\text{lum}}(\omega), \quad (20.6)$$

(для узких полос люминесценции  $I_d(\omega)$  и  $G_d^{\text{lum}}(\omega)$  совпадают друг с другом). В этих обозначениях величина  $W_{d \rightarrow a}$  может быть переписана в виде

$$W_{d \rightarrow a} = \frac{9\bar{\mu}_d^2 c^4}{8\pi n_a \tau_d R_{da}^6} \int \frac{d\omega}{\omega^4 n^4(\omega)} I_d(\omega) \alpha_a(\omega). \quad (20.7)$$

Таким образом, вероятность переноса сильно зависит от расстояния между донором и акцептором:

$$W_{d \rightarrow a} = (R_0/R_{da})^6 / \tau_d. \quad (20.8)$$

где выражение для  $R_0$  может быть легко получено сравнением выражений (20.7) и (20.8). Физический смысл  $R_0$  состоит в том, что на этом расстоянии вероятность переноса энергии от донора к акцептору равно вероятности спонтанного излучения кванта свечения донором. Вероятность переноса быстро падает с ростом расстояния  $R_{da}$ .

Этот результат был получен для диполь-дипольного взаимодействия донора и акцептора. В случае, если один из центров имеет нулевой дипольный момент, необходимо учитывать высшие мультиполи. Для диполь-квадрупольного взаимодействия вероятность переноса падает как  $R_{da}^{-8}$ , для квадруполь-квадрупольного — как  $R_{da}^{-10}$ , и т.д. К системе (20.4) приводит также и обменное взаимодействие. Матричный элемент обменного взаимодействия пропорционален интегралу перекрытия волновых функций. Тем самым вероятность переноса для взаимодействия этого типа экспоненциально падает с ростом  $R_{da}$ :  $W_{d \rightarrow a} \sim \exp(-R_{da}/R_0)$  ( $R_0$  в этом случае связано с показателями экспоненциального поведения волновых функций и не превышает одного нанометра). Последний случай описывает туннелирование возбуждений между донором и акцептором.

Вероятность диполь-дипольного переноса пропорциональна перекрытию спектров свечения и поглощения. В том случае, когда донор и акцептор относятся к одному и тому же типу центров, интеграл перекрытия определяется стоксовым сдвигом (точнее, фактором Хуанга-Риса). Для одинаковых дефектов вероятность переноса от донора к акцептору  $W_{d \rightarrow a}$  равна вероятности обратного переноса  $W_{a \rightarrow d}$ . Если донор и акцептор являются центрами различных типов,

имеющих различные энергии бесфотонных переходов  $E_\alpha^0$ , интегралы перекрытия различны для разных направлений переноса. Рис. 49 иллюстрирует, что  $W_{a \rightarrow d} \ll W_{d \rightarrow a}$ , если  $E_{d0}^0 > E_{a0}^0$ .

Если в системе имеется только один донор и один акцептор, кинетические уравнения для функций распределения  $f_d$  и  $f_a$  (20.4) можно легко решить, однако это решение оказывается достаточно громоздким. Ограничимся поэтому наиболее простыми случаями. Если радиационное время жизни достаточно длинное, равновесие в системе донор-акцептор устанавливается до радиационного распада. Для начальных условий  $f_d(0) = f_d^0$ ,  $f_a(0) = 0$  на больших временах асимптотика равна

$$f_a^\infty = \frac{W_{d \rightarrow a}}{W_{d \rightarrow a} + W_{a \rightarrow d}} f_d^0,$$

$$f_d^\infty = f_d^0 - f_a^\infty.$$

Таким образом, возбуждение с большой вероятностью переносится от донора к акцептору (если  $W_{a \rightarrow d} \ll W_{d \rightarrow a}$ ).

Кинетика люминесценции донора и акцептора в случае двух центров, разделенных между собой определенным расстоянием  $R_{da}$ , может быть записана в упрощенном случае, когда отсутствует обратный перенос,  $W_{a \rightarrow d} = 0$ :

$$f_d(t) = f_d^0 e^{-(\tau_d^{-1} + W_{d \rightarrow a})t},$$

$$f_a(t) = f_d^0 \frac{W_{d \rightarrow a}}{\tau_d^{-1} + W_{d \rightarrow a} - \tau_a^{-1}} \left( e^{-t/\tau_a} - e^{-(\tau_d^{-1} + W_{d \rightarrow a})t} \right).$$

Кинетика люминесценции донора  $I_d^{\text{lum}}(t) = \tau_d^{-1} f_d(t)$  является одноэкспоненциальной, в то время как кинетика люминесценции акцептора  $I_a^{\text{lum}}(t) = \tau_a^{-1} f_a(t)$  является двухэкспоненциальной с немонотонной зависимостью от времени (возникает этап разгорания люминесценции, рис. 50).

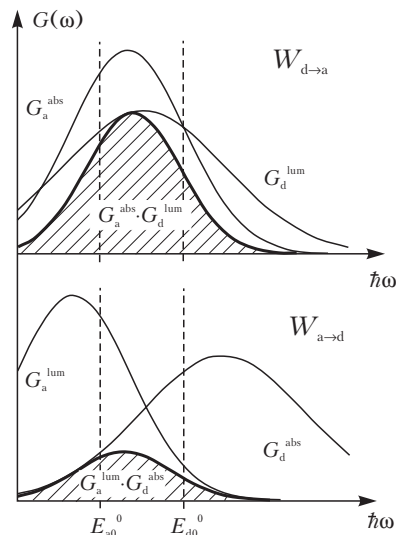


Рис. 49. Формирование интегралов перекрытия для переноса энергии от донора к акцептору (верхняя панель) и наоборот (нижняя панель).

Выражение для вероятности донорно-акцепторного переноса может быть упрощено в случае относительно узких полос люминесценции и поглощения, соответствующих случаю сильной электрон-фононной связи. Введя среднюю частоту фононов  $\bar{\omega}$ , можно получить связь между матричными элементами и радиационным временем

$$\tau_{\alpha}^{-1} = \frac{4\bar{\omega}^3 n(\bar{\omega})}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_{\alpha 0}^0|^2$$

(при этом выводе использовалось нормировка функции формы линии на единицу). В таком приближении вероятность переноса может быть выражена в виде

$$W_{d \rightarrow a} = \frac{3\pi}{4} \left( \frac{\bar{\lambda}}{2\pi n(\bar{\omega})} \right)^6 \frac{1}{R_{da}^6} \frac{1}{\tau_d \tau_a} \int G_d^{\text{lum}}(\omega) G_a^{\text{abs}}(\omega) d\omega,$$

где  $\bar{\lambda}$  — средняя длина волны поперечного фотона с частотой  $\bar{\omega}$ . Согласно §13, для невырожденного случая и для сильной электрон-фононной связи функция формы линии представляет собой гауссиан

$$G_d^{\text{lum,abs}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_d} \exp\left\{-\frac{(\omega - \omega_d^0 \pm \delta_d)^2}{2\Delta_d}\right\},$$

где знаки + и — в экспоненте соответствуют люминесценции и поглощению, соответственно,  $\delta_d$  — стоксов сдвиг для донора,  $\sqrt{\Delta_d}$  — полуширина линии. Для акцептора можно записать такое же выражение, заменив индексы d на a. В этих предположениях характерное расстояние диполь-дипольного переноса от донора к акцептору может быть записано в виде

$$R_0 = \frac{\bar{\lambda}}{2\pi n(\bar{\omega})} \left( \frac{3\pi}{4\tau_a [2\pi(\Delta_d + \Delta_a)]^{1/2}} \right)^{1/6} e^{-\frac{(\omega_d^0 - \delta_d - \omega_a^0 - \delta_a)^2}{12(\Delta_d + \Delta_a)}}.$$

Это расстояние может быть оценено как  $R_0 \approx 3$  нм для случая, когда линия люминесценции донора и линия поглощения акцептора совпадают, их полуширины  $\hbar\Delta^{1/2}$  порядка 0,3 эВ, энергия перехода  $\hbar\bar{\omega} \approx 3$  эВ,  $n(\bar{\omega}) \approx 1,5$  и  $\tau_a \approx 10^{-8}$  с (это соответствует дипольному моменту

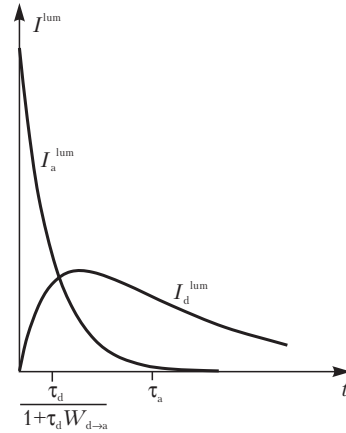


Рис. 50. Кинетика люминесценции донора и акцептора.

$|\mathbf{d}_{a0}^0| \approx ea_B$ , где  $a_B$  — борковский радиус для атома водорода). Таким образом, этот тип переноса становится важным для относительно малых концентраций акцепторов ( $n_a \approx (a/R_0)^3 \approx 10^{-3}$ ).

Отношение вероятностей переносов  $d \rightarrow a$  и  $a \rightarrow d$  в этих же предположениях равно

$$W_{a \rightarrow d} / W_{d \rightarrow a} = \exp[-2(\omega_d^0 - \omega_a^0)(\delta_d + \delta_a) / (\Delta_d + \Delta_a)]$$

и быстро падает с ростом разницы бесфононных частот, как это и предполагалось выше.

## 20.2 Кинетические уравнения для системы доноров и акцепторов

Диполь-дипольный перенос существенно изменяет кинетику люминесценции, если в кристалле находится много доноров и акцепторов. Поскольку вероятность переноса зависит от расстояния между донором и акцептором, которое является случайной величиной, необходимо рассматривать не только концентрации возбужденных центров, но и соответствующие корреляционные функции.

Прежде чем записать уравнения, описывающие перенос в системе из большого числа центров, полезно переписать систему (20.4). Вначале упростим задачу и пренебрежем обратным переносом  $W_{a \rightarrow d}$ . Затем расширим набор состояний, включив в него все возможные состояния акцептора и донора. Основное состояние центра будет отмечаться индексом 0, а возбужденное — индексом 1. Вероятность нахождения системы с возбужденным донором и находящимся в основном состоянии акцептором будет тем самым обозначаться как  $f_{11}(1;0)$ , где точка с запятой отделяет состояния донора от состояний акцептора (как и в выражении (17.1)). Тем самым система уравнений, описывающая поведение конфигурации из одного донора и одного акцептора, может быть записана в форме

$$\begin{aligned} \partial f_{11}(1;1) / \partial t &= -\tau_d^{-1} f_{11}(1;1) - \tau_a^{-1} f_{11}(1;1); \\ \partial f_{11}(1;0) / \partial t &= -\tau_d^{-1} f_{11}(1;0) + \tau_a^{-1} f_{11}(1;1) - W_{11} f_{11}(1;0); \\ \partial f_{11}(0;1) / \partial t &= +\tau_d^{-1} f_{11}(1;1) - \tau_a^{-1} f_{11}(0;1) + W_{11} f_{11}(1;0); \\ \partial f_{11}(0;0) / \partial t &= +\tau_d^{-1} f_{11}(1;0) + \tau_a^{-1} f_{11}(0;1). \end{aligned} \quad (20.9)$$

Здесь вероятность донор-акцепторного переноса  $W_{ij}$  записана с выделением индексов, обозначающих, между каким донором (первый индекс  $i$ ) и каким акцептором (второй индекс  $j$ ) происходит перенос. Это важно в связи с тем, что  $W_{ij}$  сильно зависит от расстояния между донором и акцептором (и может также зависеть от их ориентации). В

системе (20.9) эти индексы равны единице, поскольку больше нет других доноров и акцепторов.

Подчеркнем то обстоятельство, что в системе (20.9) имеются не только отрицательные члены, описывающие распад системы, но и положительные, происхождение которых становится очевидным, если рассмотреть последнее уравнение системы. Это уравнение описывает возникновение состояний без всяких возбуждений из-за радиационного распада донора или акцептора.

Введем однодонорную функцию распределения по формуле (17.3) ( $f_d(1) \equiv f_{11}(1;1) + f_{11}(1;0)$ ;  $f_d(0) \equiv f_{11}(0;1) + f_{11}(0;0)$ ), по аналогичным формулам одноакцепторную функцию, а также двухчастичную (донорно-акцепторную) функцию распределения  $f_{da}$ , которая в случае только двух центров совпадает с  $f_{11}(1;0)$ . Уравнения для этих функций могут быть получены суммированием соответствующих строк в системе (20.9):

$$\begin{aligned} \partial f_d(1)/\partial t &= -\tau_d^{-1} f_d(1) - W_{11} f_{da}(1;0); \\ \partial f_a(1)/\partial t &= -\tau_a^{-1} f_a(1) + W_{11} f_{da}(1;0); \\ \partial f_{da}(1;0)/\partial t &= -\tau_d^{-1} f_{11}(1;0) + \tau_a^{-1} f_{11}(1;1) - W_{11} f_{da}(1;0). \end{aligned} \quad (20.10)$$

Эта система эквивалентна системе (20.4), поскольку в нашем случае мы предполагаем, что двух возбуждений в системе не может быть:  $f_{11}(1;1) \equiv 0$ . В общем случае (то есть без такого предположения) система (20.10) перестает быть полной и требует дополнительных уравнений.

Перед тем, как записать уравнения в общем случае, покажем структуру точных уравнений на примере уравнения для системы из двух доноров и двух акцепторов:

$$\begin{aligned} \partial f_{22}(01;10)/\partial t &= -\tau_d^{-1} f_{22}(01;10) - \tau_a^{-1} f_{22}(01;10) + \tau_d^{-1} f_{22}(11;10) + \\ &+ \tau_a^{-1} f_{22}(01;11) - W_{22} f_{22}(01;10) + W_{11} f_{22}(11;00). \end{aligned} \quad (20.11)$$

Мы не записываем остальные уравнения, поскольку их число равно  $2^{N_d + N_a}$ , где  $N_d$  и  $N_a$  — полные числа доноров и акцепторов, соответственно. Такая большая система уравнений, очевидно, не может быть решена даже для нескольких доноров и акцепторов. Это и приводит к необходимости использовать неполное описание системы.

Полное описание системы предполагает знание функции распределения (17.1)

$$f_n = \{f_{N_d N_a}(\mathbf{r}_1^d \sigma_1^d, \dots, \mathbf{r}_{N_d}^d \sigma_{N_d}^d; \mathbf{r}_1^a \sigma_1^a, \dots, \mathbf{r}_{N_a}^a \sigma_{N_a}^a; t)\},$$

где через  $\mathbf{r}_i^\alpha$  обозначены координаты центра типа  $\alpha$ , а символы  $\sigma_i^\alpha$  описывают состояние (1 для возбужденного и 0 для основного). Здесь мы конкретизировали общее обозначение  $i_m^\alpha$  для квантовых чисел, которое использовалось в разделе 17.2. Мы предполагаем, что число центров и их координаты не могут изменяться. Тем самым  $n$  является набором  $\{\sigma_i^d; \sigma_j^a\}$ . Уравнение для этой функции может быть записано аналогично более простым функциям (20.9) и (20.11):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_n}{\partial t} = & -\tau_d^{-1} \sum_{i=1}^{N_d} \delta_{\sigma_i^d, 1} f_n - \tau_a^{-1} \sum_{j=1}^{N_a} \delta_{\sigma_j^a, 1} f_n + \\
& - \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{j=1}^{N_a} W_{ij} \delta_{\sigma_i^d, 1} \delta_{\sigma_j^a, 0} f_n - I(t) \alpha_d^0 \sum_{i=1}^{N_d} \delta_{\sigma_i^d, 0} f_n + \\
& + \tau_d^{-1} \sum_{n'} \sum_{i=1}^{N_d} \delta_{\sigma_i^d, 0} \delta_{\sigma_i^d, 1} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_d} \delta_{\sigma_k^d, \sigma_k^d} \prod_{j=1}^{N_a} \delta_{\sigma_j^a, \sigma_j^a} f_{n'} + \\
& + \tau_a^{-1} \sum_{n'} \sum_{j=1}^{N_a} \delta_{\sigma_j^a, 0} \delta_{\sigma_j^a, 1} \prod_{i=1}^{N_d} \delta_{\sigma_i^d, \sigma_i^d} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N_a} \delta_{\sigma_k^a, \sigma_k^a} f_{n'} - \\
& + \sum_{n'} \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{j=1}^{N_a} W_{ij} \delta_{\sigma_i^d, 0} \delta_{\sigma_i^d, 1} \delta_{\sigma_j^a, 1} \delta_{\sigma_j^a, 0} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_d} \delta_{\sigma_k^d, \sigma_k^d} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq j}}^{N_a} \delta_{\sigma_l^a, \sigma_l^a} f_{n'} - \\
& + I(t) \alpha_d^0 \sum_{n'} \sum_{i=1}^{N_d} \delta_{\sigma_i^d, 1} \delta_{\sigma_i^d, 0} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_d} \delta_{\sigma_k^d, \sigma_k^d} \prod_{j=1}^{N_a} \delta_{\sigma_j^a, \sigma_j^a} f_{n'}. \quad (20.12)
\end{aligned}$$

Здесь  $W_{ij} \equiv W_{d \rightarrow a}(\mathbf{r}_i^d - \mathbf{r}_j^a)$ . Члены, пропорциональные интенсивности возбуждающего света  $I(t)$  описывают возбуждение доноров, и в них входит вероятность поглощения света одним донором  $\alpha_d^0$  (то есть сечение поглощения донора,  $\alpha_d^0 = \alpha_d / n_d$ , где  $n_d$  — концентрация доноров).

Одночастичные функции распределения могут быть записаны в виде

$$f_d(\mathbf{r}, \sigma; t) = \sum_{i=1}^{N_d} \delta_{\sigma_i^d, \sigma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^d) f_n, \quad f_a(\mathbf{r}, \sigma; t) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta_{\sigma_j^a, \sigma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a) f_n,$$

а двухчастичная донорно-акцепторная функция — в виде

$$f_{da}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}; \mathbf{r}', \boldsymbol{\sigma}'; t) = \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{j=1}^{N_a} \delta_{\boldsymbol{\sigma}_i^d, \boldsymbol{\sigma}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^d) \delta_{\boldsymbol{\sigma}_j^a, \boldsymbol{\sigma}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j^a) f_n. \quad (20.13)$$

Эти функции являются сильно неоднородными, поскольку они зависят от конкретных координат доноров и акцепторов.

После суммирования уравнения (20.12) можно получить цепочку уравнений

$$\begin{aligned} \partial f_d(\mathbf{r}, 1) / \partial t &= -\tau_d^{-1} f_d(\mathbf{r}, 1) - \\ &\quad - \int d^3 r' W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}', 0) + I(t) \alpha_d^0 f_d(\mathbf{r}, 0), \\ \partial f_a(\mathbf{r}, 1) / \partial t &= -\tau_a^{-1} f_a(\mathbf{r}, 1) + \int d^3 r' W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}', 0), \quad (20.14) \\ \partial f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}', 0) / \partial t &= -[W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \tau_d^{-1}] f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}', 0) + \\ &\quad + \tau_a^{-1} f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}', 1) - \int d^3 r'' W(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|) f_{dda}(\mathbf{r}, 1, \mathbf{r}'', 1; \mathbf{r}', 0) - \\ &\quad - \int d^3 r'' W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) f_{daa}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}', 0, \mathbf{r}'', 0) + I(t) \alpha_d^0 f_{da}(\mathbf{r}, 0; \mathbf{r}', 0). \end{aligned}$$

Все члены в этих уравнениях имеют четкий физический смысл. Смысл первых двух уравнений очевиден. Третье уравнение требует некоторых комментариев. Это уравнение для функции распределения выделенной донорно-акцепторной пары, в которой донор находится в возбужденном состоянии, а акцептор — в основном. Первый член в квадратных скобках описывает перенос энергии в рассматриваемой паре, второй — радиационный распад донорного возбуждения (после такого события рассматриваемая пара, очевидно, разрушается). Член, пропорциональный  $\tau_a^{-1}$ , описывает процесс, когда такая пара появляется в результате распада возбуждения на каком-то акцепторе, если этот возбужденный акцептор находился вблизи от донора. Два последних интегральных члена описывают разрушение выделенной пары, если одна из ее компонент принимает участие в процессе переноса с участием постороннего центра.

Выше уже упоминалось, что функции в системе (20.14) сильно зависят от координат. Однако эти уравнения могут быть усреднены по различным реализациям конфигураций центров. Для макроскопически однородной системы средние значения  $f_d$  и  $f_a$  вообще не зависят от  $\mathbf{r}$ , а двухчастичные функции зависят только от разницы  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . Для изотропной системы они зависят только от  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . Тем самым можно ввести концентрации центров типа  $\alpha$  в состоянии  $\boldsymbol{\sigma}$

$$n_\alpha(\boldsymbol{\sigma}; t) \equiv V^{-1} \int d^3 r f_\alpha(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}; t)$$



и корреляционные функции  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \sigma, \sigma'; t)$  по формуле

$$n_{\alpha}(\sigma; t) n_{\beta}(\sigma'; t) [1 + G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \sigma, \sigma'; t)] \equiv V^{-1} \int d^3 r' f_{\alpha\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{r}', \sigma; \mathbf{r}', \sigma'; t).$$

В изотропной системе  $G_{\alpha\beta}$  зависит только от модуля  $\mathbf{r}$ . Выделение концентраций из функции распределения связано со следствием уравнения (20.13):

$$\int d^3 r \int d^3 r' f_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = V^2 n_{\alpha}(\sigma) n_{\beta}(\sigma').$$

Отсюда

$$\int d^3 r G_{\alpha\beta}(r, \sigma, \sigma'; t) = 0.$$

Концентрации  $n_{\alpha}(1)$  и  $n_{\alpha}(0)$  связаны с полной концентрацией центров  $n_{\alpha}^0$ , которая постоянна:

$$n_{\alpha}(0; t) + n_{\alpha}(1; t) = n_{\alpha}^0.$$

Мы предполагаем, что центры обоих типов распределены случайным образом и независимо друг от друга. Следствием этого является, например, соотношение

$$f_{\text{da}}(\mathbf{r}, 1, 0; t) + f_{\text{da}}(\mathbf{r}, 1, 1; t) = n_{\text{d}}(1; t) n_{\text{a}}^0. \quad (20.15)$$

Такие предположения естественны, но в общем случае не являются правильными, поскольку, например, два центра не могут быть расположены в одной точке (полностью случайное распределение центров допускает и такую конфигурацию). Мы будем пренебрегать этими неточностями. Из уравнения (20.15) можно вывести следующие соотношения:

$$\begin{aligned} G_{\text{da}}(r, 1, 1; t) &= -\frac{n_{\text{a}}(0; t)}{n_{\text{a}}(1; t)} G_{\text{da}}(r, 1, 0; t) = -\frac{n_{\text{a}}(0)}{n_{\text{a}}^0 - n_{\text{a}}(0)} G_{\text{da}}(r, 1, 0), \\ G_{\text{da}}(r, 0, 0; t) &= -\frac{n_{\text{d}}(1; t)}{n_{\text{d}}(0; t)} G_{\text{da}}(r, 1, 0; t) = -\frac{n_{\text{d}}(1)}{n_{\text{d}}^0 - n_{\text{d}}(1)} G_{\text{da}}(r, 1, 0), \\ G_{\text{da}}(r, 0, 1; t) &= \frac{n_{\text{d}}(1; t) n_{\text{a}}(0; t)}{n_{\text{d}}(0; t) n_{\text{a}}(1; t)} G_{\text{da}}(r, 1, 0; t) = \\ &= \frac{n_{\text{d}}(1) n_{\text{a}}(0)}{[n_{\text{d}}^0 - n_{\text{d}}(1)][n_{\text{a}}^0 - n_{\text{a}}(0)]} G_{\text{da}}(r, 1, 0). \end{aligned} \quad (20.16)$$

Тем самым необходимо знать только одну корреляционную функцию, остальные могут быть легко вычислены из (20.16).

Интегрирование системы уравнений (20.14) по пространству приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} \partial n_d(1)/\partial t &= -\tau_d^{-1} n_d(1) - n_d(1) n_a(0) \int d^3 r W(r) [1 + G_{da}(r, 1, 0)] + \\ &+ I(t) \alpha_d^0 [n_d^0 - n_d(1)], \\ \partial n_a(0)/\partial t &= \tau_a^{-1} [n_a^0 - n_a(0)] - \\ &- n_d(1) n_a(0) \int d^3 r W(r) [1 + G_{da}(r, 1, 0)], \end{aligned} \quad (20.17)$$

$$\begin{aligned} \partial G_{da}(r, 1, 0)/\partial t &= -W(r) - \\ &- [W(r) + I \alpha_d^0 n_d^0 n_d^{-1}(1) + \tau_a^{-1} n_a^0 n_a^{-1}(0)] G_{da}(r, 1, 0) + \\ &+ [n_d(1) + n_a(0)] [1 + G_{da}(r, 1, 0)] \int d^3 r' W(r') [1 + G_{da}(r', 1, 0)] - \\ &- n_d^{-1}(1) n_a^{-1}(0) V^{-1} \int \int d^3 r' d^3 r'' W(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \times \\ &\times [f_{dda}(\mathbf{r}', 1, \mathbf{r}'', 0; \mathbf{r} + \mathbf{r}', 0) + f_{daa}(\mathbf{r}', 1; \mathbf{r} + \mathbf{r}', 0, \mathbf{r}'', 0)]. \end{aligned} \quad (20.18)$$

Система (20.17), (20.18) довольно сложная, и может быть решена только в случае обрыва цепочки каким-либо способом. Используются несколько типов приближенного выражения трехчастичной функции распределения через двухчастичные. В случае сильной корреляции (как мы увидим далее, это соответствует нашей ситуации) используется суперпозиционное приближение Кирквуда (1935):

$$\begin{aligned} f_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma'; \mathbf{r}'', \sigma'') &= n_\alpha(\sigma) n_\beta(\sigma') n_\gamma(\sigma'') [1 + G_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \sigma, \sigma')] \times \\ &\times [1 + G_{\alpha\gamma}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|, \sigma, \sigma'')] [1 + G_{\beta\gamma}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|, \sigma', \sigma'')]. \end{aligned} \quad (20.19)$$

Такое приближение не очень хорошо обосновано теоретически, но представляется естественным и достаточно простым.

Подстановка соотношения (20.19) в (20.18) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \partial G_{da}(r, 1, 0)/\partial t &= -W(r) - \\ &- [W(r) + I \alpha_d^0 n_d^0 n_d^{-1}(1) + \tau_a^{-1} n_a^0 n_a^{-1}(0)] G_{da}(r, 1, 0) - \\ &+ n_d(1) [1 + G_{da}(r, 1, 0)] \times \\ &\times \int d^3 r' W(r') [1 + G_{da}(r', 1, 0)] G_{dd}(|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|, 1, 1) - \\ &+ n_a(0) [1 + G_{da}(r, 1, 0)] \times \\ &\times \int d^3 r' W(r') [1 + G_{da}(r', 1, 0)] G_{aa}(|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|, 0, 0). \end{aligned}$$

Сделаем дальнейшие упрощения. Поскольку прямое взаимодействие происходит только между донором и акцептором, только  $G_{da}$  может существенно отличаться от нуля. Если концентрации центров малы, можно пренебречь двумя последними интегральными членами, содержащими корреляционные функции для пар d-d и a-a. Такие корреляционные функции могут играть существенную роль в процессах самоорганизации на последних стадиях релаксации, когда могут образовываться кластеры одинаковых частиц (см., например, Kotomin, Kuzovkov, 1980, 1981a,b), однако мы не будем обсуждать эти явления. После пренебрежения этими корреляционными функциями уравнение (20.18) приобретает вид

$$\begin{aligned} \partial G_{da}(r, 1, 0)/\partial t = & -W(r) - \\ & - [W(r) + I\alpha_d^0 n_d^0 n_d^{-1}(1) + \tau_a^{-1} n_a^0 n_a^{-1}(0)] G_{da}(r, 1, 0), \end{aligned} \quad (20.20)$$

и окончательная система уравнений (20.17), (20.20) оказывается замкнутой.

Поскольку уравнение (20.20) содержит зависящие от времени коэффициенты с неизвестными функциями  $n_d(1; t)$  и  $n_a(0; t)$ , в общем виде для произвольной зависимости возбуждения от времени система уравнений решена быть не может. Поэтому обсудим два крайних случая — стационарное возбуждение и возбуждение коротким импульсом.

В стационарном случае все левые части системы (20.17), (20.20) равны нулю, и все функции не зависят от времени. При этом корреляционная функция может быть легко найдена:

$$G_{da}(r, 1, 0) = - \frac{W(r)}{W(r) + I\alpha_d^0 n_d^0 n_d^{-1}(1) + \tau_a^{-1} n_a^0 n_a^{-1}(0)}. \quad (20.21)$$

Для малых  $r$ , когда  $W(r)$  сильно возрастает, корреляционная функция достигает минимального значения  $G_{da}(r, 1, 0) \rightarrow -1$ . Поскольку  $G_{da}$  входит в двухчастичную функцию распределения как  $1 + G_{da}$ , это означает, что в стационарном состоянии имеется мало пар из возбужденного донора и акцептора в основном состоянии с малым межцентровым расстоянием. Это связано с так называемым эффектом обеднения, когда пары с малым межцентровым расстоянием быстро осуществляют перенос и выпадают из рассмотрения. С другой стороны, на больших расстояниях, когда вероятность переноса  $W(r)$  становится малой, антикорреляция между донором и акцептором пропадает.

Подстановка выражения (20.21) в интеграл, определяющий скорость переноса, дает

$$\int d^3 r' W(r') [1 + G_{da}(r', 1, 0)] = \\ = \frac{2}{3} \pi^2 R^3 \sqrt{I \alpha_d^0 \tau_d^{-1} n_d^0 n_d^{-1}(1) + \tau_a^{-1} \tau_d^{-1} n_a^0 n_a^{-1}(0)},$$

где была использована формула (20.8) для вероятности диполь-дипольного переноса. Это значение интеграла должно быть подставлено в первые два уравнения системы (20.17). Тем самым можно получить достаточно громоздкую систему нелинейных уравнений для стационарных концентраций  $n_d(1)$  и  $n_a(0)$ . Мы не будем анализировать решения этой системы.

### 20.3 Кинетика диполь-дипольного переноса

Если возбуждение является очень коротким импульсом, то дальнейшая релаксация начинается из состояния нескоррелированных пар d-a, поскольку перед возбуждением никакой корреляции не было. Предположим, что время переноса  $W^{-1}(r)$  меньше, чем радиационное время акцептора, что дает возможность пренебречь членом с  $\tau_a^{-1}$  в (20.20). Тогда уравнение (20.20) для корреляционной функции после прекращения возбуждения принимает вид

$$\partial G_{da}(r, 1, 0; t) / \partial t = -W(r) - W(r) G_{da}(r, 1, 0)$$

и имеет решение для начального условия  $G_{da}(r, 1, 0; 0) = 0$

$$G_{da}(r, 1, 0; t) = -1 + \exp[-W(r)t]. \quad (20.22)$$

Для малых времен  $t \ll W^{-1}(r)$  сильная корреляция между донором и акцептором отсутствует, в то время как для времен  $\tau_a \gg t \gg W^{-1}(r)$  уже не остается пар, разделенных расстоянием  $r$ . Поскольку время возникновения сильной корреляции сильно зависит от расстояния между центрами, область обеднения растёт со временем. Радиус этой области  $R_p(t)$  может быть найден из соотношения  $W(R_p)t \approx 1$ , откуда для диполь-дипольного переноса  $R_p(t) = R_0(t/\tau_d)^{1/6}$ .

Для низких интенсивностей возбуждения концентрация возбужденных доноров относительно мала, и можно положить  $n_a(0) = n_a^0$ . Тем самым уравнение для концентрации возбужденных доноров может быть записано в виде

$$\partial [\ln n_d(1; t)] / \partial t = -\tau_d^{-1} - n_a^0 \int d^3 r W(r) \exp[-W(r)t]. \quad (20.23)$$

Вычислим интеграл в правой части уравнения (20.23), используя для  $W(r)$  вероятность диполь-дипольного переноса (20.8):

$$\begin{aligned}
\int d^3 r W(r) \exp[-W(r)t] &= \\
&= 4\pi\tau_d^{-1} \int_0^\infty r^2 dr (R_0/r)^6 \exp[-(R_0/r)^6 (t/\tau_d)] = \\
&= \frac{4\pi R_0^3}{3\tau_d} \int_0^\infty dx \exp(-tx^2/\tau_d) = \frac{2\pi^{3/2} R_0^3}{3(\tau_d t)^{1/2}}. \quad (20.24)
\end{aligned}$$

Правая часть уравнения (20.23) равна скорости уменьшения концентрации возбужденных доноров. Из соотношения (20.24) легко видеть, что для малых  $t \rightarrow 0$  эта скорость становится бесконечной. Такой результат получается в континуальной модели, когда донор и акцептор могут находиться друг от друга на произвольно малом расстоянии. Тем не менее, область применимости приближения (20.24) достаточно широкая, поскольку  $R_0 \gg a$ .

После интегрирования уравнения (20.23) с использованием (20.24) можно получить

$$n_d(1;t) = n_d(1;0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_d} - qn_a^0 R_0^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_d}}\right]. \quad (20.25)$$

Здесь константа  $q$  равна  $4\pi^{3/2}/3 \approx 7,4$ . Если изменить модель диполь-дипольного переноса (например, учесть угловую зависимость вероятности переноса), значение этой константы может слегка отличаться от приведенного выше.

Показатель степени  $1/2 = 3/6$  в экспоненте заменяется на  $3/8$  для диполь-квадрупольного переноса и на  $3/10$  для квадруполь-квадрупольного. Если вероятность переноса зависит от расстояния экспоненциально,  $W(r) \sim \exp(-r/R_0)$ , что происходит, например, для туннельного переноса, скорость распада имеет логарифмическую особенность. Тем самым туннельный распад подчиняется степенному закону ( $n \sim t^{-p}$ ).

Неэкспоненциальный распад (20.25) можно объяснить следующим образом. На самых начальных стадиях распада перенос происходит на ближайших парах. Концентрация доноров падает быстро, поскольку скорость переноса для таких пар высока. Для последующих стадий релаксации близкие пары уже отсутствуют, и перенос определяется парами с большим расстоянием между ними. На последних стадиях релаксации определяющим остается только радиационный распад. Однако, скорость распада (20.24) уменьшается достаточно медленно, и перенос наблюдается в кинетике даже на далеких стадиях релаксации.

## §21 Реабсорбция люминесценции

В предыдущем параграфе обсуждался перенос энергии, возникающий из-за обмена виртуальными продольными фотонами. Электрическое поле таких фотонов падает с расстоянием как  $R^{-3}$ . Поэтому такое взаимодействие важно только в том случае, когда расстояние между возбужденным центром и центром, принимающим энергию, достаточно мало. Имеется другая компонента электрического поля, которая падает значительно медленнее, как  $R^{-1}$  (см. уравнение (1.8)). Это поперечное электрическое поле излучения.

Теория такого переноса может быть рассмотрена совершенно аналогично диполь-дипольному переносу, если вместо выражения для  $\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r})$  (20.1) использовать выражение (см. (1.8)):

$$\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\delta_{ij} r^2 - r_i r_j}{r^3} e^{-in(\omega)\omega r/c - \kappa(\omega)\omega r/c}.$$

Тем самым вероятность реабсорбции (поглощения испущенного поперечного фотона) равна

$$W_{d \rightarrow a}^r = \frac{2\pi}{\hbar^2} \overline{\mu_r^2} |\mathbf{d}_{d0}^0|^2 |\mathbf{d}_{a0}^0|^2 \int \frac{\omega^4 d\omega}{c^4} \frac{e^{-\alpha(\omega)R_{da}}}{R_{da}^2} G_d^{\text{lum}}(\omega) G_a^{\text{abs}}(\omega).$$

Здесь коэффициент углового распределения  $\overline{\mu_r^2}$  для случайных направлений дипольных моментов равен 2/9. Воспользовавшись уравнениями (20.5) и (20.6), это выражение можно переписать в виде

$$W_{d \rightarrow a}^r = \frac{9\overline{\mu_r^2}}{8\pi n_a \tau_d R_{da}^2} \int I_d(\omega) \alpha_a(\omega) e^{-\alpha(\omega)R_{da}} d\omega.$$

Если акцепторы распределены равномерно с концентрацией  $n_a$ , полная скорость распада может быть вычислена путем интегрирования (20.1) по всему пространству:

$$4\pi n_a \int_0^\infty R_{da}^2 dR_{da} W_{d \rightarrow a}^r(R_{da}) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{9\overline{\mu_r^2}}{2\tau_d} \int d\omega I_d(\omega) \alpha_a(\omega) \int_0^\infty e^{-\alpha_a(\omega)R_{da}} dR_{da} = \\
&= \frac{9\overline{\mu_r^2}}{2\tau_d} \int I_d(\omega) d\omega = \tau_d^{-1}, \tag{21.2}
\end{aligned}$$

где мы использовали предположение о случайном распределении направлений дипольного момента. Поглощение предполагается связанным только с поглощением акцепторов ( $\alpha(\omega) = \alpha_a(\omega)$ ). Соотношение (21.2) имеет очевидный смысл: каждый поперечный фотон, который испускается возбужденным центром, будет где-нибудь поглощен. Тем самым скорость радиационного переноса равна обратному радиационному времени.

Реабсорбция излучения играет важную роль в переносе энергии на большие расстояния. В качестве примера рассмотрим стационарный случай, когда распределение центров обоих типов однородно, а возбуждение неоднородно. Предположим, что интенсивность возбуждения равна  $I(\mathbf{r})$ . Концентрация возбужденных центров также зависит от координат:  $n_d(1) = n_d(\mathbf{r}, 1)$  (обозначения аналогичны использованным в разделе 20.2). Кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$\begin{aligned}
I(\mathbf{r})\alpha_d^0 n_d(\mathbf{r}, 1) - \tau_d^{-1} n_d(\mathbf{r}, 1) &= 0, \\
n_a(\mathbf{r}, 0) \int W_{d \rightarrow a}^r(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_d(\mathbf{r}', 1) d^3 r' - \tau_a^{-1} n_a(\mathbf{r}, 1) &= 0.
\end{aligned}$$

Если предположить, что интенсивность возбуждения не слишком высока, можно записать  $n_\alpha(\mathbf{r}, 0) = n_\alpha^0$ . Тогда концентрация возбужденных акцепторов равна

$$n_a(\mathbf{r}, 1) = \tau_a \tau_d n_a^0 n_d^0 \alpha_d^0 \int W_{d \rightarrow a}^r(\mathbf{r} - \mathbf{r}') I(\mathbf{r}') d^3 r'. \tag{21.3}$$

Таким образом, она пропорциональна трехмерной свертке интенсивности возбуждающего излучения и вероятности радиационного переноса.

Если возбуждающий свет падает на полубесконечное твердое тело, и интенсивность света не зависит от координат в плоскости, параллельной поверхности, задача становится одномерной. Все концентрации теперь становятся функциями только одной координаты  $x$ . Уравнение (21.3) может быть записано в форме (Агранович, Галанин, 1978)

$$n_a(x, 1) = \int dx' Q(x - x') I(x'),$$

где ядро  $Q(x)$  определяется интегралом

$$\begin{aligned}
Q(x) &= \tau_a \tau_d n_a^0 n_d^0 \alpha_d^0 \int W_{d \rightarrow a}^r(x, y, z) dy dz = \\
&= \frac{\tau_a n_d^0 \alpha_d^0}{4\pi} \int d\omega I_d(\omega) \alpha_a(\omega) \int \frac{d^2 r_\perp}{x^2 + r_\perp^2} e^{-\alpha(\omega) \sqrt{x^2 + r_\perp^2}} = \\
&= \frac{\tau_a n_d^0 \alpha_d^0}{2} \int d\omega I_d(\omega) \alpha_a(\omega) \int_{|x|}^{\infty} \frac{du}{u} e^{-\alpha(\omega)u} = \\
&= \frac{\tau_a n_d^0 \alpha_d^0}{2} \int d\omega I_d(\omega) \alpha_a(\omega) [-\text{Ei}(-\alpha(\omega)|x|)].
\end{aligned}$$

Здесь

$$\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x e^t dt/t \quad (21.4)$$

— интегральная экспонента. Асимптотическое поведение  $\text{Ei}(-x)$  имеет вид

$$\begin{aligned}
-\text{Ei}(-x) &= e^{-x}/x, \quad x \rightarrow \infty, \\
-\text{Ei}(-x) &= -C + \ln(1/x), \quad x \rightarrow 0, \quad C = 0,577215\dots
\end{aligned}$$

Если интенсивность возбуждающего света падает при прохождении вглубь кристалла как

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\omega_{\text{ex}})x},$$

где  $\omega_{\text{ex}}$  — частота возбуждающего света,  $\alpha(\omega_{\text{ex}}) = n_d^0 \alpha_d^0$ ,  $I_0$  — поток фотонов, падающих на поверхность кристалла, концентрация возбужденных акцепторов оказывается равной

$$\begin{aligned}
n_a(x, 1) &= \frac{\tau_a I_0}{2} \int d\omega I_d(\omega) \alpha_a(\omega) \left\{ -\text{Ei}(-\alpha(\omega)x) + \right. \\
&\quad \left. + e^{-\alpha(\omega_{\text{ex}})x} \text{Ei}(-|\alpha(\omega) - \alpha(\omega_{\text{ex}})|x) + \ln \frac{\alpha(\omega) + \alpha(\omega_{\text{ex}})}{|\alpha(\omega) - \alpha(\omega_{\text{ex}})|} \right\}.
\end{aligned}$$

Полное число возбужденных акцепторов равно

$$N_a(1) = \int_0^\infty n_a(x, 1) dx =$$



$$= \frac{\tau_a I_0}{2} \int d\omega I_d(\omega) \left[ 1 + \frac{\alpha(\omega)}{\alpha(\omega_{ex})} \ln \left( 1 + \frac{\alpha(\omega_{ex})}{\alpha(\omega)} \right) \right].$$

Поскольку мы не учитываем никакого тушения люминесценции, интенсивность люминесценции доноров равна  $I_0 - N_a(1)/\tau_a$ . Тем самым квантовый выход люминесценции доноров равен той части люминесценции, которая не перепоглощается кристаллом:

$$\eta_d = \frac{1}{2} \int d\omega I_d(\omega) \left[ 1 - \frac{\alpha(\omega)}{\alpha(\omega_{ex})} \ln \left( 1 + \frac{\alpha(\omega_{ex})}{\alpha(\omega)} \right) \right]. \quad (21.5)$$

Если коэффициент поглощения для света люминесценции много меньше, чем для возбуждающего света (например, если люминесценция возбуждается в области фундаментального поглощения, а излучение попадает в область прозрачности кристалла), квантовый выход становится равным 1/2, поскольку только половина фотонов испускаются в направлении к поверхности (здесь мы не учитываем корректирующий множитель (16.2), возникающий из-за полного внутреннего отражения). В противоположном случае, когда люминесценция сильно поглощается (например, в случае жесткого рентгеновского возбуждения и достаточно мягкой рентгеновской флюоресценции) квантовый выход оказывается равным

$$\eta_d = \frac{1}{4} \int d\omega I_d(\omega) \frac{\alpha(\omega_{ex})}{\alpha(\omega)} \quad (21.6)$$

и много меньше единицы.

Если реабсорбция является сильной, спектр люминесценции донора изменяется (спектр пропорционален подынтегральным выражениям в соотношениях (21.5) и (21.6)). Поскольку это подынтегральное выражение в общем случае зависит от глубины проникновения  $\alpha^{-1}(\omega_{ex})$  возбуждающего света, наблюдаемый спектр такой люминесценции также зависит от этой величины. Наиболее явным примером является сравнение возбуждения одного и того же центра с помощью ВУФ-фотонов и с помощью рентгеновских фотонов. Реабсорбция люминесценции в случае рентгеновских фотонов проявляется значительно сильнее, поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения намного больше.

Сравнение случаев реабсорбции люминесценции и диполь-дипольного переноса показывает, что в последнем случае не происходит изменения спектра свечения, а наблюдается только тушение интенсивности люминесценции.

Выше мы рассматривали только полупространство, занимаемое твердым телом. Можно рассмотреть также случаи реабсорбции в пластине и для других геометрий. Здесь мы подчеркнем, что в случае

сильной реабсорбции спектр свечения, измеряемый с передней поверхности кристалла (на которую падает излучение) отличается от спектра свечения, измеряемого с задней поверхности, поскольку в последнем случае свет проходит больший путь и перепоглощение сильнее видоизменяет спектр.

Здесь мы также пренебрегали обратным процессом, положив вероятность  $W_{a \rightarrow d}$  равной нулю. Тем самым выпал из рассмотрения случай самопоглощения, когда реабсорбция происходит на центрах того же типа. Если эта вероятность отлична от нуля, может происходить многократное перепоглощение. Это приводит не только к изменениям спектра люминесценции, но и к модификации кинетики люминесценции. Кинетика становится неэкспоненциальной и более медленной, чем без учета перепоглощения. Кинетика зависит от вероятности выхода кванта люминесценции из кристалла и тем самым определяется геометрией системы. Различные результаты такого рода приведены в монографии Аграновича и Галанина (1978).

## §22 Модель однородного возбуждения кристалла

### 22.1 Возбуждение дефектов в при наличии ловушек

Рассмотрим более подробно причины, благодаря которым вторичные процессы в кристаллах становятся нелинейными и инерционными. Оба этих свойства начинают проявляться, как только кванты возбуждающего излучения приобретают энергию, достаточную для ионизации центров свечения. При больших энергиях нелинейность и инерционность сохраняются. В то же время, если энергии фотонов хватает лишь на возбуждение центров свечения, а не на их ионизацию, нелинейность перестает проявляться (при достаточно слабых и умеренных интенсивностях), а послесвечение описывается простыми экспоненциальным законом затухания.

Простейшая модель, в которой могут происходить нелинейные и инерционные явления, изображена на рис. 51. Возбуждающее излучение с энергией фотонов  $h\nu_{ex}$  ионизирует центры свечения (процесс 1). В §19 было показано, что захват на ловушки и центры свечения из горячего состояния электрона имеет гораздо меньшую вероятность, чем захват из термализованного состояния, поскольку термализованный электрон имеет существенно меньшую скорость, а захват происходит без активационного барьера. Поэтому горячий электрон быстро (за время  $10^{-13} \div 10^{-12}$  с) термализуется (3). Особенно быстро этот процесс протекает в ионных кристаллах, где электроны интенсивно взаимодействуют с продольными оптическими фононами, связанными с поляризацией кристалла. После термализации у электрона есть две возможности: он может быть захвачен либо центром свечения с испусканием фотона люминесценции (процесс 2), либо на ловушкой электронов (4). Высвечивание центра

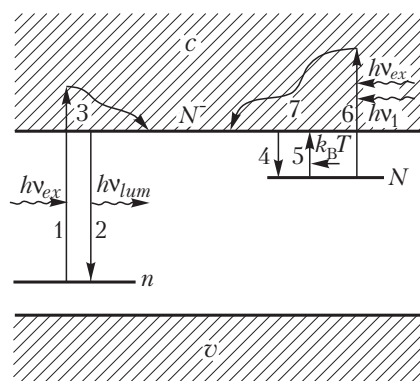


Рис. 51. Схема процессов при ионизации дефекта в присутствии ловушки

высвечивание центра

свечения с испусканием фотона  $h\nu_{lum}$  может происходить при переходе из зоны проводимости на основной уровень, или (что более вероятно) может осуществляться через промежуточное образование возбужденного состояния. За счет релаксации окружения центра свечения и в согласии с принципом Франка-Кондона энергия кванта свечения может быть значительно меньше порога ионизации центра.

Электроны, захваченные на ловушки, могут довольно долго находиться на них. Для высвобождения электронов с ловушек есть два пути. Во-первых, это термическое освобождение электронов с поглощением фононов (5). Во-вторых, ловушки могут ионизоваться (6) под действием возбуждающего излучения ( $h\nu_{ex}$ ) или другого электромагнитного излучения меньшей энергии ( $h\nu_1$ ). Таким излучением могут специально подсвечивать образец для выполнения задач, которые обсуждаются ниже. Высвобождающиеся электроны затем быстро термализуются (7) и захватываются центрами и ловушками.

Рассмотрим последовательно вероятности каждого из этих процессов. При этом будем предполагать, что возбуждение образца однородно, поэтому можно ввести концентрации центров свечения в невозбужденном состоянии  $n_0$ , ионизованных центров  $n$ , полную концентрацию ловушек  $N_0$  и концентрацию захваченных на ловушках электронов  $N$ , а также концентрацию электронов в зоне проводимости  $N^-$ . Как уже было сказано, электроны в горячем состоянии проводят крайне малое время, поэтому  $N^-$  описывает концентрацию термализованных электронов. Вероятность ионизации под действием фотонов поглощаемого излучения пропорциональна числу неионизованных центров ( $n_0 - n$ ), интенсивности падающего на образец света  $I(t)$  и сечения поглощения на одном центре  $\alpha^0$ :

$$w_1 = \alpha^0 (n_0 - n) I(t)$$

(сравните с последним членом первого уравнения системы (20.20)). Вероятность захвата с излучением фотона люминесценции пропорциональна в простейшем приближении как числу электронов в зоне проводимости, так и ионизованных центров (см. уравнение (19.8)):

$$w_2 = \beta n N^-.$$

Аналогично можно получить вероятности для остальных процессов:

$$w_4 = \gamma (N_0 - N) N^-, \quad w_5 = \omega_T N, \quad w_6 = \delta N I_1.$$

Здесь  $\alpha^0$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\omega_T$  — коэффициенты пропорциональности, а  $I_1$  — интенсивность высвечивающего света (если нет дополнительной подсветки,  $I_1$  совпадает с  $I$ ). Зная все эти вероятности, можно записать уравнения баланса для числа ионизованных центров и электронов,

захваченных на ловушках, то есть кинетические уравнения для люминесцирующего кристалла:

$$\begin{aligned} dn/dt &= \omega_1 - \omega_2 = \alpha^0 (n_0 - n)I - \beta n N^-, \\ dN/dt &= \omega_4 - \omega_5 - \omega_6 = \gamma (N_0 - N) N^- - \omega_T N - \delta N I_1, \\ dN^-/dt &= \omega_1 + \omega_5 + \omega_6 - \omega_2 - \omega_4. \end{aligned} \quad (22.1)$$

Последнее уравнение можно получить из условия нейтральности образца, по которому число ионизованных центров совпадает с суммой чисел электронов в зоне и на ловушках:

$$n = N + N^-.$$

Введем упрощающие предположения о концентрации электронов. Во-первых, при не очень высоких интенсивностях  $n \ll n_0$  и  $N \ll N_0$ , т. е. доля ионизованных центров и заполненных ловушек много меньше единицы. Во-вторых, время жизни электронов в зоне проводимости много меньше времени их пребывания на ловушках. В том случае, когда вероятность захвата на ловушку не чрезвычайно мала,  $N^- \ll N$ . Если ввести одновременно и предположение о малости производных  $dN^-/dt \ll dN/dt$ , то система уравнений (22.1) значительно упрощается (из нейтральности следует  $n \approx N$ ):

$$\begin{aligned} dn/dt &= \alpha^0 n_0 I - \beta n N^-, \\ dn/dt &= \gamma N_0 N^- - \omega_T n - \delta n I_1. \end{aligned} \quad (22.2)$$

Эта система уравнений и будет исследоваться.

Рассмотрим вначале стационарный случай. Через какое-то время после включения света устанавливается равновесное состояние. Величины, соответствующие этому случаю, будут обозначаться индексом  $\infty$ . При этом система (22.2) переходит в систему алгебраических уравнений, поскольку  $dn_\infty/dt = 0$ . В зоне проводимости устанавливается равновесная концентрация электронов:

$$N_\infty^- = \frac{\alpha^0 n_0 I}{\beta n_\infty}.$$

где  $n_\infty$  получается из уравнения

$$\frac{\gamma N_0 \alpha^0 n_0 I}{\beta n_\infty} = (\omega_T + \delta I_1) n_\infty, \text{ то есть } n_\infty = \sqrt{\frac{\gamma N_0 \alpha^0 n_0 I}{\beta (\omega_T + \delta I_1)}}.$$

Предположение о малости  $N^-$  выполняется в том случае, если  $\gamma N_0 \gg \omega_T + \delta I_1$ , т. е. вероятность высвобождения электрона из

одной ловушки много меньше вероятности захвата одного электрона на ловушку. Свечение образца связывается с членом рекомбинации на центре свечения, поэтому число испущенных в единицу времени единицей объема квантов совпадает с  $\omega_2$ . В стационарном случае для данной модели без тушения это число совпадает с числом квантов, поглощенных центром свечения. Однако квантовый выход в такой ситуации отличен от единицы, поскольку возбуждающий свет поглощается не только на центрах свечения, но и на ловушках (член  $\omega_6$ ). Если нет дополнительной длинноволновой подсветки, то  $I_1 = I$ . Полное число поглощенных единицей объема квантов равно  $\omega_1 + \omega_6$ . Поэтому квантовый выход люминесценции оказывается равным

$$\eta = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_6} = \left( 1 + \delta \sqrt{\frac{I \gamma N_0}{\alpha^0 n_0 \beta (\omega_T + \delta I_1)}} \right)^{-1}.$$

При малых интенсивностях квантовый выход равен единице, при больших интенсивностях, когда вероятность оптического высвобождения электронов с ловушек выше вероятности теплового высвобождения, квантовый выход становится меньше единицы:

$$\eta = \left( 1 + \sqrt{\frac{\gamma \delta N_0}{\alpha^0 n_0 \beta}} \right)^{-1}.$$

Это уменьшение квантового выхода обусловлено так называемым высвечивающим действием возбуждающего света.

Температурная зависимость квантового выхода определяется наиболее резко зависящим от температуры членом, то есть коэффициентом термоактивационного освобождения с ловушек  $\omega_T$ . Вообще говоря, все коэффициенты ( $\alpha^0, \beta, \gamma, \delta$ ) зависят от температуры, однако эта зависимость является относительно слабой — степенной или близкой к степенной. Вероятность же термического освобождения с ловушки  $\omega_T$  зависит от обратной температуры экспоненциально:

$$\omega_T \approx \omega_0 \exp(-E_A/k_B T). \quad (22.3)$$

Величина  $\omega_0$ , называемая частотным фактором, тоже может степенным образом зависеть от температуры, однако основная зависимость от температуры определяется экспонентой. Энергия активации  $E_A$  равна термической глубине ловушки. С ростом температуры величина  $\omega_T$  резко возрастает, и квантовый выход в некоторой области интенсивностей может возрастать.

## 22.2 Кинетика первого порядка

В нестационарном случае система уравнений (22.2) дает существенно больше информации. Исключая  $N^-$  из уравнений, получаем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\alpha^0 n_0 \gamma N_0 I(t) - (\omega_T + \delta I_1(t)) \beta n^2}{\gamma N_0 + \beta n}. \quad (22.4)$$

Это уравнение можно решить и в общем виде, однако для наглядности полезно рассмотреть два частных случая.

В первом случае будем предполагать, что электроны из зоны проводимости с большей вероятностью захватываются на центрах свечения, чем на ловушках. Такая ситуация может возникать либо при малых сечениях захвата на ловушках, либо при интенсивном возбуждении, когда число ионизованных центров свечения велико. Это предположение заведомо нарушается на последних стадиях затухания люминесценции. Рассмотрим вначале затухание люминесценции после выключения возбуждения, то есть необходимо положить  $I(t) = 0$ . При этом уравнение (22.4) резко упрощается:

$$dn/dt = -(\omega_T + \delta I_1) n. \quad (22.5)$$

Член с  $I_1$  необходим при учете длинноволновой подсветки. Это уравнение линейно и имеет хорошо известное решение:

$$n(t) = n(0) e^{-(\omega_T + \delta I_1)t},$$

если  $I_1$  постоянна. Момент времени  $t = 0$  соответствует окончанию возбуждения. Если до этого возбуждение осуществлялось в течение достаточно длительного времени, концентрация  $n$  успевает выйти на стационарное значение  $n(0) = n_\infty$ .

Описываемый уравнением (22.5) случай называется кинетикой первого порядка. Такого рода уравнения можно записать в случае так называемых мономолекулярных реакций, когда все события происходят внутри одного центра люминесценции. Здесь же, несмотря на наличие ловушек, большая вероятность захвата на центре свечения также приводит к кинетике первого порядка. Интенсивность свечения также представляется одной экспонентой:

$$I_{\text{lum}}(t) = (\omega_T + \delta I_1) e^{-(\omega_T + \delta I_1)t}.$$

В начальный момент затухания после прекращения стационарного возбуждения интенсивность свечения составляет

$$I_{\text{lum}}(0) = \sqrt{\gamma N_0 \alpha^0 n_0 I (\omega_T + \delta I_1) / \beta},$$

что отличается от стационарного значения интенсивности свечения  $I_{\text{lum},\infty} = \alpha^0 n_0 I$ . Этот скачок связан с тем, что электроны из зоны

проводимости быстро рекомбинируют на центрах свечения, и свечение определяется уже только высвобождением из ловушек — существенно более медленным процессом. Временная структура этого скачка интенсивности свечения не может быть описана в данном приближении, поскольку мы пренебрегали производной  $dN^-/dt$ .

За все время высвечивается  $\int I_{\text{lum}}(t) dt = n(0)$  квантов из единицы объема вещества. Эта величина называется высвеченной светосуммой. В чистых мономолекулярных реакциях, например при высвечивании метастабильных состояний центров, постоянная затухания люминесценции слабо зависит от температуры образца. В нашем случае из-за термоактивационного характера  $\omega_T$  постоянная времени затухания должна сильно зависеть от температуры, уменьшаясь с ростом температуры. Именно из-за такой сильной зависимости постоянной времени от температуры могут быть постоянные времени высвечивания, достигающие  $10^2 \div 10^3$  с.

Разгорание люминесценции протекает по более сложному, чем экспоненциальный, закону, однако оно происходит быстрее, чем затухание люминесценции. Это время определяется в основном скоростью захвата электронов центрами. Эта ситуация типична для рекомбинационной люминесценции в противоположность мономолекулярной люминесценции, для которой все процессы определяются одним и тем же характерным временем.

### 22.3 Кинетика второго порядка

Второй предельный случай реализуется на самых начальных стадиях разгорания и на последних стадиях затухания люминесценции, а также в том случае, когда захват на ловушки доминирует над захватом на центре свечения. При этом в знаменателе уравнения (22.4) можно пренебречь членом, содержащим концентрацию ионизованных центров свечения  $n$ , и уравнение для затухания люминесценции превращается в

$$\frac{dn}{dt} = -(\omega_T + \delta I_1) \frac{\beta}{\gamma N_0} n^2. \quad (22.6)$$

Этот случай называется кинетикой второго рода. Подобные уравнения возникают в случае бимолекулярных реакций. Концентрация электронов на ловушках падает по гиперболе первого порядка:

$$n(t) = \frac{n(0)}{1 + (\omega_T + \delta I_1) \beta n(0) t / \gamma N_0}.$$

Интенсивность свечения изменяется при этом по гиперболе второго порядка:



$$I_{\text{lum}}(t) = \frac{(\omega_T + \delta I_1) \beta n^2(0) / \gamma N_0}{[1 + (\omega_T + \delta I_1) \beta n(0) t / \gamma N_0]^2}. \quad (22.7)$$

При переходе от стационарного свечения к затуханию интенсивность свечения, в отличие от кинетики первого порядка, скачка не испытывает ( $I_{\text{lum}}(0) = \alpha^0 n_0 I = I_{\text{lum},\infty}$  в момент  $t = 0$ ). Отсутствие скачка связано с тем, что свободные электроны из зоны проводимости захватываются ловушками, а не рекомбинируют на центре свечения. Из-за многократности захвата на ловушках все свечение как в стационаре, так и в затухании определяется концентрацией заполненных ловушек.

Закон разгорания в случае кинетики второго порядка также оказывается неэлементарным. Уравнение для разгорания имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \alpha^0 n_0 I - (\omega_T + \delta I_1) \frac{\beta}{\gamma N_0} n^2.$$

Решая его, получим, что концентрация ионизованных центров меняется со временем по закону

$$n(t) = n_\infty \operatorname{th} \left( t \sqrt{\alpha^0 n_0 I \beta (\omega_T + \delta I_1) / \gamma N_0} \right). \quad (22.8)$$

Если в выражение (22.7) подставить значение  $n(0) = n_\infty$ , то можно увидеть, что коэффициент при времени, т. е. характерный временной масштаб, одинаков для затухания и разгорания. Однако сам закон нарастания концентрации центров намного более резкий (гиперболический тангенс), чем закон уменьшения (гипербола первого порядка). Интенсивность же люминесценции изменяется по более сложному закону:

$$I_{\text{lum}}(t) = (\alpha^0 n_0 I n(t) + (\omega_T + \delta I_1) n^2(t)) \beta / \gamma N_0,$$

где  $n(t)$  определяется соотношением (22.8). Характерное изменение интенсивности люминесценции со временем показано на рис. 52.

Приведенная модель является в определенном смысле простейшей моделью кристалла с рекомбинационной люминесценцией. Естественно, что опытные данные отличаются от таких простых оценок. Однако можно отметить две характерные черты закона затухания люминесценции (22.7), которые обычно проявляются и в реальных ситуациях.

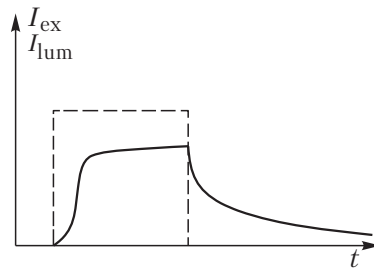


Рис. 52. Типичная зависимость люминесценции от времени для кинетики второго порядка.

Во-первых, скорость затухания люминесценции спадает с течением времени. Во-вторых, изменение интенсивности возбуждающего света приводит к сдвигу всей кривой на некоторое время  $\Delta t$ , при этом законы затухания остаются подобны друг другу (так называемое асимптотическое свойство кривых затухания). Однако на опыте закон затухания люминесценции по гиперболе второго порядка практически никогда не наблюдается. Чаще всего имеет место эмпирический закон Беккереля:

$$I_{\text{lum}}(t) \approx I_{\infty} / (1 + t/t_0)^{\rho},$$

в котором  $1 < \rho < 2$ , а  $t_0$  — характерный масштаб времени. Этот закон не следует из такой простой модели кристалла с одним типом ловушек.

#### 22.4 Инфракрасная стимуляция

Во все формулы, описывающие вышеприведенную модель, входил член, содержащий  $I_1$ . В том случае, когда возбуждающий свет не содержал длинноволновых компонент,  $I_1$  равно  $I$  и приводит только к высвечивающему действию возбуждающего света. Однако в ряде случаев специально используют длинноволновую подсветку, которая не возбуждает центры свечения, но эффективно высвобождает электроны с ловушек. В зависимости от того, применяется такая подсветка в стационарном состоянии или в режиме затухания, используют различную терминологию. Если подсветка проводится в стационарном состоянии, то такой режим называют стимуляцией, часто инфракрасной стимуляцией. При включении подсветки большое число электронов с ловушек выбрасывается в зону проводимости, что приводит к резкому усилению свечения. В дальнейшем свечение выходит на новый стационарный уровень. Такой метод использовался в некоторых приборах - преобразователях инфракрасного света в видимый.

Если же подсветка включается на этапе затухания люминесценции, то происходит вспышка свечения кристалла. Этот случай называется инфракрасным высвечиванием. Скорость высвечивания, согласно уравнениям (22.5) и (22.7), пропорциональна интенсивности подсветки. При поглощении ИК-света происходит фотоионизация ловушек, поэтому коэффициент  $\delta$  пропорционален сечению фотоионизации (см. §9). Этот процесс имеет пороговый характер по частоте падающего света. Вероятность поглощения света ловушкой отлична от нуля в области  $h\nu > E_I$ , где  $E_I$  — порог фотоионизации ловушки, и довольно быстро начинает падать при  $h\nu > (3 \div 4)E_I$ . Энергия  $E_I$  отлична от энергии термической активации ловушки  $E_A$  и, согласно принципу Франка-Кондона, больше последней (обычно  $E_I \approx (2 \div 3)E_A$ ). Это различие уже обсуждалось в параграфах 13–15. Пороговый характер действия инфракрасного света привел к

созданию метода исследования спектров инфракрасной стимуляции. Если подсвечивать образец светом, энергия квантов которого растет со временем от далекого ИК до видимого света, то в начальный момент будут высвобождаться только самые мелкие ловушки, затем все более и более глубокие. Тем самым спектр ИК-высвечивания дает информацию о распределении ловушек по энергиям их оптической ионизации.

Этот метод имеет технологические применения в методе запоминающих экранов, когда на экран может быть нанесено рентгеновскими лучами скрытое изображение, а после экспозиции оно может быть считано сканером с лазерной инфракрасной или красной подсветкой. Такие запоминающие экраны на основе ВаFCl-Eu имеют очень широкий динамический диапазон. В отличие от рентгенографических пленок, эти экраны могут использоваться многократно, и могут существенно снизить дозу рентгеновского облучения в медицинских и технологических применениях.

## 22.5 Межзонное возбуждение

Рассмотренная выше модель кристалла, естественно, не может претендовать на описание всех явлений в кристаллах, имеющих различные типы ловушек и подвергающихся различным воздействиям. Во-первых, в ней не рассматриваются процессы, связанные с дырками. Однако из-за симметрии между описанием дырочных и электронных процессов всю схему можно перевернуть, рассматривая дырочные ловушки и дырочные центры свечения. При этом все внешние проявления не дадут возможности сделать выбор между электронными и дырочными моделями.

Далее, энергия возбуждающего фотона в предыдущем рассмотрении была меньше порога фундаментального поглощения, чтобы исключить экситонные процессы и одновременное наличие электронов и дырок. Если энергия порога превышает этот порог, в рассмотрение включаются и другие процессы: возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости, связывание электрона и дырки в экситон (свободный или автолокализованный), процессы рекомбинации электронов и дырок на центрах рекомбинации и т. д. В связи с этим рассмотрим другую зонную модель кристалла (рис. 53).

В этой зонной схеме электроны под действием квантов возбуждающего света переходят из валентной зоны в зону проводимости (процесс 1). После термализации электронов и дырок возможно их связывание в экситон (процесс 2). Экситоны могут рекомбинировать с последующим высвечиванием кванта в соответствующей полосе или передать энергию некоторому типу центров. Эти две разновидности процесса образуют «экситонный» канал люминесценции с испусканием кванта  $h\nu_1$ :

$$e + h \rightarrow ex \rightarrow hv_1 .$$

Кроме этого канала, рассмотрим захват электронов на положительно заряженные центры (3) с последующим захватом дырки образовавшимся нейтральным центром (4). В результате такого последовательного захвата центр может перейти в возбужденное состояние, распад которого может происходить с испусканием квантов  $hv_2$ :

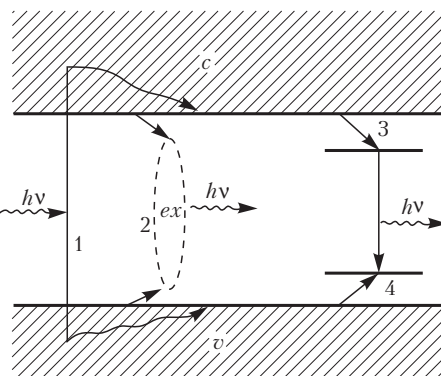


Рис. 53. Схема процессов в диэлектрике при межзонном поглощении.

$$e + h + c^+ \rightarrow h + c^0 \rightarrow c^{+*} \rightarrow c^+ + hv_2$$

либо безызлучательно. В первом случае спектр свечения состоит из двух полос: люминесценции экситона и центра, во втором — центр выступает в роли центра тушения, и спектр свечения состоит из одной экситонной полосы.

Для описания кинетики в такой модели кристалла необходимо ввести концентрации электронов  $N^-$ , дырок  $N^+$  и центров, захвативших электрон  $n$ . Кинетические уравнения для этих концентраций могут быть записаны аналогично тому, как это было сделано для предыдущей модели:

$$\begin{aligned} dN^-/dt &= \alpha I - \beta N^- N^+ - \gamma N^- (n_0 - n) , \\ dN^+/dt &= \alpha I - \beta N^- N^+ - \delta N^+ n , \\ N^- + n &= N^+ . \end{aligned} \tag{22.9}$$

Последнее уравнение представляет собой закон сохранения заряда. В первых двух уравнениях первый член в правой части описывает создание светом электронов и дырок, второй — их рекомбинацию с образованием экситона, а последние члены — захват на центрах (положительно заряженном в первом уравнении и нейтральном во втором). Значения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  очевидным образом определяются структурой соответствующих членов.

Интенсивность экситонного канала рекомбинации равна  $\beta N^- N^+$ , рекомбинации на центре —  $\delta N^+ n$ . Рассмотрим только стационарный случай. В этой модели предполагается, что поглощаемый

свет приводит только к созданию электронов и дырок. Поэтому квантовый выход экситонного канала рекомбинации равен

$$\eta = \beta N^- N^+ / \alpha I .$$

Мы предполагаем, что сечение захвата электронов на центры значительно больше сечения захвата дырок на центры (поскольку электроны захватываются положительными центрами, а дырки — уже нейтральными). В таких условиях  $N^- \ll N^+$  и, следовательно,  $n \approx N^+$ . Система (22.9) может быть переписана в виде

$$N^- = \delta n^2 / \gamma n_0, \quad \beta \delta n^3 / \gamma n_0 + \delta n^2 = \alpha I .$$

Из этих уравнений следует, что при малых интенсивностях  $n$  падает вместе с интенсивностью возбуждающего света. Поэтому при малых интенсивностях можно получить

$$n \approx \sqrt{\alpha I / \delta}, \quad N^- \approx \alpha I / \gamma n_0 ,$$

$$\eta \approx \beta \sqrt{\alpha I / \delta} / \gamma n_0 \text{ для } \alpha I \ll \delta (\gamma n_0 / \delta)^2 .$$

Квантовый выход экситонного канала рекомбинации при этом растет как квадратный корень интенсивности возбуждающего света. Для очень слабых интенсивностей член  $\beta N^- N^+$  в уравнениях (22.9) пропорционален  $I^{3/2}$ , и при этом основным процессом является захват на центры. Более подробное исследование, представленное в §25, показывает, что связывание электрона и дырки в экситон не всегда является бимолекулярным процессом, поскольку описание вероятности экситонной рекомбинации в виде произведения  $\beta N^- N^+$  предполагает полное отсутствие корреляции между электроном и дыркой. При низких интенсивностях возбуждающего света это не так, и электрон все-таки находится вблизи дырки, что повышает квантовый выход экситонного канала рекомбинации.

При больших интенсивностях возбуждения ( $\alpha I \gg \delta (\gamma n_0 / \delta)^2$ ) квантовый выход экситонного канала становится близким к единице:

$$\eta \approx 1 - (\gamma n_0 / \beta)^{2/3} (\delta / \alpha I)^{1/3} .$$

Тем самым при широком изменении интенсивности возбуждения квантовый выход изменяется от нуля до единицы. Случай больших интенсивностей соответствует тому, что концентрация создаваемых электронов и дырок становится больше концентрации центров, на которые захватываются электроны.

Здесь мы не будем рассматривать кинетику этих двух каналов рекомбинации. Отметим только, что в разных предельных случаях также можно выделить случаи кинетики первого и второго порядков.

Сравнение зависимости квантового выхода от интенсивности, полученных на обоих моделях, показывает, что с ростом интенсивности квантовый выход может падать (первая модель, описанная в разделе 22.1, и вторая модель, описанная в настоящем разделе, рекомбинация на центре) и возрастать (вторая модель, экситонный канал рекомбинации). При этом интенсивность люминесценции растет в первом случае сублинейно с ростом интенсивности возбуждающего света, а во втором — суперлинейно (рис.54). Возможны и более сложные законы зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света.

Здесь были рассмотрены лишь две наиболее простые модели рекомбинационных процессов, происходящих в кристаллах. Усовершенствование этих моделей может идти как по пути увеличения числа типов центров, так и усложнения механизмов рекомбинации, а также увеличения типов ловушек (как электронных, так и дырочных). Все эти модели начинают содержать уже настолько большое число параметров, что применимость каждой конкретной модели может быть оправдана только в конкретном случае. Кроме того, аналитическое решение возможно лишь для самых простых моделей. Многочисленные частные случаи подробно рассмотрены Фоком, 1964 и Антоновым-Романовским, 1966.

Рис. 54. Различные типы зависимости интенсивности свечения от интенсивности падающего света: сублинейный (1), линейный (2) и суперлинейный (3) законы.

## §23 Термостимулированная люминесценция

Практически важной задачей для исследователей люминофоров является их синтез с заранее заданными или улучшенными свойствами и характеристиками. Как было показано в предыдущем параграфе, на квантовый выход существенно влияют конкретные параметры центров, в частности, ловушек электронных возбуждений. Существует метод, позволяющий с определенной достоверностью получать из экспериментальных исследований параметры ловушек.

Предположим, что в образце имеется только одна группа одинаковых ловушек. Вероятность освобождения электрона с этих ловушек в случае отсутствия высвечивающего света дается соотношением (17.3). Экспоненциальная зависимость от обратной температуры описывает вероятность получения захваченным электроном энергии, равной энергии термической ионизации ловушки  $E_A$ , от подсистемы фононов с температурой  $T$ . Метод термовысвечивания (термостимулированной люминесценции, ТСЛ) состоит в облучении образца светом при температуре, при которой  $\omega_T$  мало. В процессе такого облучения электроны только захватываются на ловушках, а их термического высвобождения не происходит. После прекращения возбуждения и высвечивания быстрых компонент, начинается медленный (со скоростью порядка 0,1 К/с) нагрев образца, производящийся чаще всего по линейному закону. Как только  $\omega_T$  становится достаточно большим, электроны высвобождаются с ловушек и попадают на ионизованные центры свечения, что приводит к возрастанию интенсивности люминесценции. Люминесценция прекращается, когда на ловушках уже не остается электронов. Таким образом можно зарегистрировать пик ТСЛ. По положению и параметрам пика можно оценить параметры ловушки. Описание этого явления, как и других кинетических явлений, зависит от модели, применяемой для кристалла. Даже для простейшей модели, описанной в предыдущем параграфе, в общем случае решить уравнения для нестационарной кинетики затруднительно. Поэтому чаще всего ограничиваются двумя конкретными случаями: кинетикой первого порядка и кинетикой второго порядка.

После прекращения возбуждения в единице объема кристалла образуется  $n(0)$  заполненных ловушек. Температура образца при нагревании является известной функцией времени  $T = T(t)$ . Чаще всего

выбирают линейный вид этой функции:  $T = T_0 + \beta t$ , однако это условие не является обязательным, надо только знать конкретный вид этой функции. В методе ТСЛ для получения качественных результатов критичными являются конструкция криостата, малая тепловая инерционность держателя образца, точность измерения температуры образца и постоянство закона изменения температуры.

Кинетическое уравнение для концентрации ловушек в случае кинетики первого порядка имеет вид (22.5):

$$dn/dt = -\omega_0 e^{-E_A/k_B T(t)} n. \quad (23.1)$$

Решая это уравнение, получим

$$n(t) = n(0) \exp\left(-\omega_0 \int_0^t e^{-E_A/k_B T(t')} dt'\right). \quad (23.2)$$

Интенсивность свечения образца с обратным знаком совпадает с правой частью уравнения (23.1):

$$I_{\text{lum}}(t) = n(0)\omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T(t)} - \omega_0 \int_0^t e^{-E_A/k_B T(t')} dt'\right). \quad (23.3)$$

В принципе, зная  $T(t)$  и  $I_{\text{lum}}(t)$  и в предположении одной группы ловушек, можно подгонкой кривых ТСЛ (23.3) получить наилучшие приближения параметров  $\omega_0$  и  $E_A$ . Однако часто можно пойти на упрощения. Как будет видно ниже, максимум пика ТСЛ попадает на температуру  $T_{\text{max}}$ , для которой выполняется условие  $k_B T_{\text{max}} \ll E_A$ . При этом функция в показателе экспонент монотонно и довольно резко изменяется, поэтому вклад в интеграл дают только времена  $t'$ , близкие к  $t$ . Раскладывая  $T(t')$  около  $t$  в ряд, получим

$$I_{\text{lum}}(t) = n(0)\omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T(t)} - \frac{\omega_0 k_B T^2(t)}{E_A T'(t)} e^{-E_A/k_B T(t)}\right). \quad (23.4)$$

Для линейного закона нагрева образца  $T'(t) = \beta$ . Обычно интенсивность люминесценции строят как функцию температуры, а не времени. При этом скорость нагрева выступает лишь как параметр.

Полученная кривая имеет резко асимметричную форму. При низких температурах интенсивность свечения растет с ростом  $T$  как  $\exp(-E_A/k_B T)$ , а на высокотемпературном склоне очень быстро падает:  $I \sim \exp[-A \exp(-E_A/k_B T)]$ , где  $A$  достигает значений в несколько порядков. На рис. 55 показан характерный вид кривой ТСЛ. Температура максимума ТСЛ определяется через параметры ловушек из уравнения



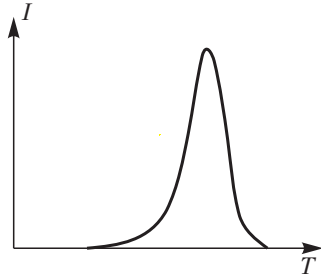


Рис. 55. Характерный вид кривой термовысвечивания в случае кинетики первого порядка для одной группы ловушек.

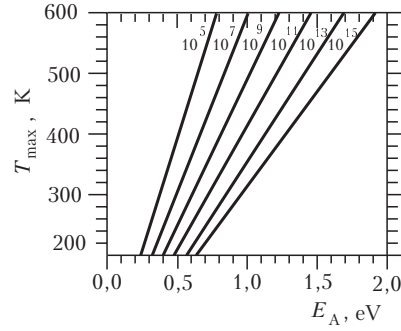


Рис. 56. Зависимость температуры максимума термовысвечивания от энергии ловушки для различных отношений частотного фактора к скорости нагрева  $\omega_0/\beta$ .

$$\frac{E_A}{k_B T_{\max}^2} = \frac{\omega_0}{\beta} e^{-E_A/k_B T_{\max}}, \quad (23.5)$$

полученного приравниванием нулю производной  $dI_{\text{lum}}/dt = 0$  (использована формула (23.4)). Семейство кривых  $T_{\max}(E_A)$  для различных значений отношений  $\omega_0/\beta$  изображено на рис. 56.

Однако в (23.5) входят два неизвестных параметра ловушки:  $E_A$  и  $\omega_0$ , поэтому для определения этих величин нужно знать еще один параметр, например, полуширину кривой. Раскладывая (23.4) вблизи максимума, можно получить

$$I_{\text{lum}}(T) = n(0)\omega_0 \times \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T_{\max}} + 1 - \frac{E_A}{2k_B T_{\max}^3} \left(2 + \frac{E_A}{k_B T_{\max}}\right) (T - T_{\max})^2\right].$$

Введем полную ширину пика ТСЛ  $\Delta T$ , измеренную на половине высоты. Тогда из нее можно оценить энергетическую глубину ловушки:

$$E_A = 2\sqrt{2\ln 2} k_B T_{\max}^2 / \Delta T. \quad (23.6)$$

Зная  $E_A$ , из формулы (23.5) можно оценить и частотный фактор  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = \frac{\beta E_A}{k_B T_{\max}^2} e^{-E_A/k_B T_{\max}} = \frac{2\sqrt{2\ln 2} \beta}{\Delta T} \exp\left(\frac{2\sqrt{2\ln 2} T_{\max}}{\Delta T}\right). \quad (23.7)$$

Из этих формул видно, что чем уже пик ТСЛ, тем больше глубина ловушки и выше частотный фактор. Частотный фактор из общих соображений не должен превышать частоту оптических фононов, т. е.

$\omega_0 \leq 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Из уравнения (23.7) следует, что при относительно слабых изменениях  $\Delta T/T_{\max}$  частотный фактор  $\omega_0$  может меняться на несколько порядков.

В случае кинетики второго порядка кинетическое уравнение (22.6) опять легко интегрируется, и можно получить

$$n(t) = n(0) \left( 1 + n(0) \omega_0^* \int_0^t e^{-E_A/k_B T(t')} dt' \right)^{-1}, \quad (23.8)$$

где  $\omega_0^*$  — коэффициент в рекомбинационном члене  $\omega_0^* e^{-E_A/k_B T} n^2$ , то есть  $\omega_0^* = \omega_0 \beta / \gamma N_0$ .

Интенсивность свечения оказывается равной

$$I_{\text{lum}}(T) = \omega_0^* e^{-E_A/k_B T} n^2(0) \left( 1 + \frac{n(0) \omega_0^*}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_A/k_B T'} dT' \right)^{-2}. \quad (23.9)$$

Температура максимума ТСЛ может быть получена из соотношения

$$\frac{E_A}{k_B T_{\max}^2} = \frac{n(0) \omega_0^*}{\beta} e^{-2E_A/k_B T_{\max}}.$$

Для кинетики второго порядка высокотемпературный спад кривой ТСЛ более медленный, чем для кинетики первого порядка, и кривая становится более симметричной. Раскладывая в ряд выражение (23.9) вблизи максимума кривой ТСЛ, получим аналогично кинетике первого порядка связь  $E_A$  с полушириной пика ТСЛ  $\Delta T$  и  $T_{\max}$ :

$$E_A = 2k_B T_{\max}^2 / \Delta T \quad (23.10)$$

Все вышеприведенные формулы справедливы в том случае, если в образце имеется всего одна группа ловушек с одинаковыми  $E_A$  и  $\omega_0$ . Если же имеется несколько групп ловушек с разными  $E_A$  и  $\omega_0$ , то пики ТСЛ начинают перекрываться. В случае слабого взаимодействия между ловушками общий сигнал ТСЛ совпадает с суммой сигналов от различных центров. Положение пиков зависит не только от энергии ловушки и частотного фактора, но и от скорости нагрева (рис. 56). Если частотные факторы для двух групп ловушек сильно различаются, положения пиков при этом испытывают различный температурный сдвиг. Тем самым форма кривой ТСЛ при наличии нескольких типов ловушек может сильно зависеть от скорости нагрева.

Одним из широко применяемых методов анализа кривых ТСЛ основан на том факте, что для обоих типов кинетики

низкотемпературное крыло кривой изменяется как  $\exp(-E_A/k_B T(t))$ . Тип кинетики может быть поучен из симметрии кривой или с помощью некоторых количественных критериев, полученных из точных формул. Перекрытие пиков ТСЛ особенно сильно влияет на хвосты — разгорание и затухание ТСЛ. Поэтому метод определения глубины ловушки из поведения низкотемпературного хвоста термопика в случае нескольких типов ловушек не является особо точным. Еще более сложная ситуация возникает в случае, когда ловушки распределены по  $E_A$  и  $\omega_0$ , а не образуют группы с четко определенными параметрами. При этом перекрываются не только хвосты, но и пики ТСЛ. В таких условиях оценка  $E_A$  по формулам, учитывающим полуширину  $\Delta T$  ((23.6) и (23.10)), дает значительно заниженные результаты.

В такой ситуации применимы два подхода. Первый — анализ кривых ТСЛ на ЭВМ, которые с помощью специальных программ позволяют разложить исходные кривые на суммы пиков ТСЛ, описываемых формулами (23.3) и (23.9). Оценка параметров  $E_A$  и  $\omega_0$ , а также числа запасенных электронов на данных ловушках  $n(0)$  производится по методу максимума правдоподобия. Второй путь предусматривает нагрев образца до какой-либо температуры  $T_1$ , после чего температура образца стабилизируется на некоторое время. В течение этого времени высвечиваются все ловушки с  $T_{\max} < T_1$ . После этого образец охлаждается до температуры, меньшей  $T_1$ , и затем нагревается вновь. При этом глубины ловушек определяются из экспоненциального хвоста разгорания ТСЛ. Нагрев происходит до более высокой температуры  $T_2 > T_1$ , на которой высвечивается еще часть ловушек с  $T_1 < T_{\max} < T_2$ , и повторяется процесс охлаждения и нагрева. Такой метод называется методом фракционного термовысвечивания и позволяет получить более подробную информацию о ловушках электронов и дырок.

При наличии нескольких групп ловушек, взаимодействующих между собой, наблюдаются отклонения от описанных выше случаев, что связано с неприменимостью простых пределов мономолекулярной и бимолекулярной кинетики. Подробные модели должны учитывать переселение зарядов с мелких ловушек на более глубокие в процессе нагрева. Такое переселение может в некоторых случаях сопровождаться люминесценцией. Однако в общем случае без конкретизации модели кристалла сказать ничего нельзя.

Метод термовысвечивания применяется для определения качества кристаллов в том случае, когда, например, нужно получить сцинтилляторы с наименьшим послесвечением (рис. 57).

Помимо наблюдения высвечивания электронных возбуждений с ростом температуры применяются и другие методы. Так, в середине 50-х годов был предложен метод термического обесцвечивания образца. Однако чувствительность этого метода намного ниже люминесцентного.

Богатую информацию о разрушении центров, о высвобождении электронов и дырок с ловушек дает наблюдение за сигналом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при линейно изменяющейся температуре. В случае одновременных ЭПР и люминесцентных наблюдений удается однозначно связать пики ТСЛ (а значит, и параметры  $E_A$  и  $\omega_0$ ) со структурой и типом центров, определяемой по ЭПР. Такой подход является наиболее информативным в задаче определения параметров центров в кристаллах.

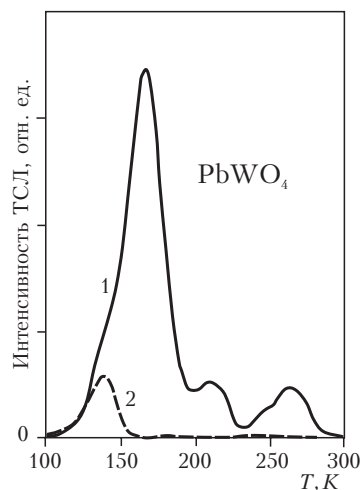


Рис. 57. Спектры термовысвечивания образцов с интенсивной зеленой (медленной) компонентой свечения вольфрамата свинца (1) и без такой полосы (2) (Belsky).

## §24 Приповерхностное тушение люминесценции

### 24.1 Диффузионный механизм поверхностного тушения

В области фундаментального поглощения коэффициент поглощения оказывается порядка  $10^5 \div 10^6 \text{ см}^{-1}$ , т. е. свет возбуждает электроны и дырки только в узком приповерхностном слое, содержащем десятки или сотни атомных слоев. Естественно, что это приводит к дополнительным ограничениям на времена жизни электронных возбуждений (ЭВ) в приповерхностном слое. Эксперимент показывает, что часто спектр возбуждения люминесценции обратен по особенностям спектру поглощения, т. е. максимуму поглощения в фундаментальной области отвечает минимум в спектре возбуждения и наоборот. Такое поведение двух спектров часто называют антибатным. Чем ближе к поверхности рождаются электронные возбуждения в результате поглощения фотонов, тем меньше квантовый выход регистрируемой люминесценции. Такого рода эффекты называют приповерхностными потерями. Причин возникновения приповерхностных потерь несколько, и здесь мы обсудим некоторые из них.

Приповерхностные потери, связанные с диффузией ЭВ, хорошо известны в физике полупроводников (см., например, Бонч-Бруевич, Калашников, 1977). В спектроскопии широкозонных диэлектриков это понятие стало применяться позже (см., например, Askermann et al 1976, Elango et al 1976, 1983). Для описания этого эффекта необходимы два предположения: о возможности движения (миграции) ЭВ и об их ускоренной гибели на поверхности. Рассматривались два возможных механизма миграции: диполь-дипольный перенос и диффузия возбуждений. Несколько различаясь по выводу уравнений, оба механизма приводят к одинаковому конечному результату, поэтому остановимся на диффузионном механизме.

Первой из обсуждаемых будет модель миграции нейтральных ЭВ (например, экситонов, получившихся в результате связывания электрона и дырки либо прямого возбуждения). Рассмотрим полубесконечный кристалл, занимающий полупространство  $x > 0$ . Уравнение, описывающее изменение концентрации экситонов  $n(x)$  в процессе диффузии в кристалле, имеет вид

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{\tau} + \alpha \beta I_0 e^{-\alpha x} = 0, \quad x > 0. \quad (24.1)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии экситонов в кристалле,  $\tau$  — время жизни экситонов относительно высвечивания в свободном состоянии, или захвата на примеси с последующей люминесценцией примеси, или автолокализации с высвечиванием, и т.д. Последний член уравнения (24.1) описывает число экситонов, которые рождаются под действием возбуждающего света в единичном объеме кристалла на расстоянии  $x$  от поверхности, и в нем  $\beta$  — среднее число экситонов, создаваемых фотоном (если энергия фотона не превышает порога размножения ЭВ, то  $s$  равно единице; см. §26), а  $I_0$  — поток возбуждающих фотонов, приходящих на единицу поверхности кристалла в единицу времени. Введем вероятность излучательной гибели экситона  $\eta_v$  через один из указанных выше процессов (индекс  $v$  указывает на то, что эта величина не зависит от поверхностных эффектов и определяется только объемными эффектами). Для решения уравнения (24.1) необходимо ввести еще граничные условия на концентрацию экситонов  $n(x)$ . Очевидным представляется отсутствие экситонов в глубине кристалла:  $n(\infty) = 0$ . На границе кристалла можно ввести скорость гибели экситонов  $s$ , связывающую концентрацию на поверхности  $n(0)$  с потоком на поверхность формулой

$$D \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} = s n(0).$$

Если экситоны не гибнут на поверхности ( $s = 0$ ), то поток должен обратиться в нуль:  $n'(0) = 0$ . В случае большой скорости поверхностной рекомбинации, напротив,  $s \rightarrow \infty$  и поэтому  $n(0) = 0$ . Для получения качественной картины достаточно ограничиться изучением только этих двух случаев. Решая уравнение (24.1) для двух предельных случаев приповерхностных потерь, получим

$$n(x) = \frac{\alpha \beta I_0 \tau}{\alpha^2 L^2 - 1} \times \begin{cases} (\alpha L e^{-x/L} - e^{-\alpha x}), & s = 0; \\ (e^{-x/L} - e^{-\alpha x}), & s \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (24.2)$$

Распределение возбуждений в этих двух случаях приведено на рис. 58. Здесь введена длина диффузии возбуждений за время их жизни:  $L = \sqrt{D\tau}$ . Интенсивность люминесценции связана с распределением возбуждений по формуле

$$I_{\text{lum}} = \frac{\eta_v}{\tau} \int_0^{\infty} n(x) dx.$$

Интегрирование выражений (24.2) дает

$$I_{\text{lum}} = \eta_v \beta I_0 \text{ в случае } s = 0 \text{ и}$$

$$I_{\text{lum}} = \eta_v \beta I_0 / (1 + \alpha L) \text{ при } s \rightarrow \infty.$$

Тем самым в отсутствие приповерхностных потерь квантовый выход люминесценции  $\eta$  совпадает с объемным  $\beta\eta_v$ , а в случае сильных приповерхностных потерь

$$\eta = \frac{\beta \eta_v}{1 + \alpha(h\nu_{\text{ex}}) L}, \quad (24.3)$$

где  $h\nu_{\text{ex}}$  — энергия возбуждающих фотонов.

Таким образом, миграция приводит не только к перераспределению возбуждений, но и к эффективному каналу увода их на поверхность. С ростом коэффициента диффузии  $D$  на поверхность попадает больше возбуждений. Это связано с брауновским характером движения возбуждений экситонов: даже убегающие вначале от поверхности возбуждения после нескольких рассеяний могут оказаться на поверхности.

Учитывая все процессы, формирующие зависимость квантового выхода от феноменологических констант (см. раздел 16.2), можно получить формулу для квантового выхода люминесценции:

$$\eta(h\nu) = \frac{[1 - R(h\nu)] [1 - e^{-\alpha(h\nu) d}] \beta(h\nu)}{1 + \alpha(h\nu) L} \eta_v(h\nu). \quad (24.4)$$

В качестве примера приведем формирование спектра возбуждения для начала фундаментального поглощения при наличии сильных экситонных эффектов (рис. 59). Такое поведение в области вблизи от границы фундаментального поглощения зарегистрировано на многих кристаллах. Наиболее богатую структуру квантового выхода имеют, пожалуй, твердые инертные газы (рис. 60, Brodmann et al, 1974).

Формула (24.4) позволяет оценить полную длину диффузии элементарных возбуждений в различных кристаллах. Наиболее простым способом представляется построение экспериментальных данных в координатах  $(1/\eta, \alpha)$ . В соответствии с уравнением (24.4) в области фундаментального поглощения ( $R \ll 1, \alpha d \gg 1$ ) экспериментальные данные в координатах  $(1/\eta, \alpha)$  должны лечь приблизительно на

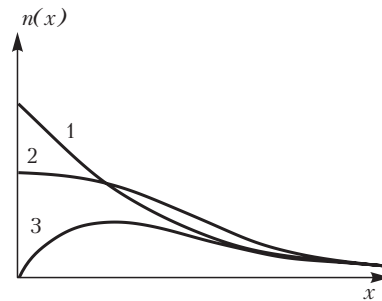


Рис. 58. Распределение первичных возбуждений (кривая 1) и возбуждений после диффузии при двух предельных скоростях гибели возбуждений на поверхности; 2 —  $s = 0$ , 3 —  $s \rightarrow \infty$ .

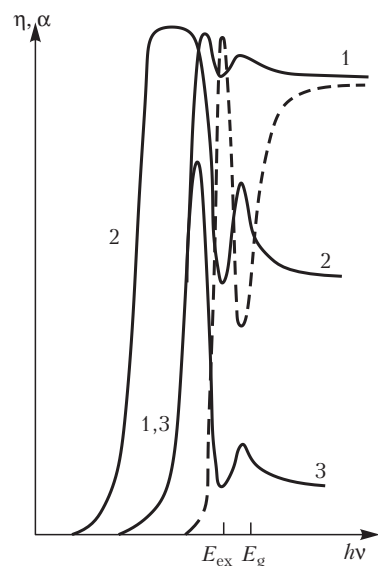


Рис. 59. Формирование спектра возбуждения люминесценции вблизи экситонной линии на краю фундаментального поглощения (модельный пример, поглощение  $\alpha$  изображено пунктиром) в зависимости от длины диффузии  $L$  ( $L_1:L_2:L_3 = 1:10:100$ ) и толщины кристалла  $d$  ( $d_1:d_2:d_3 = 1:100:1$ ). Индексы 1–3 соответствуют номерам кривых на рисунке.

лучательно, будут вызывать люминесценцию напыленного вещества. В качестве такого индикатора выхода на поверхность используют либо молекулярный слой красителя, либо хорошо люминесцирующее вещество. Например, в работе Жураковского, 1981 использовался слой КВг-Тl на поверхности NaCl. При этом выход поверхностной люминесценции пропорционален  $\alpha L/(1 + \alpha L)$ , то есть максимум в спектре поглощения совпадает с максимумом поверхностной люминесценции.

Измерение люминесценции при возбуждении в области фундаментального поглощения является обычно более чувствительным методом, чем непосредственное измерение поглощения. Поэтому анализ спектров возбуждения люминесценции дает ценную информацию о ходе коэффициента поглощения. Это справедливо как в области вакуумного ультрафиолета, так и в области краев рентгеновского

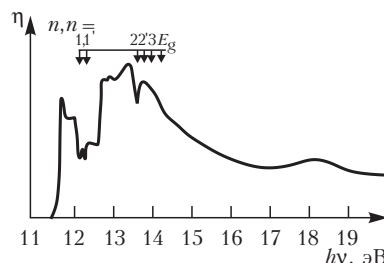


Рис. 60. Спектр возбуждения собственной люминесценции криокристалла аргона в области экситонного поглощения. Стрелками указаны положения максимумов экситонного поглощения [???].

прямую, которая пересечет ось  $\alpha$  в точке  $\alpha = -1/L$ . Таким способом длина диффузии может быть получена графически. Для разных кристаллов она оказывается различной, но довольно большой: от сотен до тысяч ангстрем (Эланго, 1983, Эланго, 1988).

Миграция возбуждений к поверхности кристалла может проявляться и в ряде других эффектов. Например, если на поверхность кристалла напылить тонкий слой хорошо люминесцирующего вещества, то электронные возбуждения, вместо того чтобы гибнуть на поверхности безыз-



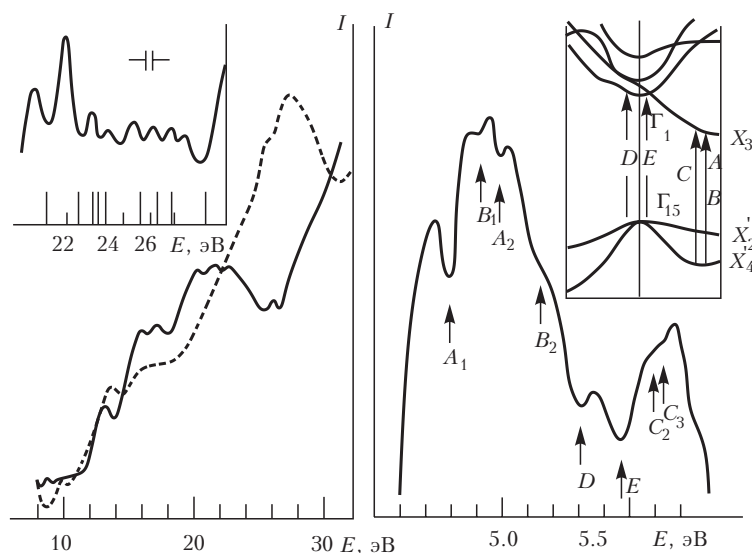


Рис. 61. Спектры возбуждения люминесценции CaS-Ce, измеренные с применением синхротронного излучения накопителя электронов "Сибирь-1" (Бельский). Слева на врезке показана область катионных экситонов, а справа провалы в спектре возбуждения сопоставляются с различными группами переходов, изображенными на схеме электронных состояний.

поглощения. На рис. 61 показаны спектры возбуждения люминесценции CaS-Ce (Бельский), в которых показана структура в области края фундаментального поглощения и в области катионного экситона. На проявлении структуры поглощения в спектре возбуждения люминесценции основан метод флуоресцентного EXAFS (Bianconi et al, 1978, Goulon et al, 1984). На рис. 62 показано поглощение BaF<sub>2</sub> около края Ba-L<sub>III</sub> и спектр возбуждения люминесценции массивного кристалла и тонкого слоя порошка BaF<sub>2</sub> (Бельский и др., 1992). Приповерхностные потери приводят к обратной (по отношению к поглощению) структуре для массивного кристалла. Для слоя порошка структура прямая, в основном благодаря множителю  $(1 - e^{-\alpha d})$ , поскольку толщина слоя порошкообразного образца много меньше толщины кристалла. Имеются попытки решения и обратной задачи — из спектра возбуждения люминесценции получить спектр поглощения вещества.

К сожалению, исследование некоторых экспериментальных данных приводит к аномально большим значениям  $L$  (когда прямая линия в координатах  $(1/\eta, \alpha)$  пересекает ось  $\alpha$  вблизи нуля) или даже отрицательным  $L$  (точка пересечения справа от начала координат).

Естественно, что отрицательные значения бессмысленны в такой модели. Однако такие случаи важны, поскольку при этом люминесцентное измерение особенностей поглощения может быть даже более чувствительным, чем прямое измерение поглощения или пересчет из спектра отражения. Тем самым необходимо обсудить некоторые альтернативные модели, что и будет сделано в разделах 22.4–22.6.

#### 24.2 Тушение люминесценции из-за диффузии к поверхности

Диффузия к поверхности при наличии приповерхностных потерь модифицирует и кинетику люминесценции. Если ограничиться только сильным тушением, то уравнения для концентрации возбуждений  $n(x, t)$  после импульсного возбуждения могут быть записаны в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = -\frac{n}{\tau} \quad (24.5)$$

с граничными и начальными условиями

$$n(0, t) = 0, \quad n(\infty, t) = 0, \quad n(x, 0) = I_s \beta \alpha e^{-\alpha x}.$$

Здесь  $I_s$  — поток фотонов, прошедших через поверхность кристалла.

Уравнение (24.5) может быть решено методом Фурье-преобразования по времени. Уравнение для Фурье-образа  $\tilde{n}(x, \omega)$  имеет вид

$$D \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial x^2} - (i\omega + \tau^{-1}) \tilde{n} + I_s \beta \alpha e^{-\alpha x} = 0$$

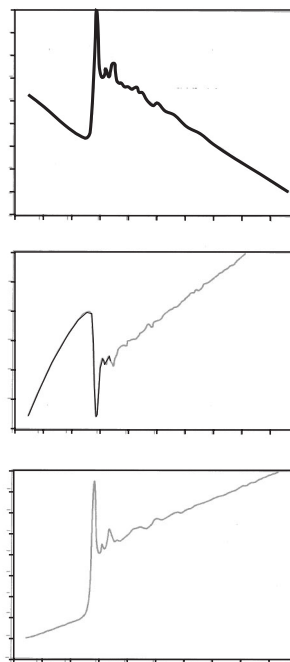


Рис. 62. Коэффициент поглощения  $\text{BaF}_2$  (верхняя панель) и спектры возбуждения люминесценции автолокализованных экситонов в кристалле и тонком слое порошка (Бельский и др., 92).

и отличается от уравнения для стационарного возбуждения, изученного в разделе 24.1, коэффициентом перед  $\tilde{n}$ :  $\tau^{-1}$  заменяется на  $i\omega + \tau^{-1}$ . В этом случае диффузионная длина становится зависящей от частоты:  $\tilde{L} = \sqrt{D\tau/(1 + i\omega\tau)}$ . Фурье-образ концентрации  $\tilde{n}$  может быть получен в виде

$$\tilde{n}(x, \omega) = I_s \frac{\beta\alpha\tau}{(1 + i\omega\tau)(\alpha^2 \tilde{L}^2 - 1)} (e^{-x/\tilde{L}} - e^{-\alpha x}).$$

Фурье-образ интенсивности люминесценции  $\tilde{I}_{\text{lum}}(\omega)$  может быть получен интегрированием по всему пространству:

$$\tilde{I}_{\text{lum}}(\omega) = I_s \frac{\beta\eta_v}{(1 + i\omega\tau)(1 + \alpha\sqrt{D\tau/(1 + i\omega\tau)}}.$$

Обратное фурье-преобразование этого образа приводит к следующей зависимости люминесценции после короткого импульса:

$$\begin{aligned} I_{\text{lum}}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int d\omega \tilde{I}_{\text{lum}}(\omega) e^{i\omega t} = I_s \frac{\beta\eta_v}{2\pi} \int d\omega \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau + \alpha L \sqrt{1 + i\omega\tau}} = \\ &= I_s \frac{\beta\eta_v}{\tau} \exp\left[-\frac{t}{\tau}(1 - \alpha^2 L^2)\right] \left[1 - \Phi\left(\alpha L \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)\right], \end{aligned} \quad (24.6)$$

где  $\Phi(x)$  — функция ошибок. Эта кинетика имеет быстрый начальный участок

$$I_{\text{lum}}(t) \approx 1 - 2\alpha L \sqrt{t/\pi\tau}, \quad \alpha^2 L^2 t/\tau \ll 1, \quad t/\tau \ll 1, \quad (24.7)$$

и становится почти экспоненциальной на больших временах

$$I_{\text{lum}}(t) \sim \sqrt{t/\tau} e^{-t/\tau}, \quad \alpha^2 L^2 t/\tau \gg 1.$$

Отличие кинетики от экспоненциальной целиком определяется параметром  $\alpha L$  (см. рис. 63). Интеграл кинетики (24.6) по времени дает квантовый выход стационарной люминесценции, равный (24.3).

### 24.3 Тушение люминесценции из-за радиационного переноса на поверхность

При малых коэффициентах диффузии необходимо учитывать конечность длины элементарного акта переноса энергии. Если рассматривать перенос нейтральных возбуждений, то одним из наиболее важных элементарных актов является резонансный перенос. Здесь мы ограничимся только случаем диполь-дипольного переноса. Вероятность такого переноса зависит от расстояния между донором (то

Рис. 63. Затухание люминесценции в случае поверхностного тушения для различных значений коэффициента поглощения  $\alpha$ . На кривых приведены безразмерные параметры  $\alpha L$  и  $\alpha R_{eff}$ . Сплошные кривые — диффузионный перенос энергии к поверхности, пунктир — диполь-дипольный.

есть ЭВ, которое может испытывать излучательную гибель) и акцептором (дефектом на поверхности):  $K(r) = (R_0/r)^6$ , где  $R_0$  — эффективный радиус диполь-дипольного переноса (см. §20). Величина  $R_0^6$  пропорциональна интегралу перекрытия спектра люминесценции донора и спектра поглощения поверхностного дефекта. Типичное значение  $R_0$  не превосходит обычно 10 нм. Если тушители равномерно распределены по поверхности, средняя вероятность резонансного переноса энергии от возбуждения, находящегося на расстоянии  $x$  от поверхности, может быть получена

интегрированием  $K(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$  по  $y$  и  $z$  и равна  $K'(r) = (R_{eff}/r)^4$  \*, где  $R_{eff} = (\pi\rho/2)^{1/4} R_0^{3/2}$ ,  $\rho$  — поверхностная плотность тушителей. Тем самым уменьшение числа ЭВ из-за этого типа тушения может быть оценено как

$$n(x, t) = n(x, 0) \tau_r^{-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r} \left[1 + (R_{eff}/x)^4\right]\right).$$

Интегрирование этой кинетики по начальному распределению возбуждений приводит к

$$\begin{aligned} I_{lum}(t) &= \frac{I_s \beta}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \int_0^\infty \alpha \exp\left(-\alpha x - \frac{t}{\tau_r} (R_{eff}/x)^4\right) dx = \\ &= \frac{I_s \beta}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \int_0^\infty \exp\left(-z - \frac{t}{\tau_r} (\alpha R_{eff}/z)^4\right) dz. \end{aligned}$$

Множитель, описывающий тушение, является функцией безразмерного времени  $t/\tau_r$  и параметра  $\alpha R_{eff}$ . Поскольку  $R_{eff}$  много меньше, чем типичные значения  $L$  для ионных кристаллов, случай резонансного переноса кажется важным только в пределе низкой диффузии.

Кинетика становится экспоненциальной быстрее, чем в диффузионно-контролируемом случае. Соответствующие кривые изображены на рис. 63.

Некоторые иллюстрации модификации кинетики затухания из-за приповерхностных потерь будут позже представлены для случаев собственной люминесценции  $\text{CeF}_3$  и  $\text{BaF}_2$  \*.

#### 24.4 Неоднородное распределение примесей

Первой модификацией обсуждаемой модели будет учет неоднородного распределения примесей в кристалле. Это предположение меняет член затухания  $n/\tau$  на  $n f(x)/\tau_0$ , где  $f(x)$  — функция распределения примесных центров, а  $\tau_0$  — среднее время жизни. Функция  $f(x)$  может быть ступенчатой. Этот случай соответствует дефектному слою конечной толщины  $l_1$  вблизи поверхности. Особенности зависимости квантового выхода от коэффициента поглощения проявляются в области  $\alpha l_1 \approx 1$ . Это означает, что при  $\alpha l_1 \gg 1$  свет не достигает основного вещества и полностью поглощается в дефектной области. В противоположном случае  $\alpha l_1 \ll 1$  мы возвращаемся к обсужденному в предыдущем разделе случаю тонкого дефектного слоя.

На рис. 64 изображена зависимость квантового выхода  $\eta$  от коэффициента поглощения, когда люминесцентные центры распределены однородно и определяют время жизни  $\tau$  электронных возбуждений и соответствующую полную длину диффузии  $L = (D\tau)^{1/2}$ . Тушители предполагаются однородно распределенными в слое толщиной  $l_1$ , и время жизни в таком слое равно  $\tau_1 = (\tau^{-1} + \tau_q^{-1})^{-1} < \tau$  ( $\tau_q^{-1}$  является вероятностью захвата на тушители), а соответствующая полная длина диффузии равна  $L_1 = (D_1\tau_1)^{1/2}$ . Цифры на кривых равны отношению  $L_1/L$ , и кривые рассчитаны для случая  $l_1 = L$ . Из рисунка видно, что оценка длины диффузии (получаемая путем описанной в разделе 24.1 процедуры линейной регрессии) может дать любое значение эквивалентной «длины диффузии», в том числе и отрицательное.

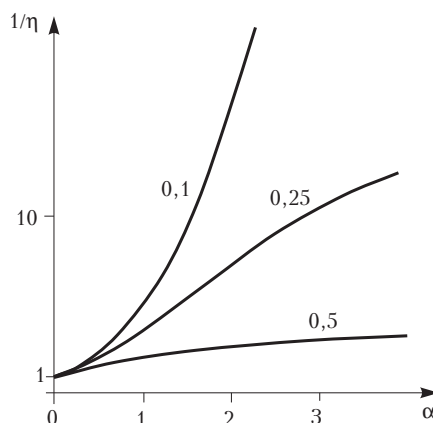


Рис. 64. Зависимость обратного квантового выхода от коэффициента поглощения  $\alpha$  в присутствии слоя толщиной  $l_1$  с увеличенной скоростью гибели возбуждений (около кривых приведен параметр  $L_1/L$ ).

Если концентрация люминесцирующих дефектов плавно падает как  $f(x) = (bx + 1)^{-2}$ , соответствующее уравнение диффузии может быть решено аналитически, и в случае сильного поверхностного тушения ( $s \rightarrow \infty$ ) выражение для квантового выхода имеет вид

$$\eta = \beta\eta_0 \left[ 1 - \int_0^\infty \left( \frac{b}{\alpha} \xi + 1 \right)^{-c} e^{-\xi} d\xi \right],$$

где  $c = (1 + 4/b^2 D\tau_0)^{1/2}$ . Зависимость  $1/\eta(\alpha)$  показана на рис. 65. Цифры у кривых соответствуют  $bL_0$ , где  $L_0 = (D\tau_0)^{1/2}$ . Видно, что эквивалентная длина диффузии также меняется для разных областей изменения  $\alpha$ . Это можно понять, если учесть, что  $\tau$  является функцией  $x$ :  $\tau(x) = \tau_0 (bx + 1)^2$ . Для малых  $\alpha$  в среднее время жизни  $\overline{\tau(x)}$  вносят вклад большие  $x$ , и поэтому  $\overline{\tau(x)}$  для малых  $\alpha$  много больше, чем для больших  $\alpha$ .

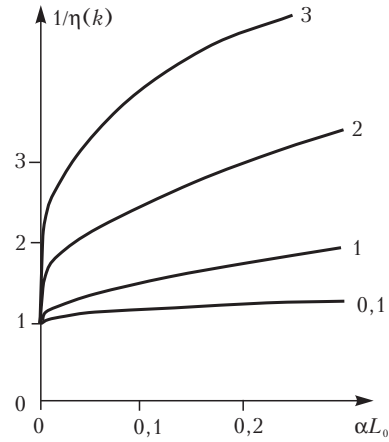


Рис. 65. Зависимость обратного квантового выхода от коэффициента поглощения  $\alpha$  в случае гладкого распределения центров свечения (пропорционально  $(bx + 1)^{-2}$ ) (параметр  $bL_0$  указан цифрой около кривых).

### 24.5 Раздельная диффузия электронов и дырок

Рассмотренные выше модели диффузии предполагали миграцию нейтральных возбуждений. Разумеется, этот тип миграции не является единственным. Запишем уравнения миграции заряженных частиц — электронов с концентрацией  $n(x)$  и дырок с концентрацией  $p(x)$ . Предполагается, что эти частицы рекомбинируют друг с другом. Таким образом, система уравнений в соответствии с (18.25) может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D_n \frac{\partial n}{\partial x} + \mu_n n \mathcal{E}(x) \right) - \gamma n p + \alpha \beta I_0 e^{-\alpha x}, \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D_p \frac{\partial p}{\partial x} - \mu_p p \mathcal{E}(x) \right) - \gamma n p + \alpha \beta I_0 e^{-\alpha x}. \end{aligned}$$

Здесь  $D_{n(p)}$  и  $\mu_{n(p)}$  — коэффициенты диффузии и подвижности электронов и дырок,  $\mathcal{E}(x)$  —  $x$ -компонента электрического поля, возникающего из-за разделения электронов и дырок. Она может быть получена из уравнения Пуассона

$$\partial \mathcal{E} / \partial x = 4\pi e (p - n) .$$

$\gamma$  — скорость  $e - h$  рекомбинации. Подвижности  $\mu_{n(p)}$  связаны с коэффициентами диффузии  $D_{n(p)}$  соотношениями Эйнштейна (см., например, Бонч-Бруевич, Калашников, 1977)

$$\mu_n = eD_n / k_B T, \quad \mu_p = eD_p / k_B T.$$

Возникающее электрическое поле  $\mathcal{E}(x)$  противодействует разделению зарядов. Поскольку  $\mathcal{E}$  пропорционально  $p - n$ , а  $n$  и  $p$  возрастают с увеличением интенсивности возбуждения, относительная разница  $(p - n)/n$  становится малой для больших интенсивностей возбуждения. Тем самым диффузия электронов и дырок становится совместной с выполнением соотношения  $p \approx n$  и характеризующейся коэффициентом диффузии

$$D_a = 2D_n D_p / (D_n + D_p) .$$

Такой тип диффузии известен в физике полупроводников и физике плазмы как амбиполярная диффузия.

Для низких интенсивностей возбуждения (такие интенсивности имеет большинство применяемых в эксперименте источников света) необходимо решать полную систему уравнений с учетом ненулевого электрического поля  $\mathcal{E}(x)$ . Наличие таких полей делает задачу исследования диффузии электронов и дырок значительно более сложной по сравнению со случаем диффузии экситонов. Диффузия представляет теперь нелинейный процесс.

Здесь мы рассмотрим только простейший случай, когда электрические поля отсутствуют. Это происходит либо в случае интенсивного возбуждения (при этом  $D = D_a$ ), либо в случае равенства коэффициентов диффузии ( $D = D_n = D_p$ ). В обоих случаях  $n \approx p$  и кинетическое уравнение приобретает вид

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - \gamma n^2 + \alpha \beta I_0 e^{-\alpha x} = 0 . \quad (24.8)$$

Квантовый выход в этом случае равен

$$\eta = \gamma I_0^{-1} \int_0^{\infty} n^2 dx . \quad (24.9)$$

Если ввести безразмерные переменные

$$z = \alpha x, \quad y = D \alpha n / \beta I_0, \quad a = \gamma \beta I_0 / D^2 \alpha^3,$$

уравнения (24.8) и (24.9) принимают вид

$$y'' - ay^2 + e^{-z} = 0, \quad \eta = \beta a \int_0^{\infty} y^2 dz.$$

Простейшая аппроксимация граничных условий, которая приводит к нетривиальному результату, соответствует полной гибели возбуждений на поверхности и имеет вид  $y(0) = y(\infty) = 0$ . Это соответствует высокой скорости  $e-h$  рекомбинации на поверхности.

Решение этого уравнения в асимптотических случаях дает следующий результат для квантового выхода:

$$\eta = \beta (1 - 2a^{-1/4} / \sqrt{3}) \text{ при } a \gg 1 \text{ и } \eta = \beta \sqrt{2a/3} \text{ при } a \ll 1.$$

Поскольку  $a^{-1/3}$  пропорционально  $\alpha$ , квантовый выход и в этом случае сильно зависит от коэффициента поглощения.

#### 24.4 Зависимость квантового выхода от коэффициента поглощения в нелинейном случае без диффузии

Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности падающего излучения является во многих случаях нелинейной функцией даже для низких интенсивностей возбуждения. Это связано с присутствием ловушек носителей заряда в образце и, соответственно, с большим временем жизни ЭВ, что, в частности, обсуждалось в §22. В таком случае квантовый выход также становится функцией коэффициента поглощения. Предположим, что  $\eta_v = \eta_v(i)$  для однородного возбуждения с объемным поглощением  $i$  фотонов в единицу времени (эта функция может быть получена при исследовании возбуждения люминесценции в областях с малым  $\alpha$ ). Не рассматривая диффузию ЭВ, интенсивность люминесценции можно записать в виде

$$I_{\text{lum}} = \int_0^d \eta_v(\alpha I_0 e^{-\alpha x}) \alpha I_0 e^{-\alpha x} dx$$

для образца толщиной  $d$ . Тем самым квантовый выход оказывается равным

$$\eta = \frac{1}{\alpha I_0} \int_{\alpha I_0 e^{-\alpha d}}^{\alpha I_0} \eta_v(i) di.$$

В этом случае квантовый выход может быть довольно сложной функцией коэффициента поглощения. Так, если  $\eta_v(i) = A i^b$ , то есть является степенной функцией интенсивности, квантовый выход равен

$$\eta = \frac{A(\alpha I_0)^b}{b+1} [1 - e^{-(b+1)\alpha d}].$$



В случае  $b > 0$  (суперлинейная зависимость)  $\eta$  является возрастающей функцией  $\alpha$ , в противоположном случае (сублинейном) может быть и падающей (при  $\alpha d > 1$ ).

## §25 Рекомбинация скоррелированных возбуждений

### 25.1 Пространственное разделение горячих электронов и дырок

При малых интенсивностях возбуждения распределение возбуждений в образце перестает быть однородным. Это связано, в частности, с тем, что электрон и дырка рождаются одновременно в одном акте поглощения фотона и, следовательно, в одной области пространства. При этом возникает корреляция в положении электрона и дырки, а также дефектов, захвативших электрон и дырку. Если ввести среднее время жизни электрона и дырки (или дефектов, связавших электрон или дырку, если рассматривается корреляция дефектов)  $\tau$  и среднее расстояние  $l$  между электроном и дыркой, на которое они расходятся за время термализации, то можно получить следующий критерий для интенсивностей, при которых существенны корреляционные эффекты. Пусть в стационарном случае в каждую секунду в единице объема поглощается  $i$  фотонов. Их продукты живут в течение времени  $\tau$ . Тогда среднее число продуктов поглощения в единице объема при стационарном возбуждении равно  $i\tau$ , и, следовательно, среднее расстояние между центрами сосуществующих одновременно продуктов возбуждения составляет  $(i\tau)^{-1/3}$ . Распределение электронов и дырок (или ионизированных дефектов) будет однородным в том случае, если  $l \gg (i\tau)^{-1/3}$ .

Еще более важной корреляция между продуктами поглощения фотонов является в случае рентгеновских квантов возбуждения или в результате взаимодействия твердого тела с ионизирующим излучением. При этом все возбуждения лежат в области трека — в некоторой окрестности траектории первичной частицы (ионизирующей частицы или выбитого рентгеновским квантом высокоэнергичного электрона). Однородным возбуждение будет опять-таки в том случае, если треки перекрываются за время их жизни.

Для оценки роли корреляции частиц в возбуждении кристаллов рассмотрим более подробно одну из моделей, описанных в §22.

Попытаемся объяснить зависимость квантового выхода люминесценции кристаллов от энергии падающего излучения при

возбуждении в области фундаментального поглощения. Для широкозонных кристаллов эта область полностью лежит в вакуумном ультрафиолете. В качестве примера рассмотрим спектры возбуждения люминесценции кристалла MgO-Al (рис. 66, кривая 1) и порошкообразного MgO-Sn (кривая 2) (Александров и др., 1982). При сравнении этих спектров видно, что структурные особенности обеих структур совпадают. Они связаны с приповерхностными потерями и удовлетворительно описываются диффузионной теорией (см. §24). Однако имеется и существенное различие между этими спектрами. В работе Александров и др., 1982 вычислена зависимость объемного (не зависящего от приповерхностных эффектов) квантового выхода  $\eta_v$  для MgO-Al. Показано, в частности, что в области до 20 эВ объемный квантовый выход слабо зависит от энергии падающих фотонов. В этих же предположениях объемный квантовый выход MgO-Sn падает с ростом энергии возбуждающего фотона (кривая 3 на рис. 66).

Падение квантового выхода с ростом энергии фотона падающего излучения  $h\nu$  в области до начала размножения электронных возбуждений характерно для большого числа веществ. С другой стороны, спектры возбуждения рекомбинационной люминесценции и запасаемой светосуммы, напротив, растут с ростом  $h\nu$ , причем при переходе из области, в которой происходит оптическое создание экситонов, к области, в которой создаются электронно-дырочные пары, нарастание квантового выхода происходит не резким скачком, а плавно, в течение нескольких электрон-вольт. Многочисленные примеры этих двух типов спектров приведены в §25 и в \*. Ряд авторов (см., например, Антонов-Романовский, 1966, Алукер и др., 1979, Васильев и др., 1985, 1987) связывают эти эффекты с так называемой «генетической» рекомбинацией, когда определяющий вклад в люминесценцию вносит рекомбинация электронов и дырок, родившихся с одним акте поглощения фотона.

Основным механизмом релаксации горячих электронов и дырок (в соответствии с разделом 18.2) является рассеяние на оптических фононах, что приводит к быстрой релаксации ( $\sim 10^{-12}$  с) до теплового состояния. Предполагается, что размножения электронных

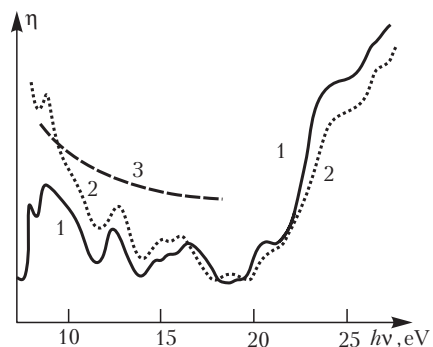


Рис 66. Спектры возбуждения стационарной люминесценции кристалла MgO-Al (1), порошкообразного MgO-Sn (2) и отношение этих спектров (3) (Александров и др.).

возбуждений не происходит (этот эффект будет рассмотрен в следующем параграфе; здесь предполагается, что энергия падающих фотонов меньше  $2E_g$ ). Функция распределения по расстояниям  $r_{eh}$  между электронами и дырками после «горячего» этапа разлета равна (см., например, Бельский и др., 1990б)

$$g_{eh}(r_{eh}; h\nu) = \int_{E_g}^{h\nu} dE_e \int_0^{E_v} dE_h \frac{g_0(E_e, E_h; h\nu)}{\pi^{3/2} l^3(E_e, E_h)} e^{-\frac{r_{eh}^2}{l^2(E_e, E_h)}}, \quad (25.1)$$

где  $g_0(E_e, E_h; h\nu)$  — вероятность рождения электрона с энергией  $E_e$  и дырки с энергией  $E_h$  при поглощении фотона  $h\nu$  (энергии частиц здесь отсчитываются от потолка валентной зоны, ширина которой предполагается равной  $E_v$ );

$$l(E_e, E_h) = \left[ \int_{E_g}^{E_e} \frac{D_e(E')}{S_e(E')} dE' + \int_0^{E_h} \frac{D_h(E')}{S_h(E')} dE' \right]^{1/2} \quad (25.2)$$

— среднее расстояние, на которое разлетаются электрон и дырка с первоначальными энергиями  $E_e$  и  $E_h$ ,  $D_{e(h)}$  — коэффициент диффузии по пространству для горячего электрона (дырки), а  $S_{e(h)}$  — соответствующая скорость энергетической релаксации с испусканием фононов, введенная в разделе 18.3. Для релаксации на оптических фоновых уравнение (25.2) соответствует уравнению (18.12).

## 25.2 Кинетическое уравнение на стадии рекомбинации

Кинетика рекомбинации различных частиц в течение многих лет исследовалась в химической кинетике. Имеются различные постановки этой задачи. Некоторые авторы (Зельдович и Овчинников, 1978, Михайлов, 1981) использовали метод вторичного квантования для описания системы классически взаимодействующих частиц для учета изменения их числа. Здесь мы будем использовать более традиционный квазиклассический подход, который также находит широкое применение (см., например, Кузовков и Котомин, 1980, Закис и др., 1991).

На этапе релаксации тепловых электронов и дырок рассмотрим два канала рекомбинации (Васильев и др., 1985б). Во-первых, будем предполагать, что электроны и дырки могут связываться в экситон  $e + h \rightarrow ex$ , который может либо высвечиваться, либо автолокализоваться с последующим высвечиванием, либо, мигрируя по кристаллу, передавать свою энергию центру свечения (см. рис. 67). Этот канал рекомбинации назовем экситонным. Во-вторых, возможен захват электронов на положительно заряженные центры с последующим

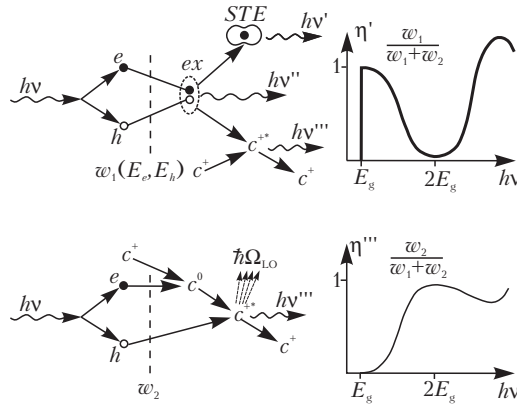


Рис. 67. Два канала рекомбинации электронов и дырок — экситонный и рекомбинационный.

захватом дырки  $e + c^+ + h \rightarrow c^0 + h \rightarrow c^{+*}$ . Этот канал может приводить либо к люминесценции из возбужденного состояния  $c^{+*}$ , либо к безызлучательной рекомбинации на центре. Этот канал будем называть рекомбинационным.

Вероятность  $K_{\alpha\beta}$  каждого из захватов ( $\alpha$  и  $\beta$  являются компонентами пар  $e - h$ ,  $e - c^+$  или  $h - c^0$ ) предполагается зависящей от расстояния  $r_{\alpha\beta}$  между реагирующими частицами. Количественное описание тем самым требует введения не только концентраций  $n_\alpha$  всех частиц, но и двухчастичных корреляционных функций  $G_{\alpha\beta}(r)$  (двухчастичная функция распределения  $f_{\alpha\beta}$  равна  $n_\alpha n_\beta (1 + G_{\alpha\beta})$ ). Эта процедура ничем не отличается от проведенной в разделе 20.2. На «тепловом» этапе электроны и дырки будут характеризоваться не энергиями, а только своим местоположением (энергетическое распределение пропорционально бальмановской функции распределения). Тем самым функция распределения будет зависеть только от числа электронов, дырок и центров обоих типов (в дальнейшем будем применять индекс  $p$  для центров  $c^+$  и индекс  $n$  для центров  $c^0$ ). Будем считать, что существенно отличны от нуля только двухчастичные корреляционные функции непосредственно взаимодействующих частиц  $G_{eh}$ ,  $G_{ep}$  и  $G_{hn}$ . Было показано (Кузовков и Котомин, 1980, 1981а,б), что на поведение системы на больших временах после термализации возбуждения большое влияние оказывают корреляционные функции одинаковых частиц, но мы будем пренебрегать этим эффектом, предполагая, что к этому времени останется лишь незначительное число возбуждений, и в случае стационарного возбуждения его влияние незначительно.

Стационарные концентрации частиц могут быть описаны следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned}
n_e + n_n &= n_h, \\
n_p + n_n &= n_0, \\
\partial n_e / \partial t &= i - \beta_{eh} n_e n_h - \beta_{ep} n_e n_p = \\
&= i - n_e n_h \int d^3 r_1 K_{eh}(r_1) [1 + G_{eh}(r_1)] \\
&\quad - n_e n_p \int d^3 r_1 K_{ep}(r_1) [1 + G_{ep}(r_1)] = 0, \\
\partial n_h / \partial t &= i - \beta_{eh} n_e n_h - \beta_{hn} n_h n_n = \\
&= i - n_e n_h \int d^3 r_1 K_{eh}(r_1) [1 + G_{eh}(r_1)] \\
&\quad - n_h n_n \int d^3 r_1 K_{hn}(r_1) [1 + G_{hn}(r_1)] = 0.
\end{aligned} \tag{25.3}$$

Здесь  $n_0$  — суммарная концентрация  $s$ -центров в образце в обоих состояниях,  $\beta_{\alpha\beta}$  — скорость рекомбинации частиц  $\alpha$  и  $\beta$ . Первое уравнение является законом сохранения заряда. Уравнения для корреляционных функций могут быть записаны как уравнения, которые выражают двухчастичные функции распределения  $f_{\alpha\beta}$  через трехчастичные функции  $f_{\alpha\beta\gamma}$  (сравните с уравнением (20.14)). В отличие от случая, рассмотренного в разделе 20.2, здесь необходимо учитывать диффузию возбуждений. Тем самым можно записать бесконечную цепочку связанных уравнений (подобно (20.17) и (20.18)), однако решить ее невозможно. Для обрыва этой цепочки необходимо использовать какое-либо приближение. Одним из таких приближений является суперпозиционное приближение Кирквуда (1935) (см. (20.19), а также Балеску, 1975):

$$f_{\alpha\beta\gamma} = n_\alpha n_\beta n_\gamma [1 + G_{\alpha\beta}] [1 + G_{\alpha\gamma}] [1 + G_{\beta\gamma}].$$

Это приближение в ряде случаев не является точным, но достаточно для нашей задачи. С помощью приближения Кирквуда и уравнений (25.3) можно получить следующие уравнения для корреляционных функций  $G_{\alpha\beta}(r)$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G_{eh}}{\partial t} &= (D_e + D_h) \Delta G_{eh} - K_{eh}(r) [1 + G_{eh}(r)] - G_{eh} i \left( \frac{1}{n_e} + \frac{1}{n_h} \right) + \\
&\quad + i g_{eh}(r, h\nu) / n_e n_h = 0, \\
\frac{\partial G_{ep}}{\partial t} &= D_e \Delta G_{ep} - K_{ep}(r) [1 + G_{ep}(r)] - G_{ep} i \left( \frac{1}{n_e} + \frac{1 - \eta_{ex}}{n_p} \right) +
\end{aligned}$$

$$+ \frac{n_n n_h}{n_p} \int d^3 r_1 K_{hn}(r_1) [1 + G_{hn}(r_1)] G_{eh}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) = 0. \quad (25.4)$$

Здесь  $\eta_{ex}$  — квантовый выход экситонного канала

$$\eta_{ex} \equiv \beta_{eh} n_e n_h i^{-1} = n_e n_h i^{-1} \int d^3 r_1 K_{eh}(r_1) [1 + G_{eh}(r_1)]. \quad (25.5)$$

Квантовый выход рекомбинационного канала равен

$$\eta_{rec} \equiv \beta_{hn} n_h n_n i^{-1} = \beta_{ep} n_e n_p i^{-1} = 1 - \eta_{ex}.$$

При выводе уравнения (25.4) для упрощения некоторых интегральных членов использовались уравнение (25.3) и соотношение (25.5). Это можно легко сделать только в случае стационарного возбуждения. Уравнение для  $G_{hn}(r)$  может быть записано аналогично уравнению для  $G_{ep}(r)$  заменой  $n \leftrightarrow p$ ,  $e \leftrightarrow h$ .

Первый член уравнений (25.4) описывает диффузию термализованных электронов и дырок, второй — прямую рекомбинацию выделенной пары частиц, третий — рекомбинацию с фоном посторонних частиц. Последний член в первом уравнении описывает появление корреляции за счет одновременного рождения частиц в одном акте поглощения фотона. Последний интегральный член в уравнении для  $G_{ep}(r)$  описывает появление корреляции между  $e$  и  $c^+$  за счет рекомбинации  $h$  и  $c^0$ , если электрон был перед этим скоррелирован с дыркой.

### 25.3 Экситонный и рекомбинационный каналы люминесценции

Вероятность захвата  $K_{\alpha\beta}$  отлична от нуля только для расстояний, меньших или порядка радиуса захвата  $a_{\alpha\beta}$ . Если среднее значение  $\overline{K_{\alpha\beta}}$  в сфере радиуса  $a_{\alpha\beta}$  относительно мало по сравнению с обратным средним временем диффузии сквозь сферу захвата, корреляционные эффекты оказываются малыми. Этот случай соответствует скорости захвата  $\beta_{\alpha\beta} = \frac{4}{3} \pi \overline{K_{\alpha\beta}} a_{\alpha\beta}^3$ , которая была получена для взаимодействия с  $LA$ -фононами в разделе 19.1 (уравнение (19.11)), где предположение о высокой скорости диффузии было неявно использовано (предполагалось, что распределение электронов зависит только от энергии, а не от расстояния до центра).

В противоположном предельном случае большой вероятности захвата  $\overline{K_{\alpha\beta}} a_{\alpha\beta}^2 / (D_\alpha + D_\beta) \gg 1$  задача может быть упрощена, если ввести модель поглощающей сферы радиуса  $a_{\alpha\beta}$ . Это означает, что все частицы, поступающие в эту сферу, должны немедленно захватываться. Радиус такой сферы порядка постоянной решетки для рекомбинации частиц без кулоновского взаимодействия (например, захват

$h - c^0$ ), и радиусу Онсагера  $R_{\text{Он}} = e^2 / \epsilon k_B T$  (см. раздел 19.1 и Абакумов, 1978) при рекомбинации противоположно заряженных частиц. Это соответствует случаю  $e - h$  и  $e - c^+$  взаимодействий. Радиус Онсагера порядка нескольких нанометров и много больше постоянной решетки.

Можно показать, что если сферы захвата на дефекты не перекрываются ( $n_0 a_{ep} \ll 1$ ), то поправки за счет генетической рекомбинации на центре (последний интегральный член во втором уравнении системы (25.4)) малы. При этом квантовый выход «экситонного» канала люминесценции равен

$$\eta_{ex}(h\nu) = A_{eh}(h\nu) + \frac{(D_e + D_h) a_{eh}}{D_e a_{ep}} \left( \frac{i}{4\pi D_h a_{hm} n_0^2} \right)^{1/2} [1 - A_{eh}(h\nu)]^{3/2}, \quad (25.7)$$

если  $i \ll 4\pi D_h a_{hm} n_0^2$ , и

$$\eta_{ex} = 1 - 4\pi D_h a_{hm} n_0^2 i^{-1}, \quad (25.8)$$

если  $4\pi D_h a_{hm} \ll i n_0^{-2} \ll 4\pi (D_e + D_h) a_{eh}$ . Здесь  $A_{eh}(h\nu)$  — квантовый выход изолированной  $e - h$  пары (в пределе  $i \rightarrow 0$ )

$$A_{eh}(r) = 4\pi \int_0^{a_{eh}} r^2 g_{eh}(r; h\nu) dr + 4\pi a_{eh} \int_{a_{eh}}^{\infty} r g_{eh}(r; h\nu) e^{-r\sqrt{4\pi n_0 a_{eh}}} dr. \quad (25.9)$$

Это выражение имеет достаточно ясный смысл. Если расстояние  $r$  между электроном и дыркой после горячей релаксации меньше, чем радиус черной сферы  $a_{eh}$ , рекомбинация в экситонное состояние происходит немедленно (первый член выражения (25.9)). Если  $r > a_{eh}$ , вероятность поступления частиц в черную сферу в какой-либо момент времени в процессе трехмерной диффузии равно  $a_{eh}/r$  и падает с ростом исходного расстояния между частицами  $r$ . Если другие центры захвата отсутствуют ( $n_0 = 0$ ), вероятность того, что электрон и дырка убегут друг от друга и никогда не встретятся, равна  $1 - a_{eh}/r$ . Интересно отметить, что данное поведение характерно только для трехмерной диффузии. В процессе одномерной и двумерной диффузии две частицы обязательно прорекомбинируют (возможно, после очень длительной диффузии). Если в кристалле имеются центры захвата, электрон не может убежать на бесконечное расстояние, а



вместо этого он будет обязательно захвачен. Экспонента во втором члене соотношения (25.9) отражает этот захват.

Вклад рекомбинации скоррелированных пар  $A_{eh}(h\nu)$  достигает единицы, если разбег частиц после «горячего» этапа  $l$  (25.2) мал по сравнению с  $a_{eh}$ , затем падает с ростом  $l$  пропорционально  $a_{eh}/l$ , а при  $l > (n_0 a_{eh})^{-1/2}$  падает как  $1/n_0 l^3$ . Рекомбинация с посторонними частицами, родившимися в результате поглощения других фотонов, приводят к пьедесталу, зависящему от  $i^{1/2}/n_0$  в случае малых интенсивностей (второй член в (25.7)). Этот стохастический член является основным в случае средних интенсивностей (25.8).

Если  $l(E_e, E_h) < (n_0 a_{eh})^{-1/2}$ , вклад от рекомбинации скоррелированных частиц (25.9) может быть выражен с помощью соотношения (25.1) через функцию ошибок  $\Phi(x)$  в виде

$$A_{eh}(h\nu) = \int_{E_g}^{h\nu} dE_e \int_0^{E_e} dE_h g_0(E_e, E_h; h\nu) \Phi\left(\frac{a_{eh}}{2l(E_e, E_h)}\right).$$

На рис. 68 приведена зависимость квантового выхода «экситонного» канала от энергии падающего фотона в предположении, что процессы испускания оптического фонона определяются поляризационным взаимодействием, электронная зона — параболическая, валентная зона — узкая. Цифрой у кривых указано значение параметра  $i/4\pi D_h a_{hm} n_0^2$ . Квантовый выход является функцией безразмерной энергии фотона  $(h\nu - E_g)/E_0$ , где  $E_0$  определяется из требования, что для энергии фотона  $h\nu = E_g + E_0$  длина горячей релаксации равна  $a_{eh}$ :

$$E_0 \approx \hbar\Omega (\text{Ry}^* / \epsilon^{*2} k_B T)^{2/3}.$$

Здесь  $\text{Ry}^*$  — постоянная Ридберга для экситона,  $\epsilon^*$  — эффективная диэлектрическая проницаемость, а  $\hbar\Omega$  — энергия оптического фонона. При подстановке значений, характерных для широкозонных кристаллов, безразмерной единице энергии соответствует энергия в 1–3 эВ.

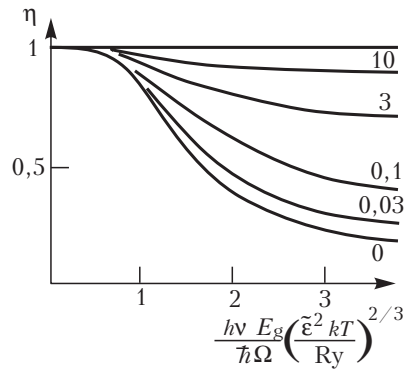
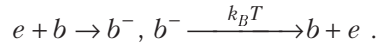


Рис. 68. Зависимость квантового выхода экситонного канала люминесценции от энергии падающих фотонов. Цифрой у кривой указано значение параметра

### 25.4 Рекомбинация скоррелированных частиц в присутствии ловушек

Рассмотренная модель с учетом только двух каналов рекомбинации может быть обобщена на большее количество каналов. В основном это приведет к более сложной зависимости пьедестала от интенсивности  $i$  и концентрации центров. Однако характерный вклад рекомбинации скоррелированных частиц в квантовый выход меняется при этом слабо. В качестве примера приведем результаты, получающиеся при учете электронных ловушек, которые будут обозначаться индексом  $b$  (Васильев и др., 1987г). При этом в схему процессов включаются две дополнительные реакции (рис. 69):



После некоторых упрощений кинетические уравнения могут быть сведены к системе алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} \eta_{ex} &= A_{eh}(h\nu) + B_{eh} n_e n_h i^{-1}, \\ n_0 &= (n_h - n_e - n_{b^-})(1 + n_h B_{hm} / n_e B_{ep}), \\ 1 - \eta_{ex} &= (n_h - n_e - n_{b^-}) n_h B_{nh} i^{-1}, \\ n_{b^-} (\omega_T / K_{eb} + n_e) &= n_e n^* . \end{aligned} \tag{25.10}$$

Здесь  $\omega_T$  — вероятность термического освобождения электронов с ловушек,  $n^*$  — полная концентрация ловушек (как заполненных, так и свободных). Скорости стохастической рекомбинации  $B_{\alpha\beta}$  определяются из отдельного уравнения, описывающего стационарную диффузию и захват на одном типе центра (Антонов-Романовский, 1966):

$B_{\alpha\beta} = 4\pi (D_\alpha + D_\beta) a_{\alpha\beta}$ . Обсуждаемая модель может быть исследована в рамках зонного подхода, описанного в §22. Система уравнений, которая получается в результате применения такого подхода, подобна системе (25.10) за исключением отсутствия члена  $A_{eh}(h\nu)$ . Это естественно, поскольку

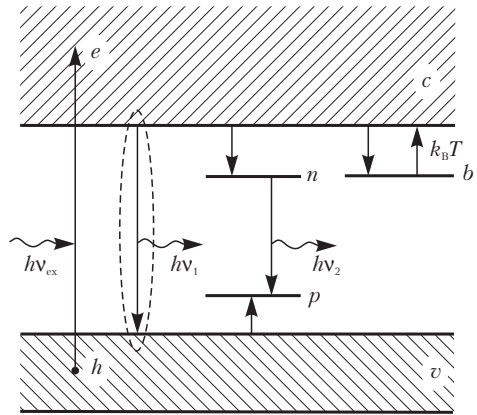


Рис. 69. Схема процессов в диэлектрике с ловушками и двумя каналами рекомбинации электронов и дырок.

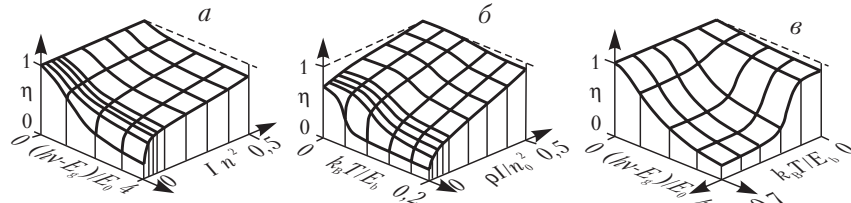


Рис. 70. Зависимости квантового выхода экситонного канала рекомбинации от энергии возбуждающих фотонов  $h\nu$ , интенсивности возбуждения  $i$  и температуры образца  $T$ .

рекомбинация скоррелированных частиц может быть учтена только при рассмотрении корреляционных функций.

На рис. 70 приведены зависимости квантового выхода экситонного канала рекомбинации от энергии возбуждающих фотонов  $h\nu$ , интенсивности возбуждения  $i$  и температуры образца  $T$ . Здесь  $E_b$  — термическая глубина ловушки ( $\omega_T \sim e^{-E_b/k_B T}$ ), а  $\rho = B_{eh}^2 / B_{ep}^2 B_{hm}$ . Интересно отметить, что спектры возбуждения люминесценции  $\eta_{ex}(h\nu)$  зависят от температуры и от интенсивности возбуждающего света. Из этих кривых видно, что зависимость квантового выхода от энергии фотона наиболее ярко проявляется при низких температурах: квантовый выход резко падает, когда электрон и дырка после релаксации разделены расстоянием, существенно превышающим радиус рекомбинации, поскольку возрастает доля пар, разбегающихся друг от друга на бесконечное расстояние (она равна  $1 - A_{eh}$ ). С ростом интенсивности возбуждающего света даже «убежавшие» электроны смогут прорекомбинировать с дырками, созданными другими фотонами, в результате чего понижается глубина спада квантового выхода. Глубина спада зависит также и от температуры  $T$ . При низких температурах диффузия заметно ослабевает благодаря длительному пребыванию электронов в захваченном состоянии на ловушках, и спектр возбуждения становится более плоским.

В рассматриваемой модели квантовый выход рекомбинационного канала равен  $\eta_{rec} = 1 - \eta_{ex}$  и возрастает с ростом энергии возбуждающих фотонов.

## §26 Размножение электронных возбуждений

### 26.1 Случай параболического закона дисперсии энергии электронов и дырок

Хорошо известно, что электрон ни при какой энергии не может создать электрон-позитронную пару в свободном пространстве без взаимодействия с какими-либо другими частицами. Несмотря на аналогию между электроном и позитроном, с одной стороны, и электроном и дыркой в твердом теле, с другой, электрон проводимости достаточной энергии может создать дополнительное электронно-дырочное возбуждение.

Такой процесс неупругого рассеяния зонного возбуждения с образованием дополнительного электронного возбуждения (ЭВ) может быть рассмотрен как процесс Оже. Вероятность такого процесса может быть вычислена с помощью формул, приведенных в §19, или с использованием более общего подхода, описанного в разделе 3.4. Последний подход особенно полезен, если интересоваться не только вероятностью неупругого процесса рассеяния, но и продуктами такой реакции.

Вероятность неупругого рассеяния свободного электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}_i$  с образованием любого типа ЭВ равна (сравните с формулой (3.47)):

$$W(\mathbf{k}_i) = \frac{V}{16\pi^5} \int_0^\infty d\omega \int \frac{d^3k}{k^2} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} \right) \times \\ \times \int d^3k_f \left( \left| \rho_{fi} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \delta(\hbar\omega - E(\mathbf{k}_i) + E(\mathbf{k}_f)). \quad (26.1)$$

Здесь мы пренебрегаем индуцированными процессами, поскольку мы обсуждаем сильно неупругие процессы, в которых энергия перехода  $\hbar\omega$  достаточно большая. Присутствие точной диэлектрической проницаемости может гарантировать, что при неупругом рассеянии электрона будет учитываться образование всех возможных типов вторичных возбуждений. В идеальном твердом теле матричный

элемент  $\left( \left| \rho_{fi} \right|_{-\mathbf{k}}^2 \right)$  пропорционален  $\delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f - \mathbf{k})$ . Тем самым можно проинтегрировать как по  $\omega$ , так и по  $\mathbf{k}_f$ :

$$W(\mathbf{k}_i) \sim \int \frac{d^3k}{\mathbf{k}^2} \text{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}([E(\mathbf{k}_i) - E(\mathbf{k}_i - \mathbf{k})/\hbar, \mathbf{k})]} \right). \quad (26.2)$$

Тем самым переходы могут происходить только между такими состояниями, разница энергий между которыми попадает в область поглощения, в которой функция потерь энергии отлична от нуля. Для диэлектриков имеется щель между полосой инфракрасного поглощения на фононах и областью фундаментального поглощения. Поэтому рассматриваемые сильно неупругие переходы зонного электрона возможны только в том случае, если энергия начального состояния больше  $E_g + E_{ex}$ , где  $E_g$  — минимальная энергия электрона в зоне проводимости (начало отсчета энергии предполагается расположенным на потолке валентной зоны), а  $E_{ex}$  — граница области фундаментального поглощения (обычно равная энергии экситона).

Обсудим простейший, но не очень реальный случай параболических зоны проводимости и валентной зоны. Энергия зон в этом случае равна  $E_e(\mathbf{k}) = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e$ ,  $E_h(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m_h$ . Обратим внимание, что в этом разделе начало отсчета энергии электронных состояний находится на потолке валентной зоны, в то время как в ряде других разделах оно размещалось на дне зоны проводимости. Такие законы дисперсии предполагаются выполняющимися в достаточно широкой области энергий в несколько ширин запрещенной зоны  $E_g$ . Такое приближение, очевидно, нарушается в ионных кристаллах, и, вообще говоря, может быть применимо только в узкозонных полупроводниках. Однако качественные результаты этой модели достаточно важны, и мы обсудим их подробнее.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  для такого случая была получена в разделе 5.2:

$$\epsilon_2(\omega, \mathbf{k}) \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2(m_e + m_h)}$$

для области частот и волновых векторов, в которой выражение в скобках положительно, и равна нулю в противоположном случае. Поскольку подынтегральное выражение в (26.2) пропорционально  $\epsilon_2$  (поскольку  $\text{Im}(-\tilde{\epsilon}^{-1}) = \epsilon_2 / |\tilde{\epsilon}|^2$ ), рассеяние с созданием дополнительных ЭВ возможно только в том случае, если неравенство

$$E_e(\mathbf{k}_i) - E_e(\mathbf{k} - \mathbf{k}_f) - E_g - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2(m_e + m_h) > 0 \quad (26.3)$$

выполняется хотя бы для некоторых значений  $\mathbf{k}$ . После подстановки закона дисперсии для электронов в неравенство (26.3), оно может быть преобразовано к виду

$$-\frac{2m_e + m_h}{m_e + m_h} k^2 + 2k_i k x - \frac{2m_e E_g}{\hbar^2} > 0 \quad (26.4)$$

где  $x$  — косинус угла между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_i$  ( $-1 < x < 1$ ). Неравенство (26.6) имеет решения, если дискриминант квадратного уравнения положителен:

$$k_i^2 x^2 - \frac{2m_e E_g}{\hbar^2} \frac{2m_e + m_h}{m_e + m_h} > 0 .$$

Максимум левой части достигается при  $|x|=1$ . Тем самым пороговая энергия  $E_e^{th}$  для начального состояния электрона для процесса размножения ЭВ может быть записана следующим образом:

$$E_e(\mathbf{k}_i) > E_e^{th} \equiv E_g \frac{3m_e + 2m_h}{m_e + m_h} . \quad (26.5)$$

Такой электрон может быть рожден только одновременно с дыркой, имеющей тот же самый волновой вектор (из-за сохранения волнового вектора при поглощении длинноволновых фотонов), и тем самым энергия этой дырки равна

$$E_h(\mathbf{k}_i^{th}) = \frac{m_e E_g}{m_h} \frac{2m_e + m_h}{m_e + m_h} .$$

Отсюда следует, что пороговая энергия фотона, поглощение которого может привести к неупругому электронному рассеянию, равно

$$\begin{aligned} \hbar\omega_e^{th} &\equiv E_e(\mathbf{k}_i^{th}) + E_h(\mathbf{k}_i^{th}) = \\ &= 2E_g (1 + m_e/m_h) . \end{aligned}$$

Ильмас (1965) и Луцик (1966) получили такое же выражение для порога из детального обсуждения законов сохранения энергии и импульса частиц в реакции  $e_i \rightarrow e_{f1} + e_{f2} + h_f$  (см. рис. 71). Тем самым при прохождении этой энергии в результате поглощения

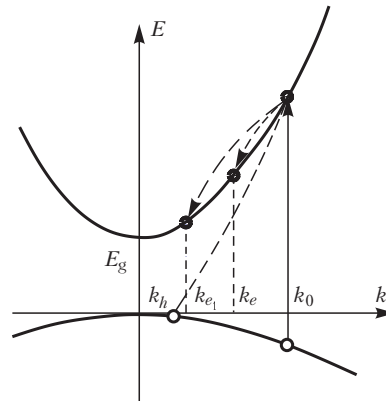


Рис. 71. Схема элементарного процесса рассеяния электрона в случае параболических зон.

фотона и последующего неупругого электронного рассеяния может быть создано два ЭВ вместо одного, что приводит в конечном итоге к увеличению числа испущенных фотонов. Эффект увеличения выхода люминесцентных квантов был назван эффектом «фотонного умножения».

В такой схеме горячая дырка также может создать дополнительные электронные возбуждения. Пороговые дырочные и фотонные энергии для такого процесса равны

$$E_h(\mathbf{k}_i) > E_h^{th} \equiv E_g \frac{m_e + 2m_h}{m_e + m_h}, \quad \hbar\omega_h^{th} = 2E_g (1 + m_h/m_e).$$

В ионных кристаллах эффективная масса дырки  $m_h$  больше массы электрона  $m_e$ . Поэтому  $\hbar\omega_h^{th} > \hbar\omega_e^{th}$ . В общем случае

$$\hbar\omega^{th} = 2E_g [1 + \min(m_e/m_h, m_h/m_e)].$$

Таким образом, для кристаллов с тяжелыми дырками ( $m_h \gg m_e$ ) порог равен  $2E_g$ , а для кристаллов с широкой валентной зоной (в которых  $m_h \approx m_e$ ) порог в модели параболических законов дисперсии порядка  $(3 \div 4)E_g$ .

## 26.2 Общая картина размножения электронных возбуждений

Уже отмечалось, что рассматриваемая модель носит лишь иллюстративный характер. Законы дисперсии в реальных кристаллах намного более сложные и состоят из целого набора ветвей. При этом задача детального рассмотрения многочисленных комбинаций законов сохранения становится громоздкой. В качестве примера такого подхода можно привести работу Тимофеева и Фока (1991), где получены значения порогов для моделей зон, вытекающих из приближения сильной связи для кубического кристалла. При этом обнаружена анизотропия электронного порога размножения. Значение пороговой энергии в данном случае оказывается больше, чем (26.5). Более того, показано, что электроны, энергия которых существенно больше пороговой, но близка к потолку зоны сильной связи, теряют способность к неупругому рассеянию.

В кристаллах со сложными законами дисперсии электронов и дырок порог размножения приближается к  $2E_g$ , поскольку возрастает число комбинаций зон, участвующих в неупругом рассеянии. Сдвиг порога в более высокоэнергетичную область в модели параболических зон непосредственно связан с пространственной дисперсией, то есть зависимостью  $\tilde{\epsilon}$  от  $\mathbf{k}$ . Если  $\tilde{\epsilon}$  совсем не зависит от  $\mathbf{k}$ , пороговая энергия электрона совпадает с  $2E_g$ . В случае параболических зон порог поглощения виртуальных фотонов быстро растет с ростом  $\mathbf{k}$ . Для многодолинных полупроводников, для которых имеется

несколько минимумов в законе дисперсии, минимальное значение энергии поглощения достигается для виртуальных фотонов с  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 \neq 0$ . При этом порог размножения ЭВ должен быть много ближе к  $2E_g$ , чем это дается выражением (26.5). Кэйн (1967) показал, что для кремния порог размножения практически совпадает с  $2E_g$ , а вероятность распада ЭВ (26.1), рассчитанная с учетом и без учета закона сохранения импульса, практически совпадают. Тем не менее в экспериментальных спектрах кристаллов с широкими валентными зонами начало проявления размножения ЭВ сдвинуто в сторону высоких энергий по сравнению с  $2E_g$ .

Для того, чтобы вычислить квантовый выход вторичного процесса, например, люминесценции, необходимо учесть все стадии переноса энергии, начиная от поглощения первичного фотона возбуждающего света и вплоть до испускания кванта люминесценции. Поглощаемый фотон создает ЭВ с набором квантовых чисел: (i) импульсами и энергиями электронов и дырок в случае разделенных электронно-дырочных пар, (ii) импульсом и главным квантовым числом в случае создания экситона, (iii) электронными и фононными квантовыми числами для создания полярона и т.д. В любом описании процессов необходимо оставить только те квантовые числа, которые играют основную роль в каждом случае. Здесь будет рассматриваться только простейший случай разделенных  $e-h$  пар, которые характеризуются только энергиями своих компонент. Такое приближение соответствует предположению, что энергетическая релаксация осуществляется медленнее, чем релаксация по импульсам.

В следующей главе будет подробно рассмотрена роль электронно-дырочных корреляций в паре, рожденной одним поглощенным фотоном. Там основное внимание будет уделяться влиянию «горячей» стадии релаксации на вероятность связывания электрона и дырки в экситон в случае наличия конкурирующих каналов рекомбинации, в частности, влиянию энергетического распределения вторичных ЭВ перед термализацией. Для этого необходимо исследовать это энергетическое распределение вторичных ЭВ после всех электронно-дырочных распадов как функцию энергий компонент первичной электронно-дырочной пары.

Прежде всего нарисуем энергетическую диаграмму распределения электронов и дырок по энергиям как функцию энергии падающих фотонов. На рис. 72 приведены разрешенные зоны в диэлектрике, для которого ширина валентной зоны  $E_v$  удовлетворяет неравенству  $E_v < E_g$ , а основная зона расположена на относительно большом расстоянии от валентной зоны. Можно предположить для иллюстративных целей, что плотности состояний постоянны в пределах разрешенных полос энергий. Будем последовательно описывать распределение электронов и дырок для различных энергий возбуждающих фотонов, начиная с малых энергий.





Разделенные электронно-дырочные пары могут создаваться фотонами, энергия которых  $h\nu$  больше  $E_g$ . После поглощения фотона энергия электрона может попасть в интервал между  $E_g$  и  $h\nu$  (напомним, что ноль энергии предполагается на потолке валентной зоны). При этом энергия дырки — от 0 до  $h\nu - E_g$ . На рис. 72б изображены зависимости средних энергий электронов и дырок перед стадией релаксации на фононах. В области  $E_g < h\nu < E_g + E_v$  обе энергии увеличиваются с ростом  $h\nu$ . В следующей области  $E_g + E_v < h\nu < 2E_g$  дырки начинают равномерно заполнять всю ширину валентной зоны, при этом средняя энергия дырки становится постоянной. Электроны в этом случае уже не могут попадать на дно зоны проводимости, а их средняя энергия возрастает быстрее с ростом  $h\nu$ , чем в предыдущей области.

Если  $h\nu$  превышает  $2E_g$ , часть электронов приобретают энергию выше порога неупругого рассеяния  $2E_g$ . Такие электроны могут потерять энергию, испустив дополнительные ЭВ. Таким образом, на дне зоны проводимости и на потолке валентной зоны образуются вторичные частицы. Число таких вторичных частиц возрастает с ростом энергии фотона от  $2E_g$  до  $2E_g + E_v$  и достигает двух ЭВ на один фотон. Среднее число ЭВ на один фотон  $\bar{n}(h\nu)$  изображено на рис. 72в. В этой области средние энергии электронов и дырок уменьшаются благодаря низким энергиям вторичных ЭВ.

В предыдущем параграфе было показано, что возрастание средних энергий частиц приводит к росту средних расстояний между ними и, следовательно, уменьшению квантового выхода экситонного канала  $\eta_{ex}(h\nu)$ . Кроме того, этот квантовый выход пропорционален среднему числу ЭВ. Результат воздействия этих двух факторов схематично изображен на рис. 72д. Пунктирной линией изображен квантовый выход рекомбинационного канала  $\eta_{rec}(h\nu)$ . Сумма квантовых выходов этих каналов равна среднему числу возбуждений:  $\eta_{ex} + \eta_{rec} = \bar{n}$ .

Процесс размножения ЭВ может быть неэффективным, если вероятность остывания ЭВ за счет испускания оптических фононов больше вероятности неупругого электрон-электронного рассеяния. При этом электроны, теряя энергию, переходят в область ниже порога без создания новых ЭВ. Эта конкуренция каналов релаксации может сдвинуть проявление порога «фотонного умножения» в область более высоких энергий и делает квантовый выход более плавным.

В области  $h\nu > 3E_g$  некоторые вторичные электроны могут иметь энергию выше порога, при этом становится разрешенной следующая стадия размножения ЭВ. Возрастание числа ЭВ на этой стадии должно происходить более плавно, чем на предыдущих стадиях. Таким образом, квантовый выход становится линейной функцией в области энергий  $(4 \div 5)E_g$ .

Здесь рассматривается неупругое рассеяние только горячих электронов, поскольку предполагается  $E_v < E_g$ . В противном случае горячие дырки также могут создавать дополнительные ЭВ. То же самое происходит, если учитывать остовные зоны. Процесс Оже-распада возможен только в случае  $E_c > E_g$ . Если  $E_c < E_g$ , релаксация таких остовных дырок может протекать только по каналу испускания фотонов (которые в этом случае называются фотонами кросслюминесценции, см. §27). Более подробный анализ показывает схожесть процессов размножения ЭВ в областях выше  $2E_g$  и выше  $E_g + E_c$  (см. ниже).

### 26.3 Кинетическое уравнение для случая сильно неупругого рассеяния возбуждений

Увеличение числа электронных возбуждений исследовалось рядом авторов (например, \*\*\*\*). В большинстве из этих работ описывалась ударная ионизация и электронная лавина в полупроводниках.

Общая теория эффекта размножения ЭВ может быть основана на кинетическом уравнении, приведенном в разделе 3.4. Используя представление состояния  $n$  на языке элементарных возбуждений (см. (17.1)), можно записать квадрат матричного элемента в виде

$$\begin{aligned}
 |p_{mm'}|^2 = & \sum_{N'_\alpha=0}^{\infty} \left\{ \delta_{N_e N'_e} \delta_{N_h N'_h} \delta_{N_{ex} N'_{ex}} \cdots \left[ \sum_{k_e=1}^{N_e} \left| p_{i_{k_e}^e i_{k_e}^e} \right|^2 \times \right. \right. \\
 & \times \prod_{\substack{m_e=1 \\ m_e \neq k_e}}^{N_e} \delta_{i_{m_e}^e i_{m_e}^e} \prod_{m_h=1}^{N_h} \delta_{i_{m_h}^h i_{m_h}^h} \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} \delta_{i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex}} \cdots + \\
 & \left. \left. + \sum_{k_h=1}^{N_h} \left| p_{i_{k_h}^h i_{k_h}^h} \right|^2 \cdots + \sum_{k_{ex}=1}^{N_{ex}} \left| p_{i_{k_{ex}}^{ex} i_{k_{ex}}^{ex}} \right|^2 \cdots + \cdots \right] \right\} \quad (i) \\
 & + \delta_{N_e, N'_e+1} \delta_{N_h, N'_h+1} \delta_{N_{ex} N'_{ex}} \cdots \left| p_{i_{N_e}^e i_{N_h}^h, 0} \right|^2 \times \\
 & \times \prod_{m_e=1}^{N'_e} \delta_{i_{m_e}^e i_{m_e}^e} \prod_{m_h=1}^{N'_h} \delta_{i_{m_h}^h i_{m_h}^h} \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} \delta_{i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex}} \cdots + \\
 & \left. \left. + \delta_{N_e N'_e} \delta_{N_h N'_h} \delta_{N_{ex} N'_{ex}+1} \cdots \left| p_{i_{N_{ex}}^{ex}, 0} \right|^2 \times \right. \right\} \quad (ii) \\
 & \times \prod_{m_e=1}^{N_e} \delta_{i_{m_e}^e i_{m_e}^e} \prod_{m_h=1}^{N_h} \delta_{i_{m_h}^h i_{m_h}^h} \prod_{m_{ex}=1}^{N'_{ex}} \delta_{i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex}} \cdots + \\
 & \left. \left. \cdots \right\} \quad (iii)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \delta_{N_e, N'_e - 1} \delta_{N_h, N'_h - 1} \delta_{N_{ex}, N'_{ex}} \cdots \sum_{k_e=1}^{N'_e} \sum_{k_h=1}^{N'_h} \left| \rho_{0, i_{k_e}^e, i_{k_h}^h} \right|^2 \times \\
 & \times \prod_{m_e=1}^{k_e-1} \delta_{i_{m_e}^e, i_{m_e}^e} \prod_{m_e=k_e}^{N_e} \delta_{i_{m_e}^e, i_{m_e+1}^e} \times \\
 & \times \prod_{m_h=1}^{k_h-1} \delta_{i_{m_h}^h, i_{m_h}^h} \prod_{m_h=k_h}^{N_h} \delta_{i_{m_h}^h, i_{m_h+1}^h} \prod_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} \delta_{i_{m_{ex}}^{ex}, i_{m_{ex}}^{ex}} \cdots + \\
 & + \delta_{N_e, N'_e} \delta_{N_h, N'_h} \delta_{N_{ex}, N'_{ex} - 1} \cdots \sum_{k_{ex}=1}^{N'_{ex}} \left| \rho_{0, i_{k_{ex}}^{ex}} \right|^2 \times \\
 & \times \prod_{m_e=1}^{N_e} \delta_{i_{m_e}^e, i_{m_e}^e} \prod_{m_h=1}^{N_h} \delta_{i_{m_h}^h, i_{m_h}^h} \prod_{m_{ex}=1}^{k_{ex}-1} \delta_{i_{m_{ex}}^{ex}, i_{m_{ex}}^{ex}} \prod_{m_{ex}=k_{ex}}^{N_{ex}} \delta_{i_{m_{ex}}^{ex}, i_{m_{ex}+1}^{ex}} \cdots + \\
 & + \cdots \left. \vphantom{\sum_{k_{ex}=1}^{N'_{ex}}} \right\}. \tag{26.6}
 \end{aligned}$$

Члены (i) соответствуют переходам без изменения числа электронных возбуждений, член (ii) — с созданием дополнительной электронно-дырочной пары, член (iii) — с созданием дополнительного экситона, член (iv) — с аннигиляцией какой-то электронно-дырочной пары, а член (v) — с аннигиляцией экситона. При этом остальные возбуждения предполагаются неизменными. Это подчеркивается наличием  $\delta$ -функций по всем квантовым числам частиц, не участвующих в процессе рассеяния. Точки “...” обозначают процессы, в которых участвуют возбуждения, отличные от электронов, дырок и экситонов.

Матричный элемент (26.6) необходимо подставить в кинетическое уравнение (3.48), которое дважды содержит квадрат матричного элемента. Тем самым допускается большое количество разнообразных комбинаций возбуждений в рассеянии. Эти процессы рассеяния могут быть подразделены на две группы: упругие и неупругие. Поскольку полная энергия системы сохраняется, нельзя определить неупругие процессы как процессы с большим изменением энергии. Здесь неупругими процессами будут называться такие, которые не сохраняют числа ЭВ. Они соответствуют членам (ii)–(v) в матричном элементе (26.6). Здесь не включается в понятие неупругого процесса такие рассеяния, при которых одно возбуждение заменяется другим. Тем самым преобразование возбужденного состояния экситона в состояние разделенной электронно-дырочной пары рассматривается как упругий процесс.

Закон сохранения энергии требует, что рассеяние разрешено, если энергия одного ЭВ возрастает, а другого — убывает (что определяется присутствием двух частотно-зависимых  $\delta$ -функций в (3.48)). Тем самым процессы одновременного создания или аннигиляции ЭВ не могут встречаться в кинетическом уравнении (такие комбинации могли бы содержать член (iv) в первом квадрате матричного элемента и член (v) — во втором). Как уже упоминалось выше, комбинации, содержащие одновременно члены из группы аннигиляции и группы рождения (например, комбинация, описывающая распад экситона с созданием электронно-дырочной пары) не должны рассматриваться как неупругие процессы. Такие процессы приводят, например, к эффекту Фано (см. раздел 7.3). Таким образом, все интересные нас глубоко неупругие процессы должны содержать член из группы (i) в квадрате одного из матричных элементов и член из любой другой группы — в квадрате другого матричного элемента.

Сопровождать члены типа (i) могут как члены из группы аннигиляции, так и группы рождения. Однако необходимо учесть, что релаксационный процесс должен увеличивать энтропию системы, то есть релаксационные процессы идут в основном с увеличением полного числа ЭВ. Это связано с полным числом состояний в системе с  $m$  возбуждениями. В разделе 17.1 было показано, что полное число состояний возрастает как  $(N/Z)^m$  с ростом  $m$ , где  $N/Z$  для макроскопической системы порядка  $10^{23}$ . Поэтому процессы с уменьшением числа ЭВ имеют пренебрежимо малую вероятность (за исключением процессов на рекомбинационной стадии релаксации). Тем самым будут рассматриваться только такие процессы, которые не уменьшают числа ЭВ при рассеянии. Такое предположение не препятствует рассмотрению рекомбинационной стадии, поскольку при этом происходит испускание реальных фотонов или большого количества фононов.

Таким образом, единственными рассматриваемыми процессами глубоко неупругого рассеяния будут процессы, включающие в себя комбинацию из членов группы (i) из (26.6) с уменьшением энергии электронного возбуждения и членов, описывающих создание дополнительных возбуждений (из групп (ii) и (iii)).

Намного более удобно пользоваться не полными функциями распределения  $f_n$ , которые содержат все квантовые числа для всех ЭВ, а приведенными функциями, то есть одноэлектронными функциями распределения  $f_e(i^e)$ , однодырочными  $f_h(i^h)$ , одноэкситонными  $f_{ex}(i^{ex})$  и, возможно, двухчастичными функциями (см. раздел 17.2). Кинетическое уравнение для этой системы функций представляет из себя незамкнутую цепочку уравнений, аналогично рассмотренным в разделах 20.2 и 25.2. Здесь мы выпишем конечную форму первых

уравнений (типы возбуждений, отличных от электронов  $e$ , дырок  $h$  и экситонов  $ex$ , не будут рассматриваться):

$$\begin{aligned}
\partial f_e(i^e, t)/\partial t = & I_{ph}^e \{f_e(i^e, t)\} + 4\pi V \int_0^\infty d\omega \int d^3k \frac{1}{\mathbf{k}^4 |\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})|^2} \times \\
& \times \left\{ \left[ -\sum_{i^{e'}} \delta(\hbar\omega - E_e(i^e) + E_e(i^{e'})) \left( \left| \rho_{i^e i^{e'}} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} f_e(i^e) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \sum_{i^{e'}} \delta(\hbar\omega - E_e(i^{e'}) + E_e(i^e)) \left( \left| \rho_{i^{e'} i^e} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} f_e(i^{e'}) \right] \times \right. \\
& \quad \times \left[ \sum_{i^{e,h}} \delta(\hbar\omega - E_e(i_1^e) - E_h(i^h)) \left( \left| \rho_{i_1^e i^h, 0} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} + \right. \\
& \quad \left. \left. \times \sum_{i^{ex}} \delta(\hbar\omega - E_{ex}(i_1^{ex})) \left( \left| \rho_{i_1^{ex}, 0} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \right] + \right. \\
& \quad + \left[ \sum_{i_1^e i^{e'}} \delta(\hbar\omega - E_e(i^{e'}) + E_e(i_1^e)) \left( \left| \rho_{i^{e'} i_1^e} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} f_e(i^{e'}) + \right. \\
& \quad + \sum_{i_1^h i^h} \delta(\hbar\omega - E_h(i^h) + E_h(i_1^h)) \left( \left| \rho_{i^h i_1^h} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} f_h(i^h) + \\
& \quad + \sum_{i_1^{ex} i^{ex}} \delta(\hbar\omega - E_{ex}(i^{ex}) + E_{ex}(i_1^{ex})) \left( \left| \rho_{i^{ex} i_1^{ex}} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} f_{ex}(i^{ex}) + \\
& \quad \left. \left. + \sum_{i^{ex}} \delta(\hbar\omega - E_{ex}(i^{ex})) \left( \left| \rho_{0, i^{ex}} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} f_{ex}(i^{ex}) \right] \times \right. \\
& \quad \times \left. \sum_{i^h} \delta(\hbar\omega - E_e(i^e) - E_h(i^h)) \left( \left| \rho_{i^e i^h, 0} \right|^2 \right)_{-\mathbf{k}} \right\} + \\
& + \int d\omega \frac{4\pi\omega I(\omega, t)}{3\hbar cn(\omega)} \sum_{i^h} \delta(\hbar\omega - E_e(i^e) - E_h(i^h)) \left( \left| \mathbf{D}_{i^e i^h, 0} \right|^2 \right)_0 - \\
& - I_{rec}^e \{f_e(i^e)\} \tag{26.7}
\end{aligned}$$

и аналогичные уравнения для других функций. Структура этих уравнений достаточно очевидна. Первый член представляет из себя интеграл столкновений из-за взаимодействия с фононами. Он может быть выписан, например, в приближении диффузии по энергии (18.15). Последний член в уравнении (26.7) описывает рекомбинацию электронов низких энергий с другими частицами (с дырками, дефектами и т.д.) и может быть записан в соответствии с уравнением (25.3). Предпоследний член описывает прямое создание горячих электронов возбуждающим излучением, интенсивность  $I$  которого зависит от частоты фотона и, возможно, от времени. В этом члене использовалось приближение (3.43).

Рассеяние описывается интегралом по  $\omega$  и  $\mathbf{k}$  в уравнении (26.7). Электрон с квантовыми числами  $i^e$  может потерять энергию (первая строчка в фигурных скобках) с возбуждением новой электронно-дырочной пары (третья строчка) или нового экситона (четвертая строчка). Новый электрон с квантовыми числами  $i^e$  может возникнуть, если в системе присутствовал электрон с более высокой энергией  $i'^e$  (вторая строчка), который рассеялся с созданием какого-то нового возбуждения. Далее, электрон может быть создан как компонент новой электронно-дырочной пары (последняя, девятая строка в фигурных скобках) при рассеянии электрона (пятая строка), дырки с квантовыми числами  $i'^h$  (шестая строка), экситона с квантовыми числами  $i^{ex}$  (седьмая строка) или в результате аннигиляции экситона (восьмая строка). Поскольку здесь обсуждаются диэлектрики с относительно широкой запрещенной зоной, неупругое рассеяние экситона существенно лишь для остовных экситонов, которые рассеиваются в состоянии экситонов валентной зоны (процесс Оже для остовного экситона с созданием электронно-дырочной пары).

Уравнения для остальных одночастичных функций распределения могут быть записаны по аналогии с уравнением (26.7). К сожалению, знания только одночастичных функций распределения недостаточно для вычисления квантового выхода вторичных процессов. В случае диффузионно-контролируемой электронно-дырочной рекомбинации, рассмотренной в §25, для расчета квантового выхода необходимо знать двухчастичную функцию распределения. Уравнения для этих функций могут быть записаны таким же образом. Ниже к этой проблеме еще вернемся.

Система кинетических уравнений (26.7) достаточно сложная и не может быть решена в общем случае. Произведем упрощение этой системы. Во-первых, пренебрежем экситонами и будем рассматривать только электроны и дырки. В качестве основного квантового числа оставим только энергию (например, в предположении быстрой релаксации по импульсам по сравнению с энергетической релаксацией). Для этого необходимо произвести суммирование по всем

различным квантовым числам за исключением энергии. Эта процедура аналогична приведенной в разделе 18.3. Таким образом, функция распределения по энергии электронов

$$f_e(E, t) = \sum_{i^e} f_e(i^e) \delta(E - E_e(i^e))$$

удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_e(E, t)}{\partial t} = & \underbrace{-\frac{\partial}{\partial E} [S_e^E(E) f_e(E, t)]}_{\text{VI}} + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d\omega \int d^3k \frac{1}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})|^2} \times \\ & \times \left\{ \left[ \underbrace{-M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega) f_e(E)}_{\text{II}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \underbrace{M_{\mathbf{k}}^{ee}(E + \hbar\omega, E) g_e(E) f_e(E + \hbar\omega)}_{\text{III}} \right] \times \right. \\ & \times \int dE' g_e(E') g_h(\hbar\omega - E') M_{\mathbf{k}}^{eh}(E', \hbar\omega - E') + \\ & + g_e(E) g_h(\hbar\omega - E) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E, \hbar\omega - E) \times \\ & \times \left[ \underbrace{\int dE' M_{\mathbf{k}}^{ee}(E', E' - \hbar\omega) g_e(E' - \hbar\omega) f_e(E')}_{\text{IV}} + \right. \\ & \left. + \underbrace{\int dE' M_{\mathbf{k}}^{hh}(E' - \hbar\omega, E') g_h(E' - \hbar\omega) f_h(E')}_{\text{V}} \right] \Big\} + \\ & + \underbrace{\int d\omega \frac{4\pi^2 \omega}{n(\omega)c} I(\omega, t) g_e(E) g_h(\hbar\omega - E) M_{\mathbf{0}}^{eh}(E, \hbar\omega - E)}_{\text{I}}. \quad (26.8) \end{aligned}$$

В это уравнение включено взаимодействие не только через продольные фотоны, но и через обмен поперечными фотонами. Отдельные члены этого уравнения могут быть представлены в графическом виде (рис. 73). Последний член этого уравнения описывает создание электронно-дырочной пары при поглощении фотона (процесс (I) на рис. 73). Член (II) с отрицательным знаком описывает распад электрона с образованием нового электрона с меньшей энергией и электронно-дырочной пары. Член (III) описывает создание электрона после



Рис. 73. Различные процессы, дающие вклад в кинетическое уравнение для функции распределения электронов.

распада исходного, в то время как члены (IV) и (V) — создание электрона в составе электронно-дырочной пары при распаде электрона или дырки, соответственно. Первый член (VI) описывает остывание электрона с испусканием фононов. Скорость энергетической релаксации с испусканием фононов  $S_{e(h)}^E(E)$  определена в разделе 18.3. Напоминаем, что начало отсчета энергии расположено на потолке валентной зоны, энергия дырки положительна, как это показано на рис. 72. Матричные элементы определены в (18.13). Индексы  $ee$  обозначают, что оба состояния, участвующие в вычислении  $M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E')$ , являются электронными, а индексы  $eh$  обозначают, что первое состояние — электронное, а второе — дырочное.

Уравнение для функции распределения дырок может быть записано аналогично. В таких обозначениях коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  равен

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{n(\omega)c} \int dE g_e(E) g_h(\hbar\omega - E) M_{\mathbf{0}}^{eh}(E, \hbar\omega - E), \quad (26.9)$$

что проясняет смысл последнего члена в (26.8).

#### 26.4 Размножение электронных возбуждений в кристаллах с узкой валентной зоной

Уравнения (26.8) довольно сложны. С тем, чтобы получить качественный результат, обсудим случай диэлектрика с бесконечно узкой валентной зоной, для которой плотность состояний может быть аппроксимирована  $\delta$ -функцией:  $g_h(E) = g_h^0 \delta(E)$ . Остальные зоны здесь рассматриваться не будут. Таким образом, в данной модели за все размножение ответственны горячие электроны:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_e(E, t)}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial E} [S_e^E(E) f_e(E, t)] + \\
& + \int_0^\infty dE' \{ -T(E, E') g_e(E') g_e(E - E') f_e(E) + \\
& + [T(E + E', E') + T(E + E', E)] g_e(E) g_e(E') f_e(E' + E) \} + \\
& + \frac{4\pi E}{nc\hbar} I(E/\hbar, t) g_e(E) g_h^0 M_{\mathbf{0}}^{eh}(E), \quad (26.10)
\end{aligned}$$

где

$$T(E, E') = \frac{1}{2\pi^2 \hbar} \int d^3 k \frac{M_{\mathbf{0}}^{eh}(E') g_h^0}{|\tilde{\varepsilon}(E'/\hbar, \mathbf{k})|^2} M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E - E').$$

Последний член в (26.10) может быть переписан как  $\alpha(E/\hbar) I(E/\hbar, t)$ , если принять во внимание уравнение (26.9). Интеграл

$$W_e(E) = \int_{E_g}^{E - E_g} dE' T(E, E') g_e(E') g_e(E - E')$$

равен вероятности неупругого электрон-электронного рассеяния электрона с энергией  $E$ . Здесь и ниже при указании пределов интегрирования принято во внимание, что  $g_e(E) = 0$  для  $E < E_g$ . Тем самым  $W_e(E) = 0$  для  $E < 2E_g$ . Распределение вторичных электронов по их энергии  $E'$  может быть записано в форме

$$Q(E', E) = [T(E, E') + T(E, E - E')] g_e(E - E') g_e(E') / W_e(E).$$

Эта функция отлична от нуля для  $E_g < E' < E - E_g$ . Легко показать, что

$$\int_{E_g}^{E - E_g} dE' Q(E', E) = 2.$$

Это соотношение показывает, что после неупругого рассеяния пары возникают две электронно-дырочные пары. С использованием этих соотношений уравнение (26.10) для стационарного возбуждения может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} S_e^E(E) f_e(E) + W_e(E) f_e(E) = \\ = \int_{E+E_g}^{\infty} dE' Q(E, E') W_e(E') f_e(E') + \alpha(E/\hbar) I(E/\hbar). \end{aligned} \quad (26.11)$$

Это интегро-дифференциальное уравнение может быть решено рекуррентным образом, поскольку интеграл зависит от функции распределения электронов от энергий  $E'$ , которые как минимум на  $E_g$  больше энергии  $E$ . Тогда этот член может рассматриваться как неоднородный член в обыкновенном дифференциальном уравнении первого порядка.

Рассмотрим только монохроматическое возбуждение фотонами с энергией  $h\nu$ . В этом случае последний член в уравнении (26.11) описывает появление первичных возбуждений с энергией  $E$ . Если  $h\nu < 2E_g$ , то есть энергия фотона меньше пороговой энергии, этот член является единственным членом в правой части. Данное уравнение справедливо не при всех энергиях, а только при энергиях больше термической. На последнем этапе релаксации различные более медленные процессы (миграция, автолокализация, рекомбинация скоррелированных носителей и проч.) должны приниматься во внимание. Эти механизмы были в основном обсуждены в предыдущем параграфе, здесь же просто предположим, что квантовый выход люминесценции для  $h\nu < 2E_g$  зависит только от энергии  $h\nu$  создаваемой электронно-дырочной пары. При этом не принимается во внимание способ создания такой пары (прямое поглощение поперечного фотона или создание пары за счет поглощения виртуального продольного фотона в процессе неупругого рассеяния). Таким образом, правая часть уравнения (26.11) для  $E < 2E_g$  может быть записана как  $G(E, h\nu) I(h\nu) \alpha(h\nu)$ , где  $G(E, E')$  — вероятность нахождения электрона с энергией  $E < 2E_g$  после всех возможных актов неупругого рассеяния электрона с энергией  $E'$ . Решение уравнения (26.1) (эта процедура аналогична приведенной в разделе (19.2) для электронного захвата за счет испускания  $LO$ -фононов) приводит к следующему рекуррентному соотношению (Васильев, Михайлин, 1986а):

$$\begin{aligned} G(E, h\nu) = \delta(E - h\nu), \quad E_g < h\nu < 2E_g, \\ G(E, h\nu) = \delta(E - 2E_g) \exp \left[ - \int_{2E_g}^{h\nu} \frac{W_e(E'') dE''}{S_e^E(E'')} \right] + \\ + \int_{E_g}^{h\nu - E_g} G(E, E'') dE'' \int_{E'' + E_g}^{h\nu} Q(E'', E^*) \frac{W_e(E^*) dE^*}{S_e^E(E^*)} \times \end{aligned}$$

$$\times \exp \left[ - \int_{E^*}^{h\nu} \frac{W_e(E^{**}) dE^{**}}{S_e^E(E^{**})} \right], \quad h\nu > 2E_g. \quad (26.12)$$

Член, содержащий  $\delta(E - 2E_g)$ , описывает частицы, которые поступают в область ниже порога неупругого распада за счет испускания фононов без неупругого электрон-электронного рассеяния. Экспонента описывает вероятность того, что электрон потеряет энергию, испустив фонон, но не испытав неупругое рассеяние. Для энергий много больше порога этим процессом можно пренебречь, и уравнение (26.12) приобретает намного более простую форму:

$$G(E, h\nu) = \int_{E_g}^{h\nu - E_g} G(E, E'') Q(E'', h\nu) dE''. \quad (26.13)$$

Квантовый выход  $\eta(h\nu)$  после возбуждения фотонами с энергией  $h\nu > 2E_g$  выражается через квантовый выход для энергий  $E_g < h\nu < 2E_g$ :

$$\eta(h\nu) = \int_{E_g}^{2E_g} \eta(E) G(E, h\nu) dE.$$

Тем самым уравнение для квантового выхода  $\eta(h\nu)$  имеет ту же форму, что и уравнения (26.12) и (26.13), с заменой  $G(E, h\nu)$  на  $\eta(h\nu)$ . Рекуррентность этих уравнений для квантового выхода дает возможность предсказать квантовый выход вторичных процессов для энергий  $h\nu > 2E_g$ , если для энергий  $E_g < h\nu < 2E_g$  он известен.

Общие свойства решения уравнения (26.12) могут быть иллюстрированы упрощенной моделью, когда плотность состояний аппроксимируется ступенчатой функцией:  $g_e(E) = g_e^0 \theta(E - E_g)$ , то есть константой  $g_e^0$  выше щели  $E_g$  и нулем ниже щели. Более того, положим, что все матричные элементы не зависят от энергии:  $T(E, E') = T_0$ . При этом вероятность неупругого электронного рассеяния  $W_e(E)$  становится линейной функцией энергии:

$$W_e(E) = T_0 g_e^0{}^2 (E - 2E_g) \theta(E - 2E_g).$$

Распределение вторичных частиц после однократного рассеяния становится прямоугольной функцией энергии первичной частицы  $E$ :

$$Q(E, E') = 2\theta(E - E_g) \theta(E' - E_g - E) / (E' - 2E_g).$$

Поскольку испускание фононов существенно только для энергий, достаточно близких к порогу, можно считать скорость энергетической

релаксации благодаря испусканию фононов постоянной. При этом первая экспонента в уравнении (26.12) приобретает вид

$$\exp\left[-(h\nu - 2E_g)^2 / \sigma^2 E_g^2\right], \quad (26.14)$$

где  $\sigma^2 = 2S_e^E / T_0 g_e^{02} E_g^2$ . Физический смысл параметра  $\sigma$  состоит в том, что вероятность покидания области выше порога размножения за счет спуска по энергии, сопровождаемого испусканием фононов, равна вероятности электрон-электронного рассеяния при энергии  $2E_g + \sigma E_g$ . Распределение вторичных возбуждений после всех возможных рассеяний для различных энергий возбуждающих фотонов, вычисленное с помощью уравнения (26.12), показано на рис. 74.

В области возбуждающих энергий ниже порога размножения  $E_g \leq h\nu \leq 2E_g$  вообще отсутствует электрон-электронное рассеяние, и распределение имеет вид  $\delta$ -функции, показанной стрелкой на рис. 74а. После прохождения порога размножения часть частиц, доля которых дается выражением (26.14), пересекает порог за счет испускания фононов. Эти частицы изображены стрелкой при энергии  $2E_g$ . Оставшиеся частицы рассеиваются и распределяются равномерно в области от  $E_g$  до  $h\nu - E_g$  (рис. 74б). Когда некоторые из вторичных частиц попадают в область выше порога размножения, они могут

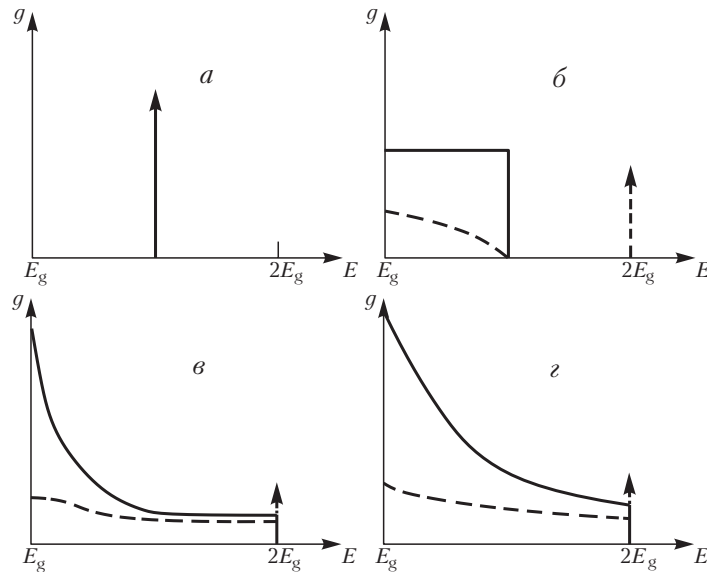


Рис. 74. Распределение электронов по энергиям непосредственно после неупругих электронно-дырочных столкновений в приближении узкой валентной зоны. Сплошные линии соответствуют  $\sigma \rightarrow \infty$ , пунктир —  $\sigma = 2$ . Энергии возбуждающих фотонов:  $h\nu/E_g = 1,5$  (а), 2,5 (б), 3,5 (в) и 5 (г).

создавать дополнительные низкоэнергетические электроны (рис. 74е). Для больших значений  $h\nu$  функция распределения становится гладкой с существенным возрастанием доли низкоэнергетических электронов (рис. 74з).

Уравнение для функции распределения в этих упрощенных приближениях может быть решено аналитически. Здесь мы приведем решение только для бесфононного случая (26.13). Введем безразмерную энергию  $x = E/E_g$ . Квантовый выход при этом подчиняется уравнению

$$\eta(x) = \frac{2}{x-2} \int_1^{x-1} \eta(x') dx', \quad x \geq 2,$$

где  $x'$  — безразмерная энергия вторичных возбуждений. Производя преобразование Лапласа

$$\psi(t) = \int_1^{\infty} \eta(x) e^{-(x-1)t} dx,$$

можно получить уравнение на функцию  $\psi(t)$ :

$$\frac{d\psi}{dt} + \psi(t) \left( 1 + \frac{2e^{-t}}{t} \right) = \int_1^2 \frac{2-x}{2} e^{-(x-1)t} \eta(x) dx.$$

Решая это обыкновенное линейное дифференциальное уравнение и производя обратное преобразование Лапласа, можно получить выражение для квантового выхода  $\eta(E)$  для всех энергий. Такому же уравнению подчиняется и функция распределения  $G(y, x)$ . Эти выражения для произвольных энергий очень громоздки, поэтому приведем лишь асимптотическое поведение при больших энергиях  $x \rightarrow \infty$ :

$$G(y, x) = x e^{-2\mathbf{C}} \left[ 1 + (2-y) \int_0^{\infty} e^{(2-y)v} (1 - e^{2\text{Ei}(-v)}) dv \right].$$

Здесь  $\mathbf{C} = 0.5772\dots$  — постоянная Эйлера, а  $\text{Ei}(x)$  — интегральная экспонента (21.4). Поскольку квантовый выход, равный

$$\eta(x) = \int_1^2 \eta(y) G(y, x) dy, \quad x > 2, \quad (26.15)$$

пропорционален  $x$  для  $x \rightarrow \infty$ , энергетический выход  $\eta^E(x) = \eta(x)/x$  рентгенолюминесценции постоянен в этом приближении. Постоянный энергетический выход (то есть линейно растущий квантовый выход) быстро устанавливается: осцилляции энергетического выхода

пропадают к энергиям  $(4 \div 5)E_g$ . Уравнение (26.18) показывает, что в рамках данной модели энергетический выход рентгенолюминесценции интегральным образом связан с квантовым выходом в области от  $E_g$  до  $2E_g$ .

Средняя энергия, необходимая для создания одной электронно-дырочной пары, при этом равна

$$E_{eh} = E_g e^{2C} \left[ 1 + \int_0^{\infty} \frac{(v-1)e^v + 1}{v^2} (1 - e^{2Ei(-v)}) dv \right]^{-1} = 1,397 E_g.$$

Если учитывать испускание фононов, для случая постоянного квантового выхода  $\eta(h\nu) = \eta_0$  при энергиях  $E_g \leq h\nu \leq 2E_g$ , можно получить таким же образом энергетический выход:

$$\eta^E(h\nu \rightarrow \infty) = (0,716 - 0,395\sigma)\eta_0, \quad \sigma \ll 1,$$

1,,

$$E_{eh} = E_g (1,397 + 0,552\sigma).$$

Возрастание этой энергии с усилением вероятности испускания фононов связано с эффективным сдвигом порога размножения электронных возбуждений от энергии  $2E_g$  к энергии порядка  $2E_g + \sigma E_g$ .

На рис. 75 показаны энергетические зависимости квантового выхода люминесценции для различных типов миграционных потерь для двух значений параметра электрон-фононного взаимодействия. «Экситонный» канал релаксации приводит к уменьшающемуся квантовому выходу в области от  $E_g$  до  $2E_g$ , в то время как «рекомбинационный» канал — к возрастающему квантовому выходу (подробнее см. раздел 25.3). Чем слабее электрон-фононное взаимодействие, тем резче структура

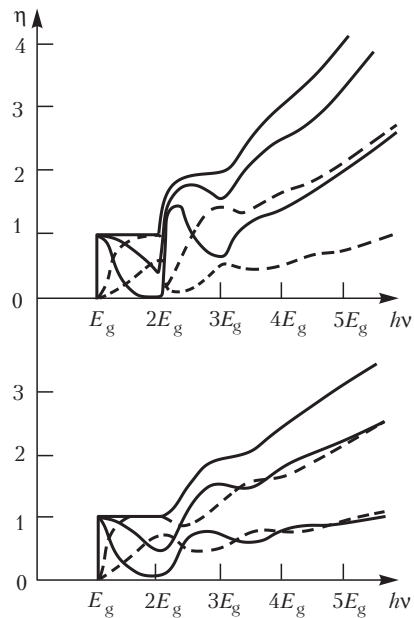


Рис. 75. Зависимость квантового выхода от энергии возбуждающих фотонов при различных поведении квантового выхода от \* до \*: падающем (сплошные кривые) и возрастающем (пунктирные кривые) с энергией квантовых выходов в случае слабого (а) (\*) и сильного (б) (\*) электрон-фононного взаимодействия.

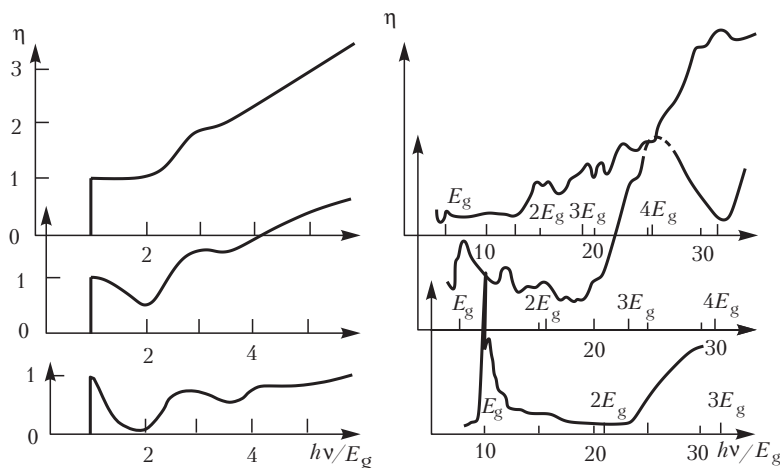


Рис. 76. Зависимость квантового выхода от энергии падающего света. *a–c* — Расчет при \*, \* (*a*); \* (*б*) и \* (*в*); *z–e* — экспериментальные значения для квантового выхода люминесценции KI–Tl (*z*) \cite{listb3}, MgO–Al (*д*) \cite{lista8,lista13} и BeO (*e*) \cite{Aleks81}

$\eta(h\nu)$  выше  $2E_g$ . При этом максимумы квантового выхода сдвигаются в область более низких энергий.

Глубина провала в области энергий выше  $3E_g$  коррелирует с глубиной провала в области перед  $2E_g$ . Это связано с тем, что непосредственно после порога  $2E_g$  вторичные электроны имеют малые энергии, и поэтому недалеко расположены от соответствующей дырки. С ростом энергий возбуждающих квантов к  $3E_g$  вторичные электроны равномерно распределяются по энергиям от  $E_g$  до  $2E_g$  с соответствующим увеличением среднего расстояния  $l$ . Это приводит к уменьшению квантового выхода «экситонного» канала люминесценции к энергиям  $3E_g$ , причем тем более глубокого, чем меньше квантовый выход  $\eta(2E_g)$  по сравнению с  $\eta(E_g)$ .

Экспериментально измеренные спектры возбуждения люминесценции KI–Tl (Иванов), MgO–Al \cite{lista8,lista13} и BeO \cite{Aleks81} представлены на рис. 76 в сравнении с модельными кривыми для различных степеней миграционных потерь. Спектр KI–Tl в целом ведет себя подобно кривой *a*: монотонно возрастающий спектр со ступенями при энергиях, кратных ширине запрещенной зоны  $E_g$ . Мелкомасштабная структура в основном связана за счет эффекта приповерхностных потерь (см. §24) с изменениями коэффициента поглощения. В дополнение к резкому возрастанию при энергии  $2E_g$ , в этом спектре имеется структура, связанная с остовными уровнями. Кривая *б* может быть проиллюстрирована спектром возбуждения MgO–Al (кривая *д*). На фоне структуры, связанной с приповерхностными потерями, эффективность возбуждения



люминесценции падает от 8 к 19 эВ и имеет второй провал при энергиях от 26 до 32 эВ. Последний четко подтверждает предлагаемую схему размножения ЭВ. Еще более глубокий провал за счет миграционных потерь наблюдается в спектре возбуждения ВеО (кривая *e*), которая коррелирует с кривой *в*. Характерную для этой кривой структуру имеют и квантовые выходы люминесценции CaWO<sub>4</sub> и BaWO<sub>4</sub> (рис. 77).

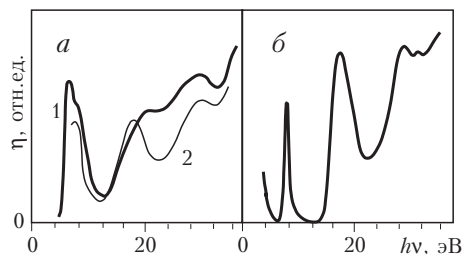


Рис. 77. Квантовый выход люминесценции CaWO<sub>4</sub> (а, 1 — эксперимент, 2 — моделирование) и BaWO<sub>4</sub> (б, эксперимент) [??].

Асимптотическое линейное поведение квантового выхода (то есть постоянство энергетического выхода) было показано на основе экспериментальных данных в работах cite{IlmLush,Gurv75}.

Роль остоновых уровней может быть легко учтена в предлагаемой схеме. При высоких энергиях падающих фотонов возможно как прямое возбуждение остоновых уровней фотоном, так и возбуждение этих уровней высокоэнергетичными электронами. В результате распада соответствующих остоновых состояний появляются электронно-дырочные пары Оже, энергия которых равна энергии остонового уровня относительно валентной зоны. Это должно приводить, в частности, к появлению структуры в квантовом выходе при энергиях фотонов  $h\nu > E_c + E_g$ , подобной структуре в области  $h\nu > 2E_g$ , за исключением постоянной составляющей:

$$\eta(h\nu) = \eta(\nu - E_c) + \eta(E_c). \quad (26.16)$$

Поскольку в большинстве случаев  $E_c \gg E_g$ , присутствие остоновых состояний не сильно влияет на энергию  $E_{eh}$ . Это связано с тем, что после Оже-распада остоновой дырки создается электронное возбуждение достаточно большой энергии. В случае  $E_c \gg E_g$  изменяющаяся часть квантового выхода (26.19) относительно мала по сравнению с постоянным уровнем. В качестве примера влияния остонового уровня спектр возбуждения собственной

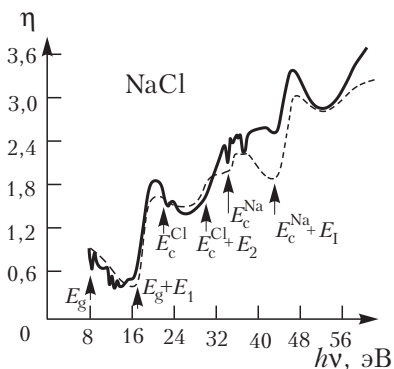


Рис. 78. Зависимость квантового выхода экситонной люминесценции NaCl при 4 К \cite{Beau76} от энергии фотона. Пунктиром изображены теоретические кривые, рассчитанные по приведенному здесь методу.

люминесценции NaCl \cite{Beau76} сравнивается с квантовым выходом, рассчитанным по данной модели (рис. 78).

### 26.5 Размножение электронных возбуждений с учетом дисперсии энергии дырки

Случай относительно широкой валентной зоны существенно сложнее. Квантовый выход во многом определяется миграционной стадией релаксации и, тем самым, пространственным электронно-дырочным распределением в начале этой стадии (см. подробнее §25). Расстояние разделения электронов и дырок  $l$  зависит как от энергии электрона  $E_e$ , так и от энергии дырки  $E_h$ . Эти энергии сильно скоррелированы между собой (например, из-за наличия  $\delta(\hbar\omega - E_e - E_h)$  в уравнениях для коэффициента поглощения). Тем самым необходимо вычислять по меньшей мере двухчастичную функцию распределения  $f_{eh}(E_e, E_h)$ . Уравнение для этой функции могут быть выписаны подобно уравнению для одночастичной функции распределения (26.8):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_{eh}(E_e, E_h, t)}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial E_e} [S_e^E(E_e) f_{eh}(E_e, E_h, t)] - \\
& -\frac{\partial}{\partial E_h} [S_h^E(E_h) f_{eh}(E_e, E_h, t)] + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d\omega \int d^3k \frac{1}{|\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})|^2} \times \\
& \times \left\{ \left[ -M_{\mathbf{k}}^{ee}(E_e, E_e - \hbar\omega) g_e(E_e - \hbar\omega) f_{eh}(E_e, E_h) - \right. \right. \\
& \quad - M_{\mathbf{k}}^{hh}(E_h, E_h - \hbar\omega) g_h(E_h - \hbar\omega) f_{eh}(E_e, E_h) + \\
& \quad + M_{\mathbf{k}}^{ee}(E_e + \hbar\omega, E_e) g_e(E_e) f_{eh}(E_e + \hbar\omega, E_h) + \\
& \quad \left. \left. + M_{\mathbf{k}}^{hh}(E_h + \hbar\omega, E_h) g_h(E_h) f_{eh}(E_e, E_h + \hbar\omega) \right] \times \right. \\
& \quad \times \int dE'_e g_e(E'_e) g_h(\hbar\omega - E'_e) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E'_e, \hbar\omega - E'_e) + \\
& \quad + g_e(E_e) g_h(E_h) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E_e, E_h) \delta(\hbar\omega - E_e - E_h) \times \\
& \quad \times \left[ \int dE'_e dE'_h M_{\mathbf{k}}^{ee}(E'_e, E'_e - \hbar\omega) g_e(E'_e - \hbar\omega) f_{eh}(E'_e, E'_h) + \right. \\
& \quad \left. + \int dE'_e dE'_h M_{\mathbf{k}}^{hh}(E'_h, E'_h - \hbar\omega) g_h(E'_h - \hbar\omega) f_{eh}(E'_e, E'_h) \right] \left. \right\} + \\
& + \frac{4\pi^2(E_e + E_h)}{\hbar n(\omega) c} I((E_e + E_h)/\hbar, t) \times \\
& \times g_e(E_e) g_h(E_h) M_{\mathbf{0}}^{eh}(E_e, E_h). \tag{26.17}
\end{aligned}$$

Функция распределения экситонов также может быть легко включена в уравнение (26.17), поскольку структура членов подобна структуре уравнения (26.7).

Уравнения такого типа решались численно в cite{lista28,lista30} в различных упрощающих предположениях. Например, результаты моделирования  $f_{eh}(E_e, E_h)$  показаны на рис. 79 для прямоугольных зон для электронов и дырок. Такое моделирование позволяет использовать как модельные, так и экспериментальные плотности состояний.

Электрон-электронное рассеяние исследовалось большим числом авторов (\*\*\*\*). Эланго (1982) и Кикас и Эланго (1985) использовали моделирование по методу Монте-Карло для расчета энергии и пространственного распределения электронных возбуждений. По-видимому, этот метод является единственным, который позволяет учесть все детали неупругого рассеяния электронных возбуждений.

### 26.6 Ударная ионизация и возбуждение дефектов

Неупругое рассеяние горячих электронов (дырок) может создавать возбужденные состояния не только основного кристалла, но и дефектов. Общее рассмотрение размножения электронных возбуждений, проведенное выше, пригодно и в этом случае. Диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$  включает в себя вклад  $\Delta\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ , связанный с возбуждением и ионизацией дефектов. Основную роль эти переходы играют при таких передаваемых энергиях  $\hbar\omega$ , которые попадают в область прозрачности, поскольку  $\Delta\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$  пропорционально

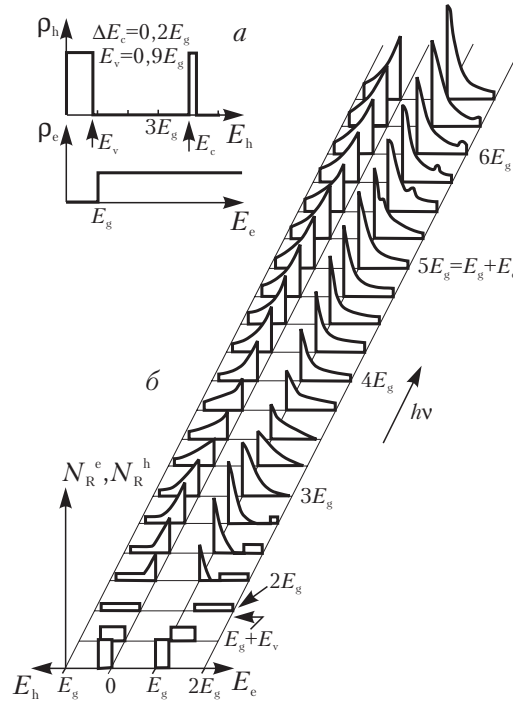


Рис. 79. Распределение электронов и дырок по энергии после поглощения фотонов различных энергий. Вверху на врезке изображены плотности состояний в валентной и основной зонах и в зоне проводимости для этой модели.

концентрации дефектов  $n_c$  и может быть существенно только, если  $\omega$  не попадает в область фундаментального поглощения.

Волновой вектор не сохраняется в процессах, связанных с переходами в дефектах. Таким образом,  $\Delta\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$  слабо зависит от  $\mathbf{k}$ , и мы будем пренебрегать этой зависимостью. Если энергия ионизации дефекта равна  $E_I$ , добавка  $\Delta\tilde{\epsilon}_2(\omega, \mathbf{k})$  отлична от нуля для  $\hbar\omega > E_I$ . Это означает, что уравнение (26.3) для пороговой энергии в случае ионизации дефекта имеет форму

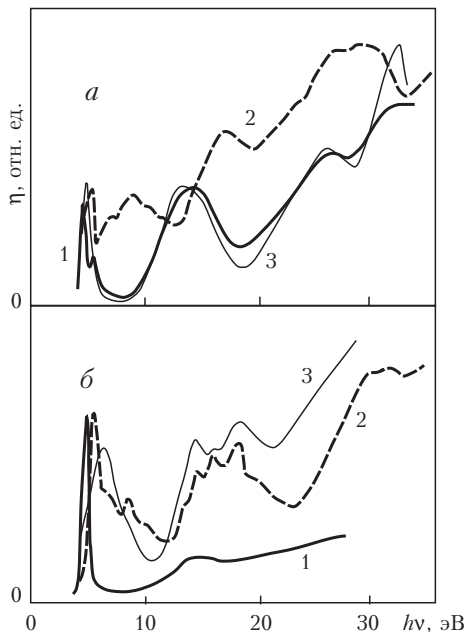


Рис. 80. Спектры возбуждения люминесценции для двух каналов передачи энергии .....

$$E_e(\mathbf{k}_i) - E_e(\mathbf{k} - \mathbf{k}_f) - E_I > 0,$$

где  $\mathbf{k}$  — передаваемый волновой вектор. Тем самым порог неупругого электрон-электронного рассеяния с ионизацией дефекта равен

$$E_e^{th,d} = E_g + E_I$$

для любого закона дисперсии электрона. Порог ударного возбуждения дефекта таким же образом равен  $E_g + E_d$ , где  $E_d$  — энергия возбуждения дефекта. Поскольку  $\Delta\epsilon_2$  для возбуждения дефекта пропорционально форме линии  $G(\omega)$  (§13), в случае сильной электрон-фононной связи область порога может быть достаточно широкой.

Этот порог ударного возбуждения и ионизации дефектов в любом случае меньше порога размножения ЭВ основного кристалла. Тем не менее, этот эффект может проявляться в спектрах возбуждения люминесценции только для достаточно больших концентраций дефектов  $n_c$ . Это связано с возможностью остывания горячих электронов на фононах и в связи с этим конкуренцией двух каналов горячей релаксации электрона.

Сдвиг порога «фотонного умножения» за счет ударной ионизации был обнаружен в работе \cite{Lush}.

## §27 Кросслюминесценция

### 27.1 Общие свойства остожно-валентных переходов

Как выше уже отмечалось, остожные дырочные состояния могут быть заполнены электронами из более высоколежащих остожных или валентных состояний с испусканием поперечных или продольных фотонов. Первый случай соответствует флюоресценции, а второй — эффекту Оже, поскольку продольные фотоны могут быть только виртуальными и должны поглощаться с созданием новых электронных возбуждений. Вероятность радиационного распада пропорциональна  $\omega^3$ , и поэтому значительна только для глубоких остожных состояний, когда излучаемый фотон является рентгеновским (рентгеновская флюоресценция). Этот тип люминесценции для умеренных энергий имеет очень низкий выход. Тем не менее, слабая люминесценция с энергией фотонов порядка 40 эВ наблюдалась в LiF Эланго (1973). Природа этой люминесценции связана с радиационным переходом электрона из заполненной валентной зоны на дырочное состояние в остожной зоне.

Как указывалось в разделе 20.1, вероятность процессов, в которых участвуют продольные фотоны (процесс Оже) пропорциональна интегралу перекрытия спектра свечения донора и спектра поглощения акцептора. Любые возбужденные состояния кристалла могут быть донорами, а любые состояния в окружающем кристалле могут служить акцепторами. Если спектр возможного свечения возбужденного состояния сильно перекрывается со спектром поглощения кристалла, эффект Оже становится сильным, и радиационные переходы происходят с малой вероятностью.

В большинстве кристаллов переходы электрона из валентной зоны в свободное состояние в остожной зоне имеют энергию выше порога фундаментального поглощения, поскольку верхние остожные зоны лежат достаточно глубоко. Поэтому квантовый выход такой люминесценции оказывается крайне малой (меньше  $10^{-5}$ ) и она практически не наблюдается.

Совсем другая ситуация возникает в некоторых бинарных (и более сложных) кристаллах с широкой запрещенной зоной ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{KMgF}_3$  и т.д.), в которых верхняя катионная остожная зона расположена достаточно близко к анионной валентной зоне.

Быстрая собственная люминесценция, возбуждаемая электронами или рентгеновскими лучами в  $\text{BaF}_2$  {Rodnyi-82}, была интерпретирована как излучательная рекомбинация электрона из анионной валентной зоны с дыркой, находящейся на верхней катионной остовой зоне {Makhov-84}. Эта люминесценция возникает только при возбуждении фотонами, которые могут ионизовать верхнюю остовную зону (рис. 81). Условия реализации данного механизма обсуждались в {Makhov-84, Makhov-87, Zimmerer-88, Valbis-85, Valbis-87}, где также приведе-

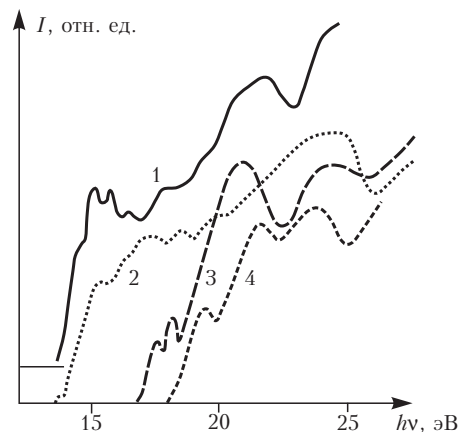


Рис. 81. Спектры возбуждения кросслюминесценции  $\text{CsCl}$  (1),  $\text{CsF}$  (2),  $\text{RbF}$  (3) и  $\text{BaF}_2$  (4) для  $T=100\text{K}$  (Ма-

хвов-84, Valbis-85, Valbis-87}, где также приведены результаты наблюдения этого вида люминесценции и в некоторых других соединениях. Перенос заряда от одного иона к другому (например, в  $\text{BaF}_2$   $5p\text{Ba}^{2+}$ -электрон заполняет дырку в  $2p\text{F}^-$ -зоне) позволил авторам {Valbis-85, Valbis-87} назвать этот вид люминесценции кросслюминесценцией (КЛ). Такой тип люминесценции был найден в кристаллах, в которых расстояние по энергии между потолками двух упомянутых выше зон меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$ , и поэтому процесс Оже запрещен законом сохранения энергии. Другие авторы {Kubota-87, Kubota-88}, которые исследовали спектры возбуждения этой люминесценции с использованием синхротронного излучения, подчеркнули этот факт и назвали такую люминесценцию как «Auger-free luminescence» (свободную от процессов Оже). Как было отмечено выше, этот тип люминесценции может происходить только в том случае, когда вероятность переходов Оже много меньше, чем вероятность радиационных переходов. Это должно быть связано с отсутствием перекрытия спектров возможных радиационных переходов и спектра поглощения кристалла.

На рис. 82 представлены различные варианты перекрытия этих двух спектров:

- а) хорошие кросслюминесцентные кристаллы, спектры поглощения и люминесценции не перекрываются, Оже-распад запрещен, квантовый выход в области прямого создания остовных дырок  $\eta_{dir} \sim 1$ ;

- б) плохие кросслюминесцентные кристаллы, поглощение и свечение слегка перекрыты урбаховским хвостом поглощения, проявляется температурное тушение,  $\eta_{dir} \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$ ;
- в) кристаллы без кросслюминесценции, поглощение и потенциальное свечение сильно перекрываются, разрешен Оже-рапспад,  $\eta_{dir} \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ ;
- г) кросслюминесцентные кристаллы с тушением за счет диполь-дипольного переноса на скоррелированные возбуждения, спектр свечения перекрыт с наведенным поглощением,  $\eta_{dir} < 1$ , неэкспоненциальное затухание.

Полосы свечения имеют достаточно сложную структуру. Тем не менее, время свечения и

спектры возбуждения одинаковы для всех составляющих этой люминесценции. В  $BaF_2$ ,  $CsF$  и многих других материалах отсутствует температурное тушение этой люминесценции вплоть до достаточно высоких температур, в то время как в некоторых материалах, например,  $CsBr$ , монотонное уменьшение интенсивности наблюдается в широком диапазоне температур (Александров и др., Кубота, Ито).

Спектр этой люминесценции достаточно широк и соответствует переходам из любых состояний валентной зоны в состояния на потолке остоной зоны. Энергия фотонов люминесценции заключена в пределах от  $E_{min} = E_{v2} - E_{c1}$  до  $E_{max} = E_{v1} - E_{c1}$ , где  $E_{v1}$  и  $E_{v2}$  — энергии потолка и дна валентной зоны,  $E_{c1}$  — энергия потолка остоной зоны. КЛ может наблюдаться только при  $E_{max} < E_g$ .

До настоящего времени не была разработана детальная теория КЛ для случая, когда вероятность Оже-процессов сравнима с вероятностью радиационных переходов. Форма спектра люминесценции обсуждалась в {Valbis-85, Valbis-87}. В {Elango-90} представлены результаты моделирования КЛ по методу Монте-Карло.

Это явление было рассмотрено с помощью одноэлектронной картины (см. §5). Электронно-дырочное также удобно для описания КЛ. В этом случае КЛ является излучательной релаксацией остоной

Рис. 82. Различные случаи перекрытия спектра поглощения кристалла и потенциально возможной кросслюми-



дырки (ИРОД), когда дырка, испустив фотон, теряет энергию и переходит в валентную зону. При таком рассмотрении очевидно, что излучательный процесс происходит тогда, когда энергия дырки меньше порога размножения электронных возбуждений для дырки (см. §26). Напомним, что в этой картине энергия дырки в остоной зоне выше, чем в валентной.

Пороговая энергия фотонов, достаточная для возбуждения КЛ, соответствует энергии, достаточной для создания остоной дырки. Такая остоная дырка не может быть компонентом остоного (катионного) экситона. Остоные экситоны не могут приводить к возникновению КЛ. Это можно понять, если вспомнить, что благодаря эффекту Фано (раздел 7.3) к волновой функции остоного экситона примешивается волновая функция пары из горячего электрона и дырки в валентной зоне. Поэтому остоные экситоны проводят часть своего времени в состоянии  $e-h$ -пары, а типичное время обмена одного типа состояния на другое порядка  $10^{-15} \div 10^{-14}$  с (поскольку ширина линии поглощения остоного экситона не менее 0,1 эВ). Рассеяние горячего электрона и валентной дырки на фонах приводит к выходу пары из резонанса с остоным экситоном. Поэтому остоный экситон за время порядка  $10^{-12} \div 10^{-11}$  с (типичное время релаксации на фонах) разрушается через электронно-дырочный канал, и в остоной зоне не остается никакой дырки.

Возбужденные состояния остоного экситона могут быть ионизованными. Если низкоэнергетичный электрон убегает от остоной дырки, может возникать КЛ. Поскольку вероятность «убегания» возрастает с ростом энергии электрона, квантовый выход КЛ также растет с ростом энергии возбуждающего фотона. Такое поведение квантового выхода подобно «рекомбинационному» каналу, который обсуждался в §25.

## 27.2 Кинетическое уравнение для остоных дырок

Здесь мы приведем описание явления кросслюминесценции на основании общего кинетического уравнения, описывающего взаимодействие между ЭВ с учетом диэлектрической проницаемости кристалла {lista38}. Этот подход будет применен к описанию температурной зависимости КЛ. Для  $BaF_2$ ,  $CsF$  и ряда других кристаллов температурного тушения не наблюдается до достаточно высоких температур, в то время как для некоторых других кристаллов, в частности,  $CsBr$ , монотонное уменьшение интенсивности обнаружено в широкой температурной области. Заметим, что тушение отличается от чисто термоактивационного, описываемого формулой Мотта.

Рассмотрим зонную схему диэлектрика, остоная зона которого расположена вблизи от валентной зоны (рис. 83).

Если энергетическая разница между толками этих двух зон  $E_{c1}$  и  $E_{v1}$  меньше, чем запрещенная зона  $E_g$ , у возбуждений (дырок) на потолке основной зоны имеется только один путь релаксации — излучательная рекомбинация с электроном из валентной зоны. Вероятность такого излучательного процесса  $W_r$  порядка  $10^9 \text{ с}^{-1}$  и слабо зависит от энергии дырки (рис. 83б). С понижением энергии основной дырки (ниже пунктирной линии в основной зоне, соответствующей энергии  $E_{v1} + E_g$ ) появляется возможность Оже-процессов с созданием дополнительного электронного возбуждения (например, электронно-дырочной пары). Вероятность полностью разрешенного Оже-процесса  $W_A$  должна быть в  $(\lambda/a)^2$  раз больше  $W_r$ , то есть достигать  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  ( $\lambda$  — длина вол-

ны излучаемого фотона,  $a$  — межатомное расстояние). Естественно, что такое большое значение  $W_A$  не может быть достигнуто скачком, как только энергия основной дырки пересекает уровень  $E_{v1} + E_g$ .  $W_A(E)$  должно плавно возрастать в некотором диапазоне энергий вблизи данного уровня. При этом вероятности излучательного  $W_r(E)$  и безызлучательного  $W_A(E)$  процессов сравниваются не при энергии  $E = E_{v1} + E_g$ , а при меньшей энергии. Это значение энергии зависит от ряда факторов, в частности, от температуры (рис. 83 б). Здесь

Рис. 83. (а) Зонная схема диэлектрика, в котором наблюдается кросслюминесценция. 1 — процесс кросслюминесценции, 2 — кросслюминесценция, конкурирующая с Оже-процессом (3), приводящим к созданию дополнительных возбуждений (4), 5 — всплывание дырки при термализации. (б) Зависимость вероятности различных процессов (\* — Оже-процесс, \* — взаимодействие с фононами, \* — излучение) от энергии основной дырки. Цифрами у кривых \* указаны различные температуры (\*)

будет проведена оценка конкуренции излучательного и Оже-каналов релаксации.

Оба эти процесса представляют из себя неупругое рассеяние остоной дырки, при котором дырка переходит из остоной зоны в валентную зону (электрон из заполненной валентной зоны переходит на место остоной дырки). Оже-процессы отличаются от излучательных процессов по типу участвующего в этих процессах электромагнитного поля. Процессы Оже представляют из себя неупругое рассеяние электронных возбуждений с испусканием продольного (кулоновского) фотона, который затем гибнет с рождением нового электронного возбуждения, а излучательные процессы — неупругое рассеяние с испусканием поперечного фотона. Поперечные фотоны могут распространяться в кристалле в случае, если их энергия меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$ , в то время как продольные фотоны ни при каких энергиях не могут распространяться по кристаллу (плазмоны не рассматриваются, поскольку их энергия значительно выше  $E_g$ ) и для энергий, меньших  $E_g$ , могут быть только виртуальными. При больших энергиях продольные фотоны за время порядка  $10^{-15}$  с распадаются в кристалле с созданием дополнительных электронных возбуждений, в результате чего вместо одной остоной дырки появляются, например, две дырки в валентной зоне и электрон в зоне проводимости, или дырка в валентной зоне и анионный экситон. Энергия последних меньше энергии первичных электронных возбуждений на величину, превышающую  $E_g$ . В связи с этим новых возбуждений в остоной зоне за счет Оже-распадов остоных дырок из той же зоны не появляется (в предположении  $E_{c2} - E_{c1} < E_g$ ). Поэтому такие дырки создаются внешним по отношению к этой зоне образом и достаточно оценить только вероятности их распадов, не проследивая продукты распада. При этом Оже-процессы и излучательные процессы могут быть описаны как электромагнитные процессы, различающиеся только типом фотона. Тем самым вероятность распада остоного возбуждения за счет взаимодействия с электронами валентной зоны может быть записана в поляризационном приближении (3.47), (26.8):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f_h(E)}{\partial t} \right)_{ee} &= -\frac{1}{4\pi^2} \int_{\Omega} d\omega \int d^3k \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} - \frac{2}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) - c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} \right] \times \\ &\times M_{\mathbf{k}}^{hh}(E, E - \hbar\omega) g_h(E - \hbar\omega) f_h(E) \equiv \\ &\equiv -[W_A(E) + W_r(E)] f_h(E), \end{aligned} \quad (27.1)$$

где первый член в квадратной скобке соответствует Оже-процессам, а второй — излучательным. Применяемые здесь обозначения аналогичны использованным в уравнении (26.8). Интегрирование в (27.1)

ограничено снизу частотой продольного оптического фонона  $\Omega$ , что более детально обсуждается ниже. Если  $f_h(E)$  описывает распределение дырок к верхней остоной зоне ( $f_c \equiv f_h(E)$ ,  $E > E_{c1}$ ), то плотность состояний  $g_h(E - \hbar\omega) = g_v(E - \hbar\omega)$  соответствует состояниям в валентной зоне, из которой электрон заполняет остоную дырку, а  $M_{\mathbf{k}}^{hh}(E, E - \hbar\omega) = M_{\mathbf{k}}^{cv}(E, E - \hbar\omega)$  — соответствующий квадрат матричного элемента перехода. Из-за наличия  $g_v(E - \hbar\omega)$  в подынтегральном выражении верхний и нижний пределы интегрирования в действительности определяются потолком и дном валентной зоны. Поскольку  $g_v(E - \hbar\omega)$  отлично от нуля лишь при  $E_{v1} < E - \hbar\omega < E_{v2}$ , то пределы интегрирования по  $\omega$  можно заменить на  $(E - E_{v1})/\hbar$  и  $(E - E_{v2})/\hbar$ .

Интегрирование по  $\mathbf{k}$  в (27.1) проводится по зоне Бриллюэна, то есть по области объемом порядка  $a^{-3}$ . Для излучательных процессов в области прозрачности (когда передаваемая энергия  $\hbar\omega < E_g$ ) вклад вносит только небольшая область вблизи  $\mathbf{k} = 0$ , поскольку в знаменателе присутствует большая величина — квадрат скорости света  $c^2$ , и поэтому можно использовать приближение (3.43) для дроби в (27.1). Интеграл по  $\mathbf{k}$  может быть вычислен и вероятность испускания фотона в этом случае имеет вид

$$W_r(E) = \int_{(E-E_{v2})/\hbar}^{(E-E_{v1})/\hbar} d\omega \frac{\omega^3 n(\omega)}{\pi^2 c^3} M_{\mathbf{0}}^{cv}(E, E - \hbar\omega) g_v(E - \hbar\omega), \quad (27.2)$$

Подынтегральное выражение в (27.2) дает спектр кросслюминесценции:

$$I_{CL}(\omega) = \frac{\omega^3 n(\omega)}{\pi^2 c^3} \int dE M_{\mathbf{0}}^{cv}(E, E - \hbar\omega) g_v(E - \hbar\omega) f_c(E). \quad (27.3)$$

Он зависит от функции распределения остоных дырок  $f_c$ . Если дырки за счет термализации собираются на потолке остоной зоны ( $f_c(E) \sim \delta(E - E_{c1})$ ), интеграл в (27.3) мог бы быть снят, в результате чего мы получили бы

$$I_{CL}(\omega) \sim \frac{\omega^3 n(\omega)}{\pi^2 c^3} M_{\mathbf{0}}^{cv}(E_{c1}, E_{c1} - \hbar\omega) g_v(E_{c1} - \hbar\omega). \quad (27.4)$$

Пропорциональность (27.4) плотности состояний валентной зоны позволяет связать  $I_{CL}$  с  $g_v$ . Тем не менее, это возможно только в том случае, если можно пренебречь энергетической зависимостью  $M_{\mathbf{0}}^{cv}$ . Если остоное состояние является свободным зонным состоянием с определенным значением волнового вектора  $\mathbf{k}_c$ , излучательные

переходы дырки могут происходить только в состоянии валентной зоны с тем же волновым вектором  $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$ . Это приводит к резкой структуре  $M_{\mathbf{0}}^{cv}$  в виде набора узких пиков (индекс  $\mathbf{0}$  соответствует сохранению волнового вектора). В общем случае экспериментально такие пики не наблюдаются.

Для локализованных состояний остоной дырки средний квадрат матричных элементов  $M_{\mathbf{0}}^{cv}$  становится намного более гладким, поскольку в образовании локализованного состояния принимают участие волновые вектора из значительной части зоны Бриллюэна. В таком случае спектр КЛ во многом будет определяться особенностями плотности состояний валентной зоны. По-видимому, в большинстве кристаллов переходы происходят из автолокализованных состояний остоной дырки (Махов, Ито). К сожалению, в этом вопросе нет окончательной ясности. Тоядзава (1988) также указывал на роль локализации остоной дырки и воздействующую на валентную дырку поляризацию, в результате чего в спектре КЛ может наблюдаться дополнительная структура в виде серии водородоподобных линий.

В этой области передаваемых энергий ( $\hbar\omega < E_g$ )  $W_A = 0$  из-за отсутствия поглощения ( $\epsilon_2 = 0$ ). Наличие  $c^2$  в знаменателе (27.1) приводит также к соотношению  $W_A/W_r \sim (\lambda/a)^2 \gg 1$  в области  $\hbar\omega > E_g$ , когда передаваемая энергия попадает в область фундаментального поглощения. В переходной области энергий испускаемых фотонов около границы области фундаментального поглощения на поведение диэлектрической проницаемости и, следовательно,  $W_A$  влияют сложные многофононные процессы, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

Выше обсуждались только сильно неупругие процессы с передачей энергии больше  $\hbar\Omega$  (см. нижний предел интеграла (27.1) по  $\omega$ ). В этой области передаваемых энергий неупругое рассеяние остоной дырки связано с взаимодействием с фононами и может быть аппроксимировано диффузией по энергии (см. (18.15)):

$$\left( \frac{\partial f_c(E)}{\partial t} \right)_{e-ph} = - \frac{\partial}{\partial E} \left\{ D_{ph}(E) g_c(E) e^{-E/k_B T} \frac{\partial}{\partial E} \left[ \frac{e^{E/k_B T}}{g_c(E)} f_c(E) \right] \right\},$$

где  $g_c$  — плотность состояний в верхней остоной зоне. Коэффициент диффузии  $D_{ph}$  связан со скоростью энергетической релаксации за счет испускания фононов  $S_{ph}$ :  $D_{ph} = k_B T S_{ph}$ . Тем самым кинетическое уравнение на функцию распределения остоных дырок  $f_c(E)$  может быть записано в форме

$$\frac{\partial f_c(E)}{\partial t} = \left( \frac{\partial f_c(E)}{\partial t} \right)_{e-ph} + \left( \frac{\partial f_c(E)}{\partial t} \right)_{ee} + iG(E, \hbar\omega_{ex}) = 0. \quad (27.5)$$

Последний член описывает производство остовных дырок с энергией  $E$  в остовой зоне возбуждающим фотоном с энергией  $\hbar\omega_{ex}$ ,  $i$  — число фотонов, поглощаемых единицей объема в единицу времени,  $G(E, \hbar\omega_{ex})$  описывает распределение вторичных дырок по энергии  $E$  (см. раздел 26.4). Под действием ВУФ-излучения получаются первичные электронные возбуждения в остовой зоне; в случае рентгеновского или электронного возбуждения остовные дырки в рассматриваемой зоне являются вторичными возбуждениями после каскада Оже-процессов с глубоких остовных уровней.

### 27.3 Аппроксимация кинетического уравнения вблизи порога Оже-процессов

Особый интерес представляет область энергий, в которой вероятность Оже-процессов сравнима с вероятностью излучательных процессов. В этой области мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2$  достаточно мала и можно использовать соотношение  $\text{Im}(-1/\tilde{\varepsilon}) \approx \varepsilon_2/\varepsilon_1^2$ . При энергиях ниже порога фундаментального поглощения поведение  $\varepsilon_2$  описывается во многих случаях с помощью правила Урбаха (15.6):

$$\varepsilon_2 \sim \exp[\sigma(\hbar\omega - E_0)/k_B T] \quad \text{для } \hbar\omega < E_0, \quad (27.6)$$

где  $\sigma$  лежит в пределах от 0.5 до 2, а  $E_0$  приблизительно равна энергии анионного экситона  $E_{ex}$ .

Причин такого поведения довольно много: многофоновые взаимодействия, неупорядоченность в кристаллах и т.д. Эти детали не будут здесь обсуждаться, правило Урбаха (27.6) будет использовано как полуэмпирический закон. Нужно подчеркнуть, что кинетическое уравнение (27.5) с интегралом столкновений (27.1) включает в себя все многочастичные эффекты из-за наличия феноменологической функции  $\tilde{\varepsilon}(\omega, \mathbf{k})$ . Тем самым вероятность Оже-процессов  $W_A$  имеет зависящий от температуры  $T$  «хвост» в область, запрещенную по закону сохранения энергии в одночастичных процессах (рис. \*6). Вероятность Оже-процесса  $W_A(E)$  при энергиях ниже порога  $E < E_{v1} + E_0$  будет определяться интегралом (27.1) (опускаем слабо зависящие от энергии множители):

$$\begin{aligned} W_A(E) &\sim \int_{E-E_{v2}}^{E-E_{v1}} \exp[\sigma(\hbar\omega - E_0)/k_B T] d(\hbar\omega) \approx \\ &\approx k_B T \sigma^{-1} \exp[\sigma(E - E_{v1} - E_0)/k_B T], \quad E < E_{v1} + E_0, \end{aligned}$$

то есть имеет экспоненциальное поведение с той же константой  $\sigma$ , что и в правиле Урбаха.

С уменьшением энергии остоной дырки (с приближением к потолку остоной зоны)  $W_A$  вначале сравнивается со средней вероятностью термических процессов  $W_{ph} = S_{ph}/k_B T$ , а затем — с вероятностью радиационных  $W_r$ . Значения энергий, при которых наступает пересечение кривых на рис. \*б, можно оценить с логарифмической точностью:

$$E_{A-ph}(T) = E_{v1} + E_0 - k_B T \sigma^{-1} \ln(W_A^0 k_B T / S_{ph}), \quad (27.7)$$

$$E_{A-r}(T) = E_{v1} + E_0 - k_B T \sigma^{-1} \ln(W_A^0 / W_r).$$

Здесь  $W_A^0 = W_A(E_{v1} + E_0)$ . Из-за наличия в этих формулах больших логарифмов границы Оже-активных областей, в которых доминируют Оже-процессы, сильно зависят от температуры.

Качественную информацию о температурном поведении квантового выхода кросслюминесценции можно получить на основе простейшего приближения уравнения (27.5): приближения постоянных матричных элементов и постоянных плотностях состояний в остоной и валентной зонах. В этом случае уравнение (27.5) значительно упрощается:

$$\frac{d}{dx} \left\{ e^{-x} \frac{d}{dx} [e^x N(x)] \right\} - aN(x) - b e^{\sigma x} N(x) + c(x) = 0. \quad (27.8)$$

Здесь введены безразмерные энергия  $x = (E - E_{c1})/k_B T$  и параметры

$$a = W_r(E_{c1}) k_B T / S_{ph},$$

$$b = W_A(E_{c1}) (k_B T)^2 / S_{ph} = W_A^0 e^{-\sigma \Delta E / k_B T} (k_B T)^2 / S_{ph},$$

$$c(x) = i G(E_{c1} + k_B T x, \hbar \omega_{ex}) k_B T / S_{ph}, \quad N(x) = f_c(E_{c1} + k_B T x),$$

а  $\Delta E = E_{v1} + E_0 - E_{c1}$  — энергетическое расстояние между потолком остоной зоны и энергетическим уровнем, при котором Оже-процессы становятся сильными (с вероятностью  $W_A(E_{v1} + E_0) = W_A^0$  порядка  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ ).

#### 27.4 Температурная зависимость кросслюминесценции

Уравнение (12.8) может быть решено с использованием модифицированных функций Бесселя. В случае не зависящего от энергии возбуждения (например, после рентгеновского облучения дырки распределены до релаксации равномерно по всей зоне)  $c(x) = \text{const}$  и на один падающий фотон создается  $\beta_c$  дырок в остоной зоне шириной

$\Delta E_c = E_{c2} - E_{c1}$  ( $G = \beta_c / \Delta E_c$ ). В этих предположениях квантовый выход кросслюминесценции становится равным

$$\eta = \frac{8c}{\sigma^3} \int_1^{\infty} \frac{dt}{t} (t^{1/\sigma} + t^{-1/\sigma}) \int_z^{\infty} \frac{dv}{v} [\mathbf{I}_v(v) + \gamma \mathbf{K}_v(v)] \mathbf{K}_v(vt),$$

где  $z = 2b^{1/2}/\sigma$ ,  $zv = (1 + 4a)^{1/2}/\sigma$ ,

$$\gamma = \frac{z\sigma \mathbf{I}_{v-1}(z) - [(1 + 4a)^{1/2} - 1] \mathbf{I}_v(z)}{z\sigma \mathbf{K}_{v-1}(z) + [(1 + 4a)^{1/2} - 1] \mathbf{K}_v(z)},$$

$\mathbf{I}_v$ ,  $\mathbf{K}_v$  — модифицированные функции Бесселя первого и второго типов. Основной интерес представляет область  $a \ll 1$ ,  $z \ll 1$ , поскольку только при этом соотношении параметров может быть достигнут значительный квантовый выход кросслюминесценции. Используя представление функций Бесселя через обобщенные гипергеометрические функции, можно получить следующий результат (возвращаясь к размерным величинам):

$$\eta = \frac{\beta_c}{\Delta E_c} \left\{ \Delta E - k_B T \sigma^{-1} \ln \frac{W_A^0 k_B T}{\sigma^2 S_{ph} e^{\psi(1) + \psi(1/\sigma)}} \right\} \left( 1 + \frac{W_A^0}{W_r} \left\{ \frac{e^{-\frac{\sigma \Delta E}{k_B T}}}{(1 - \sigma) + \frac{\Gamma(1 - \frac{1}{\sigma})}{\sigma^2 \Gamma(1 + \frac{1}{\sigma})} \left[ \frac{W_A^0 k_B T}{\sigma S_{ph}} \right]^{\frac{1}{\sigma} - 1}} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right\} \right)^{-1}, \quad (27.9)$$

где  $\Gamma(x)$  и  $\psi(x)$  — гамма-функция и ее логарифмическая производная. Для  $\sigma < 1$  высокотемпературное поведение определяется членом с  $\exp(-\sigma \Delta E / k_B T)$  в знаменателе, а для  $\sigma > 1$  — членом с  $\exp(-\Delta E / k_B T)$ . В случае  $\sigma = 1$  знаменатель (27.9) приобретает вид

$$1 + \frac{W_A^0}{W_r} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \left[ \Delta E - k_B T \ln \left( 3.172 \frac{W_A^0 k_B T}{S_{ph}} \right) \right].$$

На рис. 84 показана температурная зависимость выхода кросслюминесценции для различных  $\sigma$ , отношений  $W_A^0/W_r$  и скоростей термической релаксации  $S_{ph}$ .

Термическое тушение кросслюминесценции связано с двумя факторами. Первый — термоактивированное тушение, описываемое экспонентами в знаменателе (27.9). Этот процесс связан с термоактивированным переходом дырки на такие энергетические уровни в основной зоне, для которых вероятность Оже-распада довольно



высока; энергия активации равна  $\Delta E$  для  $\sigma > 1$  или  $\sigma\Delta E$  для  $\sigma < 1$ . С этим тушением связано резкое падение квантового выхода при высоких температурах, проявляющееся на рис. 84.

Второй фактор — уменьшение с ростом температуры числа дырок, которые могут убежать из Оже-активной области во время первичной термализации. Уменьшение числителя (27.9) с ростом  $k_B T$  и описывает этот процесс. Числитель пропорционален расстоянию между потолком остоной зоны и границей  $E_{A-ph}(T)$  (27.7), на которой сравниваются вероятности Оже-процесса и испускания фононов. Эта

конкуренция двух процессов определяет наклон квантового выхода при низких и умеренных температурах. С ростом температуры Оже-активная область расширяется за счет урбахоподобного поведения вероятности Оже-процесса  $W_A(E)$ . Из рис. 84 видно, что этот наклон существенно зависит от скорости термической релаксации  $S_{ph}$ , поскольку с увеличением  $S_{ph}$  точка пересечения  $W_A$  и  $W_{ph}$  сдвигается к энергии  $E_0$ , из которой начинается «веер» прямых, описывающих урбаховское поведение. Поскольку в числитель входит логарифм большого отношения  $W_A k_B T / S_{ph}$ , то даже для больших  $\Delta E$  (порядка 1 эВ) падение квантового выхода будет заметно при умеренных температурах.

Рассмотрение кинетики остоных дырок на основе полуфеноменологического кинетического уравнения в поляризованном приближении позволяет частично учесть многочастичные взаимодействия в кросслюминесценции. В качестве примера применения такого подхода рассмотрена задача о температурном тушении кросслюминесценции.

### 27.5 Температурное ускорение кросслюминесценции

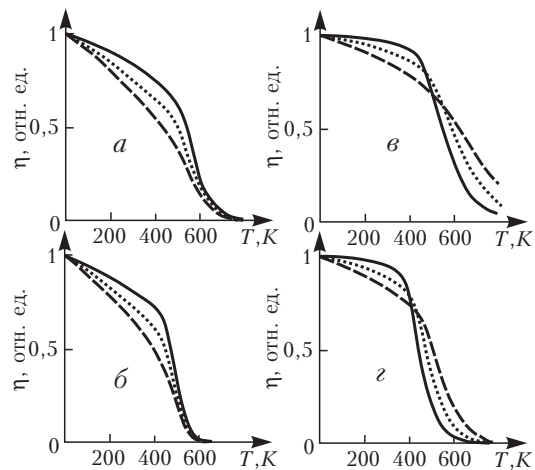


Рис. 84. Температурные зависимости квантового выхода кросслюминесценции (нормирован к выходу при  $T = 0$ ) для следующих параметров:  $W_A^0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ;  $\sigma = 0,75$  (а, б), 2 (в, г);  $\Delta E = 1$  эВ (а, б), 0,5 эВ (в, г);  $W_r = 10^9 \text{ с}^{-1}$  (а, в),  $10^8 \text{ с}^{-1}$  (б, г);  $S_{ph} = 10^{11}$  эВ/с (сплошные кривые),  $10^{10}$  эВ/с (пунктирные кривые),  $10^9$  эВ/с (штрих-пунктирные кривые).

Полезно отметить еще одну проблему в тушении КЛ: температурную зависимость времени затухания. Уменьшение этого времени исследовалось в {Kubota-88a, Kubota-90}. Анализ двух перечисленных выше факторов, влияющих на квантовый выход, приводит к заключению, что только первый фактор может уменьшить это время. Более точный результат может быть получен из теоремы, которая может быть доказана путем применения преобразования Лапласа к кинетическому уравнению: если кинетика описывается уравнением, линейным по  $f(t, E, \dots)$ , а излучательный член имеет вид  $-W_r f$ , то среднее время затухания люминесценции равно

$$\langle \tau_r \rangle = -\partial \ln[\eta(W_r)/W_r] / \partial W_r,$$

где  $\eta(W_r)$  — квантовый выход стационарной люминесценции, записанный как функция параметра  $W_r$ . Тем самым ускорение кинетики люминесценции описывается формулой, знаменатель которой совпадает с знаменателем формулы (27.9), а числитель равен  $W_r^{-1}$  и не зависит от температуры. Разница в числителях для квантового выхода и для времени затухания указывает на то, что квантовый выход падает с ростом температуры быстрее, чем время затухания. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, приведенными в {Kubota-88a}.

Ряд авторов, исследовавших КЛ CsBr {Makhov-87, Valbis-87, Elango-90, Kubota-88a, Kubota-90} приписывают температурное тушение люминесценции сужению запрещенной зоны  $E_g(T)$  с ростом температуры. Этот эффект определяется различными способами, в частности, исследованиями температурного сдвига экситонного пика. Такой сдвиг  $E_g$  и урбаховский хвост в  $\epsilon_2$  имеют одну и ту же природу (многочастичные взаимодействия). В то же время зависимость  $E_g(T)$  описывает поведение коэффициента поглощения вблизи экситонного пика (где коэффициент поглощения порядка  $10^5 \div 10^6 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как правило Урбаха описывает хвост (где коэффициент поглощения значительно меньше,  $10^2 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$ ). Предыдущее рассмотрение показывает, что тушение определяется хвостами вероятностей Оже-процессов, а не значениями этих вероятностей в максимуме. Другим аргументом в пользу предлагаемого объяснения является то, что сдвиг урбаховского хвоста с температурой значительно больше, чем сдвиг запрещенной зоны. Более того, сдвиг запрещенной зоны уже включен в правило Урбаха (27.6) из-за отличия между  $E_0$  и  $E_g$  (не зависящее от температуры значение  $E_0$  больше, чем  $E_g(T)$ , а правило Урбаха справедливо только для области  $\hbar\omega < E_{ex}(T) < E_g(T)$ ).

Аналитически может быть решен только упрощенный случай постоянных плотностей состояний. Моделирование спектров возбуждения по методу Монте-Карло {Elango-90} показывает важность учета

детальной структуры (например, спин-орбитальное расщепление) верхней остоной зоны.

### 27.6 Роль примесей в эффекте кросслюминесценции

Выше мы уже упоминали, что кросслюминесценция сильно тушится, если спектр свечения перекрывается со спектром фундаментального поглощения. Если КЛ разрешена, ее спектр попадает в область прозрачности. Но в этой области могут иметься полосы примесного поглощения. Здесь мы обсудим роль примесей и дефектов в возрастании вероятности Оже-процессов и тем самым в тушении КЛ.

Перечислим пять различных путей заполнения остоной дырки, достигшей потолка остоной зоны:

- i) излучательный переход, приводящий к испусканию фотона кросслюминесценции;
- ii) многофононный безызлучательный переход, вероятность которого пропорциональна  $\exp(-E_{\min}/\hbar\Omega)$ ; этот путь проходит, возможно, через образование остоного полярона;
- iii) безызлучательный Оже-процесс, сопровождающийся ионизацией или возбуждением примеси в кристалле;
- iv) захват остоной дырки на глубоком примесном уровне (ионизация остоного электрона примесного атома);
- v) излучательный переход с переходом на место остоной дырки электрона с примеси.

Вторая из перечисленных возможностей приводит к тому, что красная граница спектра кросслюминесценции  $E_{\min}$  должна быть достаточно большой, в противном случае многофононные процессы потушат кросслюминесценцию. Возможность реализации трех последних случаев (iii–v) определяется природой примеси. Процесс типа (iii) реализуется, если примесь имеет заполненный уровень между валентной зоной и зоной проводимости и энергия его ионизации меньше  $E_{\max}$ . Четвертая возможность существенна в случае, если остоный уровень примеси расположен вблизи потолка остоной зоны. Для случая ионных кристаллов это может осуществляться для катионоподобных примесей, поскольку остоная зона имеет преимущественно катионный характер. Последняя (v) возможность реализуется в двух случаях:

- v-a) примесный уровень расположен вблизи дна валентной зоны;
- v-b) примесный уровень расположен вблизи потолка валентной зоны, однако энергия его возбуждения больше  $E_{\max}$ .

Эти случаи могут соответствовать анионоподобным примесям. Рассмотрим более подробно последние три канала заполнения остоной дырки.

Если примесь имеет заполненный уровень внутри запрещенной зоны и энергия его возбуждения меньше  $E_{\max}$ , описание

конкуренции между процессами (i) и (iii) аналогично описанию переноса энергии в люминесцирующих кристаллах в теории Ферстера-Декстера (см. §20). Эта теория описывает перенос энергии от возбужденного центра (донора по терминологии теории Ферстера-Декстера) к люминесцирующему центру (акцептору). Вероятность переноса такого рода оказывается пропорциональной  $W_A = \tau_r^{-1} (R_0/R)^6$  в случае диполь-дипольного взаимодействия, где  $\tau_r$  — излучательное время жизни донора,  $R$  — расстояние между донором и акцептором, а  $R_0$  — характерное расстояние, на котором вероятность излучательного распада равна вероятности диполь-дипольного переноса.  $R_0$  пропорционально интегралу перекрытия спектра поглощения акцептора и спектра люминесценции донора. Это расстояние может достигать нескольких нанометров.

Случай кросслюминесценции отличается от обычного переноса Ферстера-Декстера природой доноров. Здесь донорами являются остовные дырки, излучательный распад приводит к испусканию фотона кросслюминесценции с заполнением остовой дырки электроном из валентной зоны. Все положения остовных дырок эквивалентны, поэтому они могут передвигаться по кристаллу. Движение таких дырок имеет в основном диффузионный характер с коэффициентом диффузии  $D$ . Полное время жизни остовой дырки меньше излучательного времени  $\tau_r$  из-за возможности Оже-рекомбинации в присутствии примеси (акцептора), поэтому расстояние, на которое дырка может передвинуться от места своего рождения, меньше  $L = \sqrt{D\tau_r}$ . Если это расстояние меньше, чем  $R_0$ , дырки можно рассматривать как неподвижные частицы, и в этом случае существенных отличий от теории Ферстера-Декстера не будет и можно воспользоваться некоторыми результатами этой теории, приведенными в §20.

После короткого импульса возбуждающего излучения положения остовных дырок не коррелированы с положениями примесей. В этом случае теория Ферстера-Декстера дает временную зависимость концентрации дырок  $n_h(t)$  в виде (20.25):

$$n_h(t) = n_h(0) \exp[-t/\tau - n_i R_0^3 q \sqrt{t/\tau}], \quad (27.10)$$

где  $n_i$  — концентрация примесей, а  $q$  — численный множитель, в изотопном случае равный 7,4. Эта неэкспоненциальная зависимость от времени важна для малых времен.

Интегрируя (27.10) по времени в случае диполь-дипольного переноса, можно получить эффективность кросслюминесценции:

$$\eta = \eta_0 \{1 - z\pi^{1/2} \exp(z^2) [1 - \Phi(z)]/2\},$$

где  $z = n_i R_0^3 q$ ,  $\Phi$  — функция ошибок, а  $\eta_0$  — эффективность кросслюминесценции в отсутствие примесей. Для малых  $z$

$$\eta = \eta_0 (1 - 2\pi^2 n_i R_0^3 / 3), \quad n_i R_0^3 q \ll 1, \quad (27.11)$$

то есть каждый примесный центр имеет «мертвый» объем порядка  $2\pi^2 R_0^3 / 3$ . Эффективное расстояние взаимодействия  $R_0$  может быть довольно большим, поэтому большие значения  $z$  могут быть достигнуты уже при малых концентрациях  $n_i$ . Если  $n_i R_0^3 \gg 1$ , сферы взаимодействия перекрываются, и эффективность кросслюминесценции оказывается равной

$$\eta = 2\eta_0 / (n_i R_0^3 q)^2. \quad (27.12)$$

При этом довольно малые концентрации примесей могут практически полностью потушить кросслюминесценцию, если их спектр поглощения перекрывается со спектром кросслюминесценции. В этом случае эффективное время кросслюминесценции намного меньше излучательного времени (субнаносекундная люминесценция, см. Уравнение (27.10)).

Если характер взаимодействия меняется (например, с диполь-дипольного на диполь-квадрупольный), зависимость эффективности кросслюминесценции (27.11) для малых  $z$  не меняется (за исключением изменения объема взаимодействия). Для случая перекрывающихся объемов взаимодействия (умеренные концентрации) показатель степени в (27.12) изменяется (для диполь-квадрупольного переноса становится равной  $8/3$ ).

Если коэффициент диффузии остовных дырок  $D$  достаточно высок, необходимо рассматривать кинетику в приближении диффузионно-контролируемых реакций (см. §25). Поскольку вероятность ионизации примеси является довольно резкой функцией расстояния, может быть применено приближение «черной сферы» радиуса  $R_0$ . Это приближение означает, что перенос не происходит на расстояниях  $R > R_0$ , а для  $R < R_0$  вероятность переноса равна 1. В этом случае скорость переноса равна вероятности, с которой остовная дырка попадает в сферу радиуса  $R_0$  вокруг примеси, то есть  $4\pi D R_0$  на один примесный центр {Antonov}. Объем взаимодействия модифицируется, и эффективность кросслюминесценции равна:

$$\eta = \eta_0 (1 - 4\pi D \tau R_0 n_i) = \eta_0 (1 - 4\pi L^2 R_0 n_i) \quad \text{для} \quad 4\pi L^2 R_0 n_i \ll 1.$$

Тем самым диффузия остовных дырок может сдвинуть порог тушения в сторону еще меньших концентраций  $n_i = 1/(4\pi L^2 R_0)$  (по сравнению с  $n_i = 1/(2\pi^2 R_0^3/3)$  для случая без диффузии).

Аналогичное тушение люминесценции происходит, если в кристалле после облучения сохраняется некоторая концентрация электронов и дырок. Эти свободные частицы могут быть причиной

наведенного поглощения, пропорционального интенсивности возбуждающего излучения. Возбуждающее излучение может приводить также к созданию короткоживущих дефектов. Оба эти случая аналогичны рассмотренным выше Оже-процессам с участием дефектов и могут приводить к довольно эффективному тушению. Поскольку спектр наведенного поглощения достаточно широк и перекрывается со спектром кросслюминесценции, значение эффективного радиуса взаимодействия  $R_0$  может быть достаточно большим. В то же время кинетики будут определяться не только диполь-дипольным переносом, но и собственной кинетикой быстрых дефектов.

В треке альфа-частиц концентрация свободных электронов и быстрых дефектов может быть очень большой. Это может объяснить практически полное отсутствие кросслюминесценции при возбуждении альфа-частицами и тяжелыми ионами (см. §30).

Случай (iv) из приведенной выше классификации реализуется, если примеси образуют уровни над потолком остоной зоны. Имеются две возможности создания дырок на этих уровнях: прямая ионизация возбуждающим излучением (вероятность пропорциональна концентрации центров) и захват дырок из остоной зоны в процессе термализации. Первая возможность имеет относительно малую вероятность, поскольку ее вероятность пропорциональна концентрации примеси без каких-либо дополнительных больших множителей, в то время как вероятность захвата пропорциональна объему сферы захвата, которая может быть большой. Захват играет существенную роль в кинетике остоных дырок. Этот захват проявляется в сдвиге спектра кросслюминесценции как целого в сторону меньших энергий, поскольку при этом рекомбинация происходит не с дырками на потолке остоной зоны основного кристалла, а с дырками на примесных уровнях, находящихся над остоной зоной.

Процесс захвата на примесные остоные уровни является диффузионно-контролируемым, поэтому, согласно сказанному выше, вероятность захвата за время жизни остоной дырки  $\tau$  равна  $4\pi L^2 R_t n_i$ , где  $R_t$  — радиус захвата. Для незаряженных примесей  $R_t$  порядка межатомного расстояния  $a$ . Для отрицательно заряженных примесей  $R_t$  порядка радиуса Онсагера  $Ze^2/\epsilon_\infty k_B T$  — радиуса взаимодействия, при котором кинетическая энергия частицы равна потенциальной ( $Ze$  — эффективный заряд примеси,  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость). Для таких примесей  $R_t$  может быть значительным. В связи с этим объем эффективного взаимодействия с примесью может быть довольно большим и даже для малых концентраций  $n_i \sim 1/(4\pi L^2 R_t)$  каждая остоная дырка будет захвачена примесью. Данный эффект существенно зависит от коэффициента диффузии  $D$ , поэтому информация о диффузии остоных дырок может быть

получена из исследования кросслюминесценции серии образцов с изменяющейся концентрацией примесей данного типа.

В работе Hashimoto показано, что малые концентрации примеси (например, Cs в KCl и RbCl) приводят к появлению спектра кросслюминесценции, практически подобному чистому CsCl.

Последний (v) из перечисленных выше случаев приводит лишь к появлению дополнительных полос в кросслюминесценции со стороны низких энергий (в случае, когда примесный уровень рядом с дном валентной зоны) или высоких энергий (примесный уровень над потолком валентной зоны). Но в этих случаях нет дополнительного увеличения области взаимодействия. Вероятность процесса, при котором примесный электрон заполняет основную дырку, определяется только перекрытием волновых функций и тем самым радиус взаимодействия порядка межатомного расстояния. Поэтому для малых концентраций существенных изменений спектра кросслюминесценции не происходит. Роль примеси сводится к модификации плотности состояний в валентной зоне.

Ряд результатов для твердых растворов  $\text{CsCl}_{1-x}\text{Br}_x$  были представлены Jansons. Для малых концентраций Br обнаруживается дополнительная полоса около 6 эВ. Эта полоса связана с уровнем  $4p\text{Br}^-$ , расположенный над валентной зоной CsCl. Изменения спектра пропорциональны концентрации  $x$  в широком диапазоне  $x$ .

Сделанные выше замечания показывают различие во влиянии примесей на процесс кросслюминесценции (см. рис. 85). Необходимо подчеркнуть, что обсуждение касалось только кросслюминесценции. Поэтому термин «тушение» относился к уменьшению интенсивности именно этого типа люминесценции. В то же время примеси, перехватывающие возбуждение, могут по-своему люминесцировать. При этом общий квантовый выход может и не меняться. Тушение влияет на характерные для кросслюминесценции черты — широкий спектр и наносекундное время люминесценции.

Рис. 85. Роль примесей в кросслюминесценции.

## §28 Неравновесное поглощение и горячая люминесценция

Кросслюминесценция, которая обсуждалась в предыдущем параграфе, является примером излучательного перехода без рекомбинации, то есть между двумя дырочными или двумя электронными состояниями. Переходы такого рода могут быть связаны как с люминесценцией, так и с поглощением. Рассмотрим вначале горячую люминесценцию, связанную с переходами электрона между различными ветвями зоны проводимости. Такие переходы происходят на фоне релаксации с испусканием фононов или с созданием вторичных электронно-дырочных пар. Единственным исключением является кросслюминесценция, для которой радиационные переходы являются единственным механизмом релаксации основной дырки. Поэтому люминесценция, связанная с переходами электрона (дырки) между различными ветвями зоны проводимости (валентной зоны) должна иметь в общем случае низкий квантовый выход и может наблюдаться только в случае интенсивного возбуждения (например, электронным пучком).

Поскольку вероятность разрешенного электрон-электронного рассеяния много больше, чем вероятность испускания фононов, излучательные процессы имеют пренебрежимо малую вероятность в области, где по энергии разрешены электрон-электронные сильно неупругие процессы (на этот факт уже обращалось внимание в разделе 7.2). Такое утверждение справедливо, если энергии переходов не относятся к рентгеновскому диапазону. В связи с этим мы будем обсуждать излучательные переходы только на фоне испускания фононов, то есть в области, в которой неупругое электрон-электронное рассеяние запрещено (то есть энергия электрона  $E$  предполагается ниже энергетического порога  $E_e^{th}$ , определенного в §26).

Уравнение для функции распределения электронов по энергии  $f_e(E)$  может быть записано в форме (27.5), в которой опущены Оже-процессы:

$$\frac{\partial f_e(E)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} S_e^E(E) f_e(E) - W_r(E) f_e(E) +$$



$$+ \frac{1}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^3 n(\omega) M_{\mathbf{0}}^{ee}(E + \hbar\omega, E) g_e(E) f_e(E + \hbar\omega) + \\ + iG(E, \hbar\omega_{ex}),$$

где вероятность радиационного перехода  $W_r$  равна

$$W_r(E) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^3 n(\omega) M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega)$$

(аналогично (27.2)).

Вероятность испускания фотона порядка  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ , а испускания фотона — порядка  $10^9 \text{ с}^{-1}$ . Поэтому распределение  $f_e(E)$  может быть определено из более простого уравнения

$$\frac{\partial f_e(E)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} S_e^E(E) f_e(E) + iG(E, \hbar\omega_{ex}). \quad (28.1)$$

Решение уравнения (28.1) может быть получено, например, с использованием преобразования Лапласа:

$$f_e(E, t) = \frac{1}{S_e^E(E)} \int_E^\infty dE' i \left( t - \int_E^{E'} \frac{dE''}{S_e^E(E'')} \right) G(E', \hbar\omega_{ex}) \quad (28.2)$$

(мы предполагаем, что только интенсивность  $i(t)$  возбуждающего света может зависеть от времени, а его спектр не изменяется). Для стационарного случая и для моноэнергетического возбуждения электронов ( $G(E, \hbar\omega_{ex}) = \delta(E - E_0)$ ) решение уравнения (28.1) имеет особенно простой вид:

$$f_e(E) = i/S_e^E(E) \text{ при } E < E_0 \text{ и } f_e(E) = 0 \text{ при } E > E_0. \quad (28.3)$$

Решение (28.3) имеет ясный физический смысл — время пребывания электрона в состоянии с энергией  $E$  обратно пропорционально скорости релаксации по энергии.

Спектр свечения, протекающего на фоне фононной релаксации, может быть записан аналогично (27.3):

$$I(\omega, t) = \frac{\omega^3 n(\omega)}{\pi^2 c^3} \int dE M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega) f_e(E, t).$$

В соответствии с (28.3) интенсивность горячей люминесценции в стационарном случае равна

$$I(\omega, t) = i \frac{\omega^3 n(\omega)}{\pi^2 c^3} \int dE M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega) / S_e^E(E).$$

Аналогичное выражение было получено Вайсбурдом (1982).

В разделе 18.4 среднее значение квадрата матричного элемента  $M_{\mathbf{k}}^{ee}$  оценивалось (см. (18.17)) для параболического закона дисперсии электронов. Легко видеть, что для  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$   $M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E') = 0$ , если  $E \neq E'$ . Это справедливо для всех зон, состоящих из одной ветви. Прямые переходы с  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  могут происходить только в том случае, когда в зоне проводимости имеются несколько ветвей, и энергия таких переходов равна разности энергий между этими ветвями:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E') g_e(E) g_e(E') &= \\ &= \frac{1}{3(2\pi)^3} \sum_{fi} \int d^3k |\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k})|^2 \delta(E - E_i(\mathbf{k})) \delta(E' - E_f(\mathbf{k})), \quad (28.5) \end{aligned}$$

где матричный элемент дипольного момента  $\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k})$  определен в разделе 5.1 с использованием функций Блоха.

Из уравнения (28.4) следует, что люминесценция возникает в основном из таких состояний, в которых низка скорость фоновой релаксации  $S_e^E(E)$ . В первую очередь к таким состояниям относятся минимумы ветвей, для которых перенос электрона на другие ветви может происходить только при поглощении или испускании фононов с большими импульсами. Наиболее предпочтительным случаем для наблюдения такой горячей люминесценции является наличие зазоров (или глубоких провалов) в плотности состояний, над которыми скорость релаксации при взаимодействии с фононами оказывается минимальной. В случае, если ширина щели  $\Delta E \sim 2 \div 5 \hbar \Omega_{\max}$  ( $\Omega_{\max}$  — максимальная частота фононов), только многофононные процессы являются существенными для релаксации, и поэтому для состояний над щелью  $S_e^E(E)$  имеет очень низкие значения. В таком случае горячая люминесценция происходит в основном из таких состояний. При дальнейшем увеличении ширины щели мы переходим опять к случаю кросслюминесценции (§27), для которого в кинетическом уравнении уже нельзя пренебрегать излучательными процессами, а для описания релаксации на фононах необходимо использовать дрейфовое приближение (18.15).

Такая люминесценция имеет очень короткое время. Если предполагать импульсное возбуждение,  $i(t) \sim \delta(t)$ , люминесценция оказывается сдвинутой по времени по отношению к возбуждению (см. (28.2)) на время

$$\Delta t \approx \int_E^{E_0} dE' / S_e^E(E'),$$

которое порядка  $10^{-12}$  с. Ширина распределения по времени испускания таких квантов того же порядка или меньше, как это обсуждалось для случая испускания  $LO$ -фононов в разделе 18.2 (порядка  $\sqrt{D_{LO}^t}$ ). Поэтому горячая люминесценция является крайне быстрой. Квантовый выход этой люминесценции также крайне мал, и она может наблюдаться только при интенсивном возбуждении (см., например, Дейч, 1990).

Те же матричные элементы определяют горячее поглощение, то есть поглощение на свободных электронах в зоне проводимости (или на свободных дырках в валентной зоне), которые были созданы в этих зонах во время предшествующего облучения кристалла. В соответствии с (5.1) и (28.5) добавка к диэлектрической проницаемости за счет свободных электронов равна

$$\Delta \epsilon_2^e(\omega, t) = 4\pi^2 \int dE M_0^{ee}(E, E + \hbar\omega) g_e(E + \hbar\omega) f_e(E, t),$$

и аналогичное выражение может быть записано для свободных дырок. В этом поглощении основную роль играют термализованные электроны (дырки). Таким образом, время существования такого поглощения равно времени жизни термализованных состояний. Поскольку добавка к диэлектрической проницаемости мала, такое наведенное поглощение может наблюдаться только в области прозрачности кристалла в специальной геометрии эксперимента под интенсивным возбуждением (Алукер и др., 1987). Очевидно, что спектр горячей люминесценции отличается от спектра неравновесного поглощения. Тем не менее, некоторые сингулярности обоих спектров могут совпадать, поскольку они определяются одним и тем же матричным элементом внутризонного перехода  $M_0^{ee}$ .

Для низких энергий фотонов в поглощении возникает дополнительная бесструктурная добавка. Эта добавка является поглощением Друде, возникающим благодаря рассеянию свободных электронов на фононах, примесях и т.д. (в связи с чем волновой вектор перестает быть хорошим квантовым числом). Такой тип поглощения связан с поглощением в металлах и полупроводниках (см., например, Бонч-Бруевич, Калашников, 1977), а его интенсивность падает с ростом энергии возбуждающего фотона как  $\omega^{-2}$ . Такие переходы могут происходить в зонах, состоящих из одной ветви, и никак не связаны с переходами между ветвями.

Кроме того, наблюдается поглощение света электронами и дырками, захваченными на ловушки, метастабильными дефектами (например, F-центрами) и т.д. Поскольку время жизни таких возбужденных состояний много больше времени жизни для свободных электронов, электроны уже находятся в состоянии термического

равновесия (Больцмановское распределение по энергии). Тем самым поглощение на такого рода возбужденных состояниях ничем не отличается от случая стабильных дефектов и поэтому здесь не будет рассматриваться.

## § 29 Фотоэмиссия электронов из твердых тел

Важная информация о спектре энергии в твердых телах могут быть получены из исследования фотоэлектронной эмиссии. Подробное описание фотоэмиссии имеется в большом числе книг (см., например, Siegban, 1967, Rabalais, 1977, Fiermans, 1978 и др.). Здесь мы рассмотрим только основные свойства этого интересного явления.

### 29.1 Трехступенчатая модель фотоэмиссии

Рассмотрим более подробно процесс фотоэлектронной эмиссии. Для начала опишем трехступенчатый процесс эмиссии электронов — модель, которая в силу своей простоты довольно широко используется. При этом, как и в случае возбуждения люминесценции, в качестве отдельного этапа выделяется поглощение света веществом с рождением высокоэнергетического электрона. Вторым шагом является выход электрона на поверхность. Только часть электронов может достичь поверхности. Электроны могут погибнуть в объеме, не достигнув поверхности, потеряв свою энергию в актах рассеяния. На поверхность кристалла выходят электроны двух групп. Электроны из первой группы не испытывают никаких процессов рассеяния, в то время как электроны второй группы достигают поверхности после нескольких актов рассеяния на фононах, электронах, плазмонах и т.д. Этот этап во многом определяет общую эффективность фотоэмиссии. Наконец, последний этап — преодоление потенциального барьера между твердым телом и вакуумом и вылет электрона в вакуум, где его можно зарегистрировать. Вылетающие электроны имеют различную энергию и направление, поэтому, анализируя энергию и угол вылета электрона из твердого тела, можно получить ценную информацию о начальном этапе возбуждения и первых стадиях релаксации в твердом теле. Рассмотрим коротко каждый из этих этапов.

Поток фотонов возбуждающего света на расстоянии  $x$  от поверхности равен  $Ie^{-\alpha(\hbar\omega)x}$  (предполагается, что свет падает перпендикулярно поверхности), где  $I$  — поток фотонов на образец. Вероятность  $P(E, \mathbf{k}, \hbar\omega)$  создания первичного электрона с энергией  $E$  и импульсом  $\hbar\mathbf{k}$  после поглощения фотона с энергией  $\hbar\omega$  может быть получена из соотношений (1.17) и (5.1), в которых для этого должно быть опущено суммирование по волновому вектору:

$$P(E, \mathbf{k}, \hbar\omega) = \frac{\omega}{2\pi n(\omega)} \sum_{\vec{f}_i} |\mathbf{e} \mathbf{d}_{\vec{f}_i}(\mathbf{k})|^2 [1 - f(E)] f(E - \hbar\omega) \times \\ \times \delta(\hbar\omega - E_f(\mathbf{k}) + E_i(\mathbf{k})) \delta(E - E_f(\mathbf{k})) .$$

После поглощения фотона образуются электроны с набором импульсов  $\hbar\mathbf{k}$  и энергиями  $E_f(\mathbf{k})$ , соответствующих этим импульсам.

Вероятность того, что электрон на своем пути до поверхности не будет рассеян, зависит от энергии электрона и от импульса и равна  $\exp(-x/l_x(E, \mathbf{k}))$ , где  $l_x(E, \mathbf{k}) = \tau(E) |\partial E(\mathbf{k})/\partial k_x|$  определяется временем жизни  $\tau(E)$  относительно рассеяния любого типа и групповой скоростью электрона в направлении к границе. Для изотропной системы  $l_x(E, \mathbf{k}) = l(E) k_x/k = l(E) \cos \theta$ , где  $l(E)$  — средняя длина пробега электрона, а  $\theta$  — угол между направлением движения электрона и нормалью к поверхности. Тогда число электронов, пришедших из точки  $x$  на поверхность без рассеяния, составит

$$I P(E, \mathbf{k}, \hbar\omega) \exp[-\alpha(\hbar\omega)x - x/l_x(E, \mathbf{k})] . \quad (29.1)$$

На третьей стадии происходит переход через поверхностный барьер. Этот барьер часто представляется скачком потенциала, равным работе выхода  $\Phi$  из закона фотоэмиссии Эйнштейна ( $\Phi$  равно энергии электронного сродства к кристаллу). Если поверхность кристалла идеальна, то при переходе поверхности сохраняется параллельная поверхности компонента импульса  $\mathbf{k}_{\parallel}$  (или, в крайнем случае, меняется на целое число обратных векторов поверхностной решетки). Поэтому энергию на преодоление потенциального барьера можно черпать лишь из направленного к поверхности движения электрона. Энергия электрона за барьером (в вакууме) равна

$$E' = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e} ,$$

где  $k'_{\perp}$  — направленный вдоль нормали к поверхности импульс в вакууме. Из закона сохранения энергии следует

$$E' + \Phi = E_e(\mathbf{k}) . \quad (29.2)$$

Это уравнение определяет  $k'_{\perp}$  и тем самым угол испускания  $\theta'$  как функцию импульса  $\mathbf{k}$  внутри образца. Естественно, что решить уравнение возможно не при всех начальных импульсах  $\mathbf{k}$ . Если энергия электрона  $E_e(\mathbf{k})$  достаточно высока, для закона дисперсии электрона в кристалле применимо приближение почти свободных электронов с эффективной массой, равной массе свободного электрона. Уравнение (29.2) тем самым определяет конус волновых векторов  $\mathbf{k}$ , внутри которого возможен выход за потенциальный барьер. Угол раскрытия

конуса вылета  $\theta_{\max}$  увеличивается с ростом энергии электрона в зоне проводимости  $E_e(\mathbf{k})$ :

$$\cos^2 \theta_{\max} = \Phi / E_e .$$

Интегрирование по всем направлениям движения электронов в образце дает полную вероятность прохождения через барьер

$$T(E_e) = [1 - \sqrt{\Phi / E_e}] / 2 , \quad (29.3)$$

которая равна нулю при энергии отсечки  $E_e = \Phi$  и возрастает до половины для больших энергий (оставшаяся половина улетает в направлении от поверхности). В общем случае эта вероятность зависит не только от энергии  $E_e$ , но также и от волнового вектора  $\mathbf{k}$ .

Собирая все множители и интегрируя (29.1) по  $x$ , можно получить квантовый выход фотоэмиссии

$$\eta(E', \mathbf{k}') = T(E, \mathbf{k}) \frac{l_x(E)}{1 + \alpha(E)l_x(E)} P(E, \mathbf{k}, \hbar\omega) , \quad (29.4)$$

в которой коэффициенты описывают третий, второй и первый этапы, соответственно. Энергия электрона вне кристалла  $E'$  связана с энергией электрона в кристалле  $E$  соотношением (29.4), а направление  $\theta'$  в изотропном случае определяется через направление движения и энергию электрона внутри кристалла соотношением

$$\cos^2 \theta' = \frac{E \cos^2 \theta - \Phi}{E - \Phi} .$$

Таким образом, энергия и направление движения электрона в вакууме однозначным образом связаны с энергией и направлением движения электрона в кристалле. Эта связь дает принципиальную возможность непосредственно измерять законы дисперсии электрона в кристалле. Это привело к развитию целого направления фотоэлектронной спектроскопии — фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.

Измерение угловой зависимости вылетающих электронов является достаточно сложной задачей. Тем самым большая часть экспериментов проводится без такого анализа, и вместо этого анализатором собираются все электроны с определенной энергией. Вероятность создания электронов с произвольным волновым вектором и определенной энергией может быть записана в виде

$$P(E, \hbar\omega) \sim \int d^3k \delta(E - E_f(\mathbf{k})) \delta(\hbar\omega - E + E_i(\mathbf{k})) \sim \\ \sim M_{\mathbf{0}}^{eh}(E, \hbar\omega - E) . \quad (29.5)$$

Здесь матричный элемент дипольного момента предполагается постоянным.

Квантовый выход (29.4) зависит от двух переменных:  $E$  и  $\hbar\omega$ . Наиболее информативные измерения должны проводиться с независимым сканированием по этим энергиям. К сожалению, такие эксперименты требуют большого времени. Поэтому разработано два более простых метода изучения фотоэлектронного спектра. Если фиксировать энергию  $E$  и менять энергию фотона, то такие спектры называются спектрами постоянного конечного состояния. Если же фиксировать постоянной разницу  $\hbar\omega - E$ , меняя с изменением энергии фотона и энергию наблюдаемых электронов, то такие спектры называются спектрами постоянного начального состояния, в чем легко убедиться из рассмотрения первой  $\delta$ -функции в (29.5).

Формулы для  $P(E, \hbar\omega)$  резко упрощаются в том случае аморфных твердых тел, когда при поглощении фотона не выполняется закон сохранения импульса. При этом импульсы начального и конечного состояний уже не совпадают, и необходимо суммировать как по  $\mathbf{k}_i$ , так и по  $\mathbf{k}_f$ :

$$P(E, \hbar\omega) \sim \int d^3k_f \delta(E - E_f(\mathbf{k}_f)) \int d^3k_i \delta(\hbar\omega - E + E_i(\mathbf{k}_i)) \sim \\ \sim g_f(E) g_i(E - \hbar\omega),$$

где  $g_\alpha$  — соответствующая плотность состояний в зонах. В таком случае спектроскопия постоянного конечного состояния даст информацию о плотности состояний заполненных зон, а спектроскопия постоянного начального состояния — плотность состояний свободных зон.

Два первых множителя в уравнении (29.4) также должны быть усреднены по углам в конусе вылета. Это приводит к замене первых двух множителей на

$$\frac{1}{2\alpha(\hbar\omega)} (1 - \sqrt{\Phi/E}) - \frac{1}{2\alpha^2 l} \ln \frac{1 + \alpha l}{1 + \alpha l \sqrt{\Phi/E}},$$

что равно  $T(E)/\alpha(\hbar\omega)$  в случае  $\alpha l \gg 1$  и  $l(E)(1 - \Phi/E)/4$  в противоположном случае  $\alpha l \ll 1$ . Здесь  $T(E)$  определяется формулой (29.3). Поскольку  $E$  в большинстве экспериментов много больше работы выхода  $\Phi$ , эти множители оказываются достаточно плавными.

Наконец, в ряде случаев не производится анализа даже энергии вылетевших электронов. Все электроны просто собираются коллектором. Интегрирование квантового выхода по  $E$  дает вероятность испускания электронов, взвешенную с множителем (29.3). Если все электроны имеют большую энергию,  $E \gg \Phi$ , интегрирование



$P(E, \hbar\omega)$  по  $E$  дает  $\alpha(\hbar\omega)$ . В таком случае квантовый выход пропорционален

$$\eta \sim \frac{\alpha(\hbar\omega)L}{1 + \alpha(\hbar\omega)L}. \quad (29.6)$$

Эта формула аналогична формуле для поверхностной люминесценции (см. раздел 24.1). Однако смысл  $L$  отличается от принятого для поверхностной люминесценции, где  $L = (D\tau)^{1/2}$  описывало полную длину диффузии элементарных возбуждений с коэффициентом диффузии  $D$  за все время жизни  $\tau$ . Здесь же  $L$  означает среднюю длину свободного пробега горячего электрона, если интервал энергии собираемых электронов не очень большой. Если этот интервал распространяется на все энергии, то  $L$  является длиной диффузии за время остывания электрона до энергий ниже работы выхода  $\Phi$ . В таком случае уравнение (29.6) является приближенным.

Если анализатор собирает преимущественно низкоэнергетические электроны, то множитель (29.3) вносит существенные изменения в энергетический спектр электронов при их прохождении через поверхность кристалла. Поскольку этот множитель равен нулю для  $E < \Phi$ , этот тип фотоэмиссии является хорошим индикатором наличия относительно горячих электронов в стационарном распределении электронов. Это может быть важно, например, при исследовании эффекта размножения электронных возбуждений. Выше первого порога неупругого электрон-электронного рассеяния в зоне проводимости появляются низкоэнергетические электроны (см., например, рис. 74б). Такие электроны имеют энергию меньше  $\Phi$  и тем самым не могут принимать участие в фотоэмиссии. Поэтому в спектре интегральной фотоэмиссии наблюдается провал. Однако при этом наблюдается рост числа электронных возбуждений, что приводит к росту квантового выхода люминесценции. Сочетание быстро падающего с ростом энергии фотонов выхода фотоэмиссии с одновременным быстрым возрастанием люминесценции позволяет довольно определенно устанавливать границу размножения электронных возбуждений. Такую ситуацию можно проиллюстрировать на примере MgO Васильев и др. 1985а (см. рис. 86). Таким способом граница эффективного начала размножения электронно-дырочных пар в MgO была оценена равной 19,5 эВ. При дальнейшем росте энергии квантов возбуждающего света начинается подъем фотоэмиссии, поскольку продукты распада первичного возбуждения уже опять могут покидать кристалл (их энергия становится выше поверхностного барьера). На этом этапе в спектре вылетевших из кристалла электронов должны появляться медленные электроны. Тем самым фотоэмиссия дает ценную информацию для интерпретации эффектов рассеяния электронов в твердом теле.

### 29.2 Средняя длина свободного пробега высокоэнергетичных электронов

Эффекты рассеяния наиболее ярко проявляются в энергетическом спектре вылетающих электронов. Выше уже отмечалось, что эти спектры несут в себе информацию о плотности состояний свободных и заполненных зон. Неупругое рассеяние электронов также вносит вклад в формирование измеряемого спектра энергий. Лучшее всего это видно в случае возбуждения из узких остовных зон. В этом случае структура полностью определяется эффектами рассеяния.

Рассеяние на фононах приводит к уширению электронной линии в спектре энергий. Это рассеяние уширяет как начальные, так и конечные состояния. Поскольку остовные дырки достаточно хорошо локализованы, они сильно взаимодействуют с поляризационными фононами. Тем самым уширение имеет гауссову форму и с ростом температуры растет как  $T^{1/2}$ .

Процесс Оже приводит к лорентцеву уширению линии испускания из-за конечного времени жизни остовного состояния. Это уширение относительно мало (порядка или меньше 1 эВ) и важно для не очень тяжелых атомов. Ширина глубоких остовных состояний тяжелых атомов определяется излучательными процессами. Процессы Оже приводят не только к уширению формы линии, но и к появлению Оже-электронов. Их энергия во многих случаях значительно отличается от энергии первичных электронов. Исследование Оже-электронов привело к развитию целого направления в электронной спектроскопии — Оже-спектроскопии. Этим методикой обычно исследуются глубокие остовные уровни и переходы электронов на них из валентной зоны.

Четкое различие между фотоэлектронной спектроскопией и Оже-спектроскопией можно провести лишь в рентгеновской

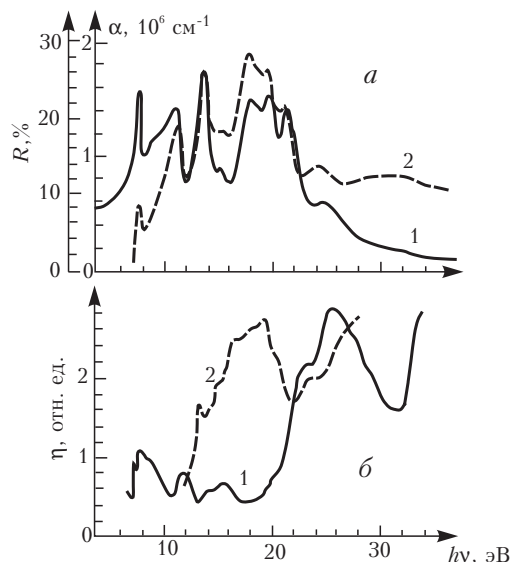


Рис. 86. Спектры отражения (а, 1), поглощения (а, 2), возбуждения люминесценции (б, 1) и фотоэмиссии (б, 2) монокристалла MgO-Al [??].

фотоэлектронной спектроскопии (РЭС) (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). В области ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) энергия Оже-электронов попадает в область, которую могут занимать как первичные электроны, так и электроны, претерпевшие рассеяние. Тем самым в области УФЭС Оже-электроны не так просто отделить от вторичных электронов. Основным отличием является слабая зависимость спектра Оже-электронов от энергии возбуждающего фотона.

Неупругое электрон-электронное рассеяние горячих электронов на электронах валентной зоны приводит к появлению у основной линии «хвоста» вторичных электронов с меньшей энергией и дополнительного фона совсем низкоэнергетических электронов (процессы неупругого электрон-электронного рассеяния были описаны в §26). В диэлектриках этот хвост отделен от основной линии на энергию порядка ширины запрещенной зоны. В металлах процесс неупругого электрон-электронного рассеяния не имеет порога, и хвост начинается непосредственно от основной линии. Для модели свободных электронов этот хвост со стороны низких энергий характеризуется степенной зависимостью от энергии.

Вычислим среднюю длину свободного пробега электронов с относительно высокой энергией. Кинетическое уравнение для таких электронов может быть записано аналогично тому, как это делалось при обсуждении релаксации на фононах (§18). Если термическая энергия меньше, чем типичная энергия потерь, время жизни можно оценить из уравнения (18.14):

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d\omega \int d^3k \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})} \right) M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega),$$

где средний квадрат матричного элемента может быть выписан для параболического закона дисперсии свободных электронов в виде (18.17). Средняя длина свободного пробега определяется из соотношения

$$l(E) = v\tau(E) = (2E/m)^{1/2} \tau(E),$$

где  $v$  — скорость электрона. Тем самым длина свободного пробега равна

$$\frac{1}{l(E)} = \frac{e^2 m}{\pi \hbar E} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty \frac{dk}{k} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, k)} \right) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \theta \left( \hbar\omega + \hbar k \sqrt{\frac{2E}{m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right) - \theta \left( \hbar\omega - \hbar k \sqrt{\frac{2E}{m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right) \right] = \\
& = \frac{e^2 m}{\pi \hbar E} \int_0^\infty d\omega \int_{\hbar^{-1} \sqrt{2m}(\sqrt{E} - \sqrt{E - \hbar\omega})}^{\hbar^{-1} \sqrt{2m}(\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\omega})} dk \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, k)} \right). \quad (29.7)
\end{aligned}$$

Если пренебречь пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, интеграл по  $k$  может быть вычислен:

$$\frac{1}{l(E)} = \frac{e^2 m}{\pi \hbar E} \int_0^{E/\hbar} d\omega \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega)} \right) \ln \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\omega}}{\sqrt{E} - \sqrt{E - \hbar\omega}}.$$

Верхний предел интегрирования по  $\omega$  равен  $E/\hbar$ , поскольку для больших частот интеграл по  $k$  равен нулю (у свободных электронов нет состояний с отрицательной энергией).

Потери энергии электрона на единицу длины пути  $-dE/dx$  могут быть вычислены таким же образом. Формула для скорости потерь энергии подобна (29.7) за исключением появления дополнительного множителя в подинтегральном выражении — энергии излучаемых продольных фотонов  $\hbar\omega$ :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{e^2 m}{\pi E} \int_0^{E/\hbar} \omega d\omega \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega)} \right) \ln \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\omega}}{\sqrt{E} - \sqrt{E - \hbar\omega}}. \quad (29.8)$$

Коэффициент перед интегралом может быть записан через боровский радиус ( $a_B = \hbar^2/me^2 \approx 0,05$  нм) как  $\hbar^2/\pi a_B E$ . Для больших энергий  $E$  логарифм можно вынести за знак интеграла, и для упрощения можно воспользоваться правилом сумм для функции потерь энергии (см. раздел 1.3):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2e^4 n(E)}{\pi E} \ln \frac{4E}{\hbar\omega} \approx \frac{\hbar^2 \omega_{pl}^2}{2a_B E} \ln \frac{4E}{\hbar\omega_{pl}}. \quad (29.9)$$

Здесь  $n(E)$  — концентрация электронов, которые могут быть возбуждены из валентной зоны и остовных зон электроном с энергией  $E$  (то есть концентрация таких электронов, энергия связи которых меньше  $E$ ),  $\omega_{pl}$  — плазменная частота, соответствующая этой концентрации, а  $\hbar\omega$  — средняя величина потерь энергии. Таким образом, энергетические потери увеличиваются каждый раз, когда энергия частицы превышает энергию края рентгеновского поглощения. Эта формула известна как формула Бете для потерь энергии быстрой частицей.

В диэлектриках функция потерь энергии  $\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon}(\omega))$  имеет явную структуру. Она отлична от нуля в области поглощения на  $LO$ -фононах (18.1):

$$\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon}(\omega)) = \pi\Omega_{LO} \delta(\omega - \Omega_{LO})/2\epsilon^*, \quad \omega \leq \Omega_{\max}, \quad (29.10)$$

и в области фундаментального поглощения  $\hbar\omega > E_g$ . В последней области функция потерь энергии возрастает (см., например, рис. \*) и достигает максимума вблизи плазменной частоты  $\omega_{pl}$ . Тем самым в качестве грубого приближения для описания интегральных потерь быстрой частицы ( $E \gg \hbar\omega_{pl}$ ), когда подробная структура потерь несущественна, можно использовать плазмонное приближение для функции потерь энергии:

$$\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon}(\omega)) = \pi\omega_{pl} \delta(\omega - \omega_{pl})/2, \quad E_g < \hbar\omega \leq E_c. \quad (29.11)$$

Подстановка уравнений (29.10) и (29.11) в (29.8) дает

$$\frac{1}{l(E)} = \frac{1}{a_B\epsilon^*} F(E/\hbar\Omega_{LO}) + \frac{1}{a_B} F(E/\hbar\omega_{pl}), \quad (29.12)$$

где

$$F(x) = \frac{1}{2x} \ln \frac{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}{\sqrt{x} - \sqrt{x-1}} \theta(x-1).$$

Функция  $F(x)$  равна нулю для  $x < 1$  и имеет асимптотическое поведение

$$F(x) \approx \sqrt{x-1} \quad \text{для } x > 1 \text{ и } x-1 \ll 1,$$

$$F(x) \approx (2x)^{-1} \ln(4x) \quad \text{для } x \gg 1.$$

Максимум  $F(x)$  равен 0,45 и достигается в точке  $x = 1,72$ . Эта кривая изображена на рис. 87.

Приближение (29.11) нарушается при энергиях  $E \sim \hbar\omega_{pl}$ . Поскольку функция потерь энергии имеет порог при  $\hbar\omega \approx E_g$ , порог  $l^{-1}(E)$  в соответствии с (29.7) должен быть меньше  $\hbar\omega_{pl}$  и приближается к  $E_g$ , но не достигает этой величины. Этот порог соответствует порогу

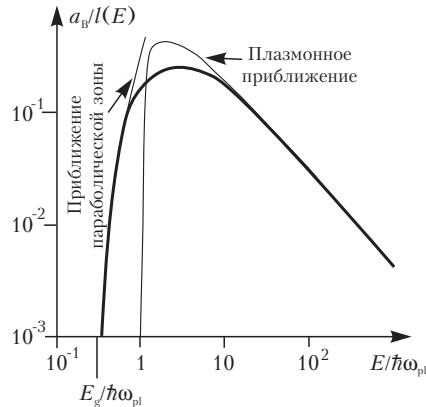


Рис. 87. Зависимость обратной длины свободного пробега электрона от энергии.

неупругого электрон-электронного рассеяния  $E_e^{th}$  и больше  $E_g$ . Причина такого различия состоит в том, что нельзя пренебречь дисперсией функции потерь энергии, и в области порога необходимо учитывать дисперсию, связанную с параболическими законами дисперсии электронов и дырок. Интегрирование вблизи порога дает

$$l^{-1}(E) \sim (E - E_e^{th})^2, \quad (29.13)$$

где энергия порога  $E_e^{th}$  равна  $E_g(2m_e + m_h)/(m_e + m_h)$  для параболических законов дисперсии валентной зоны и зоны проводимости (обратим внимание на то, что в данном разделе энергия отсчитывается от дна зоны проводимости, а не от потолка валентной зоны, как это делалось в §26; поэтому выражения для порогов отличаются на  $E_g$ ). Учет возможности образования экситона в процессе неупругого электрон-электронного рассеяния уменьшает среднюю длину пробега вблизи соответствующей пороговой энергии по сравнению с (29.13). Поскольку максимум кривой близок к плазмонной частоте, формула (29.12) справедлива только в области достаточно больших энергий (рис. 87).

Подробное сравнение различных результатов для металлического Al и диэлектрического  $Al_2O_3$  было проведено Ritchie 1975. В работе Brundle 1975 приведен обзор экспериментальных результатов для длины выхода электронов из твердых тел.

Приближение (29.12) нарушается также вблизи энергии остовных уровней. В этой области используются различные полуэмпирические приближения. Одним из наиболее широко используемых приближений является формула Лотца (1967).

Подынтегральное выражение в формуле (29.8) пропорционально вероятности того, что электрон теряет энергию  $\hbar\omega$  на длине пути  $dx$ . Если электрон проходит конечное расстояние в кристалле, он может испытать несколько актов неупругого электрон-электронного рассеяния. Такое многократное рассеяние может существенно понизить энергию первичного электрона. Задача описания прохождения высокоэнергичных электронов сквозь среду достаточно сложная. Необходимо учитывать изменение угла направления движения, различную величину потери энергии в каждом акте и т.д. Все эти факторы приводят к интегро-дифференциальному уравнению по переменным  $\mathbf{r}$  и  $E$  (или  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{k}$ ). Опишем здесь простейший случай - потери энергии достаточно энергичных электронов в металлах, в которых плазмонный пик в функции потерь энергии явно выражен. При этом можно предполагать, что быстрый электрон может испускать только плазмоны. Поскольку энергия электрона предполагается большой, вероятность его испускания слабо зависит от энергии. По этой же причине в каждом акте рассеяния электрон слабо изменяет направление

своего движения при каждом рассеянии. Тем самым можно рассматривать одномерное движение электрона. Поскольку вероятность испускания не зависит от энергии, процесс является марковским. Для такого процесса вероятность  $P_n$  испускания  $n$  плазмонов на длине пути  $x$  равна

$$P_n = e^{-Q} Q^n / n!, \quad Q = x/l,$$

то есть описывается распределением Пуассона. Тем самым спектр энергии электронов представляет собой набор узких пиков

$$f(E) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \delta(E - E_0 + n\hbar\omega_{pl}),$$

где  $E_0$  — начальная энергия электрона. Если учитывать дисперсию электронов, пики расширяются и при больших  $n$  перекрываются. Такое пуассоновское распределение сателлитов наблюдалось в экспериментах по прохождению быстрых частиц через фольги, а также в рентгеновской и Оже-спектроскопии.

Основные эксперименты по фотоэмиссии сделаны на металлах и полупроводниках. Это связано, в частности, с проблемой зарядки образца. Вылетающие электроны оставляют положительный заряд на поверхности кристалла, который не компенсируется из-за малой проводимости кристалла. Естественно, что такая зарядка искажает проявления внешнего фотоэффекта. Для устранения этого явления обычно применяется один из двух способов. В первом случае кристалл дополнительно облучают потоком медленных электронов. Этот метод сложен тем, что таким образом легко вызвать перекомпенсацию заряда и зарядить поверхность отрицательно. Во втором способе поверхность кристалла покрывается тонкой (атомарной) пленкой металла (например, золота). Однако при этом поверхностные эффекты, естественно, искажаются.

Все предыдущие рассуждения касались трехступенной модели электронных процессов в фотоэмиссии. В настоящее время достаточно широко используется одноступенная модель, в которой все три ступени рассматриваются на языке одной функции Грина перехода из состояния фотона в состояние вылетевшего электрона. Такая постановка задачи имеет особую ценность в случае очень малых глубин вылета фотоэлектронов  $L$ , когда в формировании фотоэмиссии участвует несколько атомных слоев. Такое рассмотрение близко к используемому в методе дифракции электронов низких энергий (Low Energy Electron Diffraction, LEED). В случае больших  $L$  формулы, описывающие вероятность вылета электрона в одноступенной модели, распадаются на три множителя, соответствующие различным ступеням трехступенного описания.

## §30 Возбуждение вторичных процессов ионизирующим излучением

### 30.1 Взаимодействие твердых тел с ионизирующим излучением

Быстрый электрон,  $\alpha$ -частица, тяжелый ион или другая ионизирующая частица при прохождении через кристалл теряет энергию на его возбуждение. Поглощение нейтральной частицы (рентгеновского фотона,  $\gamma$ -кванта, нейтрона и т.д.) приводит к образованию заряженной частицы (быстрого электрона или иона) который также возбуждает кристалл. При таком высокоэнергетическом возбуждении в результате процессов рассеяния образуется большое число возбуждений. Поскольку энергия таких частиц измеряется мегаэлектронвольтами, число вторичных возбуждений на частицу может составлять  $10^5$  и более.

Линейные потери энергии для быстрой частицы сильно зависят от ее энергии. Потери энергии нерелятивистского электрона описываются формулой (29.9) и уменьшаются с ростом энергии частицы. Тем самым плотность вторичных электронных возбуждений оказывается высокой только для электронов с относительно небольшими энергиями.

Эти потери энергии существенно зависят от массы ионизирующей частицы. Поскольку ионизация производится зарядом, движущимся со скоростью  $v$ , энергия  $E$  в формуле (29.9) в нерелятивистском пределе должна быть заменена на  $mE/M$ , где  $M$  — масса частицы, а  $m$  — масса свободного электрона. Если заряд частицы  $Ze$  отличается от заряда электрона, линейные потери энергии примерно в  $ZM/m$  раз больше, чем потери энергии электрона с той же энергией (отношением масс в аргументе логарифма можно пренебречь). Таким образом, плотность вторичных возбуждений после прохождения  $\alpha$ -частицы примерно в  $10^4$  раз больше, чем при прохождении электрона с той же энергией. Это, в частности, означает, что длина пробега  $\alpha$ -частицы до остановки (когда энергия теряется до нуля) примерно в такое же число раз меньше, чем длина пробега электрона.

В результате релаксации энергии вторичных возбуждений может возникать люминесценция. Если эта люминесценция достаточно быстрая, все возбуждения после ионизации кристалла быстрой



частицей могут успеть прорекомбинировать до того, как следующая частица влетит в кристалл. Этот процесс известен как сцинтилляция, когда в результате попадания каждой частицы в кристалл возникает импульс люминесценции. В §26 упоминалось, что энергетический выход люминесценции для высокоэнергетичного возбуждения постоянен. Этот выход не может быть больше  $\eta E_g / E_{eh}$ , где  $\eta$  — квантовый выход люминесценции для одного электронного возбуждения, а  $E_{eh}$  — средняя энергия создания электронно-дырочной пары ( $E_{eh} \approx 2E_g$  для широкозонных диэлектриков и  $E_{eh} \approx (3 \div 4)E_g$  для полупроводников). Тем самым интенсивность сцинтилляций дает информацию об энергии ионизирующей частицы. Число фотонов люминесценции, создаваемых быстрой частицей, порядка  $\beta \approx E/E_{eh}$ . Поскольку флуктуации этого числа вокруг  $\bar{\beta}$  порядка  $\beta^{1/2}$ , энергетическое разрешение не может быть лучше, чем  $(E_{eh}/E)^{1/2}$ .

Свойства люминесценции при высокоэнергетичном возбуждении должны быть такими же, что и при возбуждении в области фундаментального поглощения. Однако некоторые отличия наблюдаются. Мы обсудим проявление этих различий на примере кинетики люминесценции.

Очень часто затухание люминесценции после импульсного возбуждения фотоном высокой энергии не может быть представлено в виде простого закона: имеется неэкспоненциальная начальная стадия и одноэкспоненциальный «хвост», характерное время которого равно или порядка радиационного времени  $\tau_r$  центра свечения. Кинетика такого типа обнаруживалась в свечении автолокализованных экситонов {Rom3,et5}, кросслюминесценции из-за остожно-валентных переходов при возбуждении рентгеновским излучением {lista32} или ВУФ-фотоном {et8}, и некоторых видов собственной и примесной люминесценции (например, в  $\text{CeF}_3$  {Rom5,lista40}), т.е. в случаях, когда простые модели процесса предсказывают одноэкспоненциальное затухание.

Неэкспоненциальное затухание люминесценции обычно связано с переносом энергии на центры любого типа, если плотность таких тушителей достаточно велика. Так, кинетика люминесценции, возбуждаемой электронным пучком мощного ускорителя {Rom3} связывается с высокой плотностью вторичных электронных возбуждений (которых производится больше чем  $10^{21}$  ( $e-h$  пар)/импульс/см<sup>3</sup>), которая создается из-за перекрытия треков различных электронов. Эта плотность приводит к безызлучательной релаксации электронных возбуждений на начальной стадии затухания. Ускорение кинетики люминесценции триплетных экситонов, возбуждаемых в органических кристаллах  $\alpha$ -частицами, также связывается с плотностями эффектами {et11,et12}.

Похожие особенности кривых затухания кросслюминесценции ионных кристаллов наблюдались при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением [32]. Поток рентгеновских фотонов при возбуждении излучением вигглера ВЭПП-3 составляет порядка  $10^9$  квантов/см<sup>2</sup>/банч, т.е. около  $10^{16}$  квантов/см<sup>2</sup>/с, создает  $10^{14}$  пар/см<sup>2</sup>/импульс, что существенно меньше, чем средняя объемная плотность ЭВ под действием электронного возбуждения [3] или чем плотность в треке  $\alpha$ -частицы. Тем не менее мы предполагаем, что неэкспоненциальное затухание после импульса высокоэнергетичных фотонов низкой интенсивности имеет ту же плотностную природу. Релаксация ЭВ, созданных одним рентгеновским фотоном в твердом теле, приводит к образованию области с высокой локальной плотностью вторичных ЭВ, и поэтому необходимо принимать во внимание взаимодействие между этими частицами. Таким образом, тушение может быть связано с изменениями пространственной корреляции частиц со временем.

Другим случаем, когда возбуждения и тушители находятся близко друг от друга, является случай малой глубины поглощения света, то есть области фундаментального поглощения. Поверхность большинства кристаллов имеет большое количество дефектов и поверхностных уровней. В ВУФ-области спектра коэффициент поглощения достигает значений порядка  $10^6$  см<sup>-1</sup>, и возбуждения возникают в непосредственной близости от поверхности. Кинетика кросслюминесценции, возбуждаемой в этом диапазоне, может быть качественно интерпретирована с учетом поверхностного тушения [8].

Рассмотрение такого тушения на основе простой системы уравнений представлено в разделе [3]. Приповерхностное тушение люминесценции описано в разделе [4], а тушение, связанное с корреляцией возбуждений — в разделе [5]. Сравнение теории с экспериментальными данными по кинетике затухания люминесценции CsCl и CeF<sub>3</sub> после рентгеновского возбуждения представлено в последнем разделе.

### 30.2 Размеры возбужденной области

Приведем некоторые типичные расстояния, определяющие рассматриваемые процессы. Характерное для основных процессов переноса расстояние  $R_0$  лежит в интервале от 1 до 10 нм, в то время как диффузионная длина для термализованных ЭВ за время их жизни достигает значений от 10 до 100 нм. Тем самым основное внимание должно уделяться механизмам релаксации, приводящим к пространственному распределению возбуждений с приведенными выше масштабами. Основными такими параметрами являются длина поглощения и длина свободного пробега горячих (нетермализованных)

Рис. 88. Схема формирования пространственного распределения электронных возбуждений фотоном высокой энергии. Пунктирные изогнутые стрелки соответствуют взаимодействию через обмен продольными фотонами, вертикальные пунктирные стрелки показывают создание электронно-дырочных пар (двунаправленные стрелки) или переходы с изменением состояния электрона или дырки (однонаправленные стрелки), ломаные линии соответствуют релаксации на фононах. Темные кружки показывают положения электронов, а светлые — дырок по окончании термализации. Цифры указывают на характерные энергетические, пространственные и временные масштабы элементарных актов релаксации, а также на характерные размеры и состав результирующих кластеров возбуждений.

возбуждений. Для различных энергий возбуждения их относительная роль изменяется.

Коэффициент поглощения  $\alpha$  в области фундаментального поглощения чрезвычайно высок, порядка  $10^6 \text{ см}^{-1}$  для фотонов с энергией  $h\nu$  в интервале  $E_g < h\nu < 3E_g$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, и уменьшается до значений от  $10^5$  до  $10^4 \text{ см}^{-1}$  для мягкого рентгена.

Тем самым среднее расстояние от возбуждения до поверхности порядка 10 нм для ВУФ-области и от 100 до 1000 нм для области мягкого рентгена. Распределение возбуждений непосредственно после поглощения фотона описывается функцией  $\alpha e^{-\alpha x}$ .

Поглощение фотона с энергией, достаточной для внутренней фотоионизации атомов кристалла (для диэлектриков эта энергия лежит в области ВУФ и рентгеновского диапазона) приводит к созданию дырки в валентной или остоновых зонах и электрона в зоне проводимости (рис. {Fig}). Оже-распад первичной остоновой дырки приводит к созданию нескольких ЭВ в области от одной до двух постоянных решетки (порядка 1 нм). Релаксация первичного и вторичных электронов характеризуется существенно большими пространственными масштабами (порядка 10 нм).

Эволюция возбужденной области кристалла, созданной после поглощения ВУФ или рентгеновского кванта или быстрой частицей, может быть подразделена на несколько этапов. Первый этап, на котором происходит неупругое электрон-электронное рассеяние, имеет характерные времена порядка  $10^{-15}$  с и приводит к созданию различных вторичных электронных возбуждений. Число таких возбуждений ограничено отношением энергии фотона к средней энергии создания одного электронного возбуждения, примерно равной  $E_{eh} \sim (1,5 \div 3) E_g$  для кристаллов с большой шириной запрещенной зоны {Rom7, lista22}. Пространственное распределение возбуждений, формируемое на этой стадии, определяется средней длиной свободного пробега по отношению к электрон-электронному рассеянию. Эта длина является немонотонной функцией энергии электрона, имеющей минимум порядка 1 нм для энергий электрона порядка 100 эВ {Rom9}. Как для больших, так и для меньших энергий эта характерная длина возрастает и становится порядка 1 нм как для электронов с энергией порядка 1 КэВ, так и для электронов с энергией слегка выше порога неупругих электрон-электронных соударений. Такая зависимость длины от энергии приводит к существенно неоднородному пространственному распределению, для которого характерны «островки» с большой плотностью ЭВ, размер которых порядка 1–5 нм. Похожее распределение получается и после Оже-распада остоновых дырок. При ионизации твердого тела относительно высокоэнергетичными электронами и дырками такие области могут быть как достаточно хорошо изолированы друг от друга (при этом расстояния между ними больше их типичного размера), так и перекрываться, что получается в случае возбуждения тяжелыми ионами, которые создают преимущественно относительно низкоэнергетичные вторичные ЭВ. Для оценки таких пространственных распределений полезно использовать метод Монте-Карло {Rom13}.

Следующий этап эволюции возбужденной области состоит в термализации ЭВ, которая характеризуется временами порядка  $10^{-12}$  с и расстояниями от 1 до 5 нм {lista30,Rom7,Rom13,Ov35,Rom11}. Энергия порядка  $E_{eh} - E_g \sim (0,5 \div 2) E_g$  на одно возбуждение высвобождается в виде фононов. Относительный нагрев, создаваемый при термализации одного ЭВ в области с характерными размерами порядка 20 нм за время порядка  $10^{-10}$  с, составляет около 0,1 К и может оказаться существенным только при возбуждении высокой интенсивности.

Третья стадия характеризуется временами порядка  $10^{-9}$  с и контролируется рекомбинационными процессами. В ионных кристаллах вероятность рекомбинации электрона и дырки с образованием экситона больше, чем вероятность радиационной рекомбинации. Безызлучательная рекомбинация экситона или автолокализованной дырки с электроном иногда приводит к созданию дефектов. Излучательная рекомбинация может являться следствием аннигиляции экситона или переходами с участием локальных уровней в запрещенной зоне, образованных примесями или собственными дефектами. На стадии рекомбинации могут происходить не только элементарные рекомбинационные процессы, но и более сложные, связанные с взаимодействием ЭВ в обсуждавшемся выше «кластере» возбуждений (биэкситоны, экситоны, захваченные дыркой или радиационным дефектом и т.д.). Взаимодействие ЭВ может проявляться и на более ранней стадии релаксации ( $t < 10^{-12}$  с) в виде дефектообразования из-за электростатической нестабильности {et19,et20}.

Чтобы описать пространственную корреляцию ЭВ, необходимо использовать многочастичные корреляционные функции. В возбужденной области, созданной фотоном, могут возникать сильные корреляции ЭВ. Поскольку число этих возбуждений может быть значительно, требуются существенные упрощения. Здесь мы ограничимся парными корреляционными функциями. Далее, могут быть выписаны кинетические уравнения для концентраций ЭВ различных типов (число этих уравнений совпадает с числом  $m$  типов ЭВ) и  $m(m+1)/2$  уравнений для парных корреляционных функций {lista22,lista21,et22,Valbis-87}. Точные многочастичные корреляционные функции могут быть приведены к парным корреляционным функциям с помощью какого-нибудь суперпозиционного приближения, например, приближения Кирквуда {et24,Ov25}. Применимость этого приближения ограничена случаем не очень сильной начальной корреляции, но для настоящего рассмотрения она представляется приемлемой. Более того, система уравнений может быть сведена к рассмотрению только корреляционных функций непосредственно реагирующих частиц. Это частично может быть оправдано для относительно короткоживущих ЭВ, для которых эффектами самоорганизации

{et26} можно пренебречь. Некоторые случаи нетривиальных четырехчастичных корреляционных функций описывались ранее {et27}.

### 30.3 Система уравнений для возбужденной области

Конкретная структура возбужденной области и типы участвующих в ее формировании ЭВ, естественно, зависят от вещества. Некоторые выводы, однако, могут быть сделаны исходя из достаточно общих предположений.

Для простоты рассмотрим возбужденную область, состоящую только из двух различных типов возбуждений. Обозначим их концентрации как  $n(\mathbf{r}, t)$  и  $c(\mathbf{r}, t)$ . Предположим, что излучательный процесс связан с гибелью возбуждений  $n$ -типа (например, остовных дырок в случае остовно-валентных переходов) с характерным радиационным временем порядка  $\tau_r$ . Второй тип возбуждений представляет из себя тушитель (например, быстрый радиационный дефект). В принципе  $n$  и  $c$  могут обозначать один и тот же тип ЭВ.

Функции  $n(\mathbf{r}, t)$  и  $c(\mathbf{r}, t)$  являются средними концентрациями возбуждений, но они не содержат информации об их корреляциях. С тем, чтобы учесть пространственную корреляцию ЭВ, введем корреляционную функцию  $g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; t)$ . Простейшее кинетическое уравнение, описывающее релаксацию после возбуждения  $\delta$ -образным импульсом, может быть записано следующим образом {lista22, lista21, et22, Ov23}:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D_n \frac{\partial^2 n}{\partial \mathbf{r}^2} = -\frac{n}{\tau_r} - \frac{nc}{\tau_r} \int d^3 r' K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) g_{nc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t), \quad (30.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_c \frac{\partial^2 c}{\partial \mathbf{r}^2} = -\frac{c}{\tau_r} - \frac{nc}{\tau_r} \int d^3 r' K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) g_{nc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t), \quad (30.2)$$

$$\frac{\partial g_{nc}}{\partial t} - D_n \frac{\partial^2 g_{nc}}{\partial \mathbf{r}_n^2} - D_c \frac{\partial^2 g_{nc}}{\partial \mathbf{r}_c^2} = -\frac{K(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_c|)}{\tau_r} g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; t). \quad (30.3)$$

Здесь  $\tau_c$  — характерное время жизни тушителей,  $D_n$  и  $D_c$  — коэффициенты диффузии для возбуждений  $n$ - и  $c$ -типов. Функция  $K(r)$  определяет вероятность переноса энергии от возбуждения  $n$ -типа к возбуждению  $c$ -типа, разделенных расстоянием  $r$ . Такой перенос приводит к их аннигиляции. В наших предположениях это вероятность прямой рекомбинации этих ЭВ.

В уравнениях (30.1)–(30.3) нет членов, соответствующих созданию ЭВ, поскольку мы рассматриваем только кинетику затухания после  $\delta$ -образного (в масштабе радиационного времени  $\tau_r$ ) импульса, создающего ЭВ. Тем самым уравнения (30.1)–(30.3) представляют

из себя задачу с начальными условиями  $n(\mathbf{r},0)$ ,  $c(\mathbf{r},0)$ ,  $g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; 0)$ , определяемыми на предыдущих стадиях релаксации.

Интенсивность люминесценции  $I_{\text{lum}}(t)$  обычно связана с концентрацией центров люминесценции  $n(\mathbf{r}, t)$ :

$$I_{\text{lum}}(t) = \int \frac{n(\mathbf{r}, t)}{\tau_r} d^3 r .$$

Интенсивность люминесценции  $I_{\text{lum}}(t)$  после короткого импульса возбуждения обычно представляется в виде суммы или интеграла от экспоненциальных функций. Этот вид представления имеет очевидный физический смысл, если имеется набор центров люминесценции, каждый из которых имеет одноэкспоненциальную кинетику, но их времена жизни распределены по некоторому закону.

Такая физическая картина не является единственной. Если все центры имеют одинаковую природу, более естественно использовать другое представление кинетики, используя так называемые скорости реакций. Можно ввести скорости реакций {Antonov}  $w(t)$  или мгновенное время затухания  $\tau(t)$  (см., например, {lista32}) с помощью уравнения

$$w(t) \equiv \frac{1}{\tau(t)} \equiv -\frac{d(\ln I_{\text{lum}}(t))}{dt} . \quad (30.4)$$

Если скорость реакции не зависит от концентрации, и, следовательно, от  $\mathbf{r}$ , можно записать следующее уравнение

$$dn(\mathbf{r}, t)/dt = -w(t)n(\mathbf{r}, t) ,$$

имеющее решением

$$n(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, 0) \exp \left[ -\int_0^t w(t') dt' \right] .$$

Такое представление удобно для теоретического анализа процессов затухания, поскольку для различных независимых процессов тушения отдельные скорости реакций являются слагаемыми  $w(t)$ . Например, если имеется излучательная гибель, характеризующаяся временем  $\tau_r$ , и безызлучательная гибель со скоростью реакции  $w_Q(t)$ , то полная скорость  $w$  равна

$$w(t) = \tau_r^{-1} + w_Q(t) .$$

Тушение может иметь несколько причин. Тем не менее, одним из наиболее распространенных случаев является взаимодействие между центрами люминесценции и центром тушения, например,

стабильными или радиационно-индуцированными дефектами, или поверхностными дефектами. Часто  $w_Q(t)$  может быть факторизована:

$$w_Q(t) = \gamma(t) c(t) \quad (30.5)$$

где  $c(t)$  — концентрация тушителей (для случая самотушения  $c \equiv n$ ), а  $\gamma(t)$  — скорость бимолекулярной реакции. Эта скорость может зависеть от времени, если распределение и корреляция ЭВ зависят от времени.

#### 30.4 Кинетика рекомбинации первоначально скоррелированных возбуждений

Если глубина проникновения света  $\alpha^{-1}$  больше, чем размеры возбужденной области, распределение первичных возбуждений в масштабе последней можно считать однородным, и  $g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; t) = g(r, t)$  ( $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_c$ , и  $g$  предполагается изотропной). Тем самым система уравнений (30.1)–(30.3) может быть упрощена:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_r} - \frac{nc}{\tau_r} \int K(r) g(r, t) d^3 r, \quad (30.6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{c}{\tau_r} - \frac{nc}{\tau_r} \int K(r) g(r, t) d^3 r, \quad (30.7)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} - D \frac{\partial^2 g}{\partial \mathbf{r}^2} = -\frac{1}{\tau_r} K(r) g(r, t), \quad (30.8)$$

$D$  — полный коэффициент диффузии ( $D \equiv D_c + D_n$ ).

Скорость бимолекулярной рекомбинации  $\gamma(t)$ , определенная уравнением (30.5) равна

$$\gamma(t) = \frac{1}{\tau_r} \int K(r) g(r, t) d^3 r$$

для системы уравнений (30.6)–(30.8).

Предположим, что  $N$  фотонов  $\delta$ -импульса поглощаются объемом  $V$ . Начальные концентрации могут быть записаны в виде

$$n(0) = \beta_n I_v, \quad c(0) = \beta_c I_v, \quad (30.9)$$

где  $I_v \equiv N/V$ , а  $\beta_n, \beta_c$  — средние числа ЭВ типов  $n$  и  $c$ , соответственно, созданных одним фотоном. Для фотона с энергией  $h\nu$  сумма этих средних чисел меньше или равна полному числу возбуждений  $h\nu/E_{eh}$ .

Начальное значение корреляционной функции определяется всеми процессами, описанными в разделе {ets3}. Например, можно показать, что если  $n$ - и  $c$ -возбуждения создаются близкими парами со



средним расстоянием  $r_1$  между ними, а среднее расстояние между этими парами равно  $r_2$  (разделение возбуждений на пары возможно только в случае  $r_2 > r_1$ ), начальные условия для  $g$  имеют вид

$$g(r,0) = \frac{1}{I_v \pi^{3/2}} \left[ \frac{\sigma e^{-(r/r_1)^2}}{\beta_n \beta_c r_1^3} + \left( 1 - \frac{\sigma}{\beta_n \beta_c} \right) \frac{e^{-(r/r_2)^2}}{r_2^3} \right] + 1 - \frac{1}{N}, \quad (30.10)$$

где  $\sigma$  — число близких  $n - c$  пар ( $\sigma < \beta_n \beta_c$ ). Интеграл от  $g(r,0)$  по  $V$  равен  $V$ .

Два последних члена в (30.10) описывают нескоррелированные  $n - c$  пары с компонентами, созданными различными фотонами. Если  $N = 1$ , т.е. только один фотон поглотился во всем объеме, этот член исчезает. Если число фотонов, поглощенных за импульс, много больше единицы,  $N \gg 1$ , этот стохастический член становится равным единице.

Член в квадратных скобках происходит из генетически связанных пар. Присутствие двух гауссианов с разными масштабами ( $r_1$  и  $r_2$ ) отражает сложную структуру возбужденной области. Пары, скоррелированные на близком расстоянии, играют ощутимую роль только в случае  $\sigma/\beta_n \beta_c > (r_1/r_2)^3$ . В противоположном случае важны только крупномасштабные корреляции. Эти два типа генетически коррелированных пары важны только в том случае, если первый член в (30.10) больше, чем стохастический член, то есть в случае относительно слабого возбуждения, когда возбужденные области не перекрываются:

$$I_v < \frac{\sigma}{\pi^{3/2} \beta_n \beta_c r_1^3}, \quad I_v < \frac{1}{\pi^{3/2} r_2^3}.$$

В действительности возбужденные области могут иметь достаточно сложную структуру, поэтому может быть не два, а большее число масштабов. В этом случае структура начальной корреляционной функции может быть получена только путем моделирования методом Монте-Карло (см., например, {Rom13, Rom11}).

Ниже мы будем рассматривать только упрощенный случай корреляционной функции, которая характеризуется только одним радиусом  $r_0$ :

$$g(r,0) = \frac{1}{I_v \pi^{3/2} r_0^3} e^{-(r/r_0)^2}, \quad (30.11)$$

где присутствует только генетический член (поскольку предполагается, что  $I_v \ll r_0^{-3}$ ).

Если диффузией ЭВ за времена порядка  $\tau_r$  можно пренебречь, ( $D\tau_r < r_0^2$ ), то уравнение (30.8) может быть проинтегрировано:

$$g(r, t) = g(r, 0) \exp(-tK(r)/\tau_r) . \quad (30.12)$$

В результате получим систему двух уравнений для  $n$  и  $c$ , одно из которых (для  $n$ ) представлено ниже:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau_r} - \frac{c(t)}{\tau_r} \int d^3 r K(r) g(r, 0) \exp(-tK(r)/\tau_r) . \quad (30.13)$$

Уравнение для  $c(t)$  может быть выписано аналогично. Система двух уравнений может быть сведена к одному уравнению (30.13), если кинетика  $c(t)$  известна.

Для короткоживущих дефектов ( $\tau_c \ll \tau_r$ ) второй член в правой части уравнения (30.7) может быть опущен, и

$$c(t) = c(0) \exp(-t/\tau_c)$$

уравнение (30.8) может быть проинтегрировано:

В противоположном случае почти стационарных дефектов ( $\tau_c \gg \tau_r$ ) концентрация  $c$  может рассматриваться как постоянная (второй член в правой части (30.7) опять может быть опущен).

В обоих случаях интегрирование (30.13) по времени дает:

$$\ln n(t) = \ln n(0) - t/\tau_r - c(0) \int d^3 r \frac{K(r)}{K(r) + \tau_r/\tau_c} g(r, 0) [1 - \exp(-t/\tau_c - tK(r)/\tau_r)] .$$

Во всех случаях тушение люминесценции может быть описано с использованием функции  $Q(t)$ :

$$n(t) = n(0) \exp(-t/\tau_r) Q(t) , \quad (30.14)$$

где  $Q(t)$  связана с функцией тушения

$$J(\zeta) = \int d^3 r \frac{K(r)}{K(r) + \tau_r/\tau_c} I_v g(r, 0) \left[ 1 - \exp\left(-\zeta - \frac{\zeta K(r) \tau_c}{\tau_r}\right) \right] \quad (30.15)$$

формулой

$$Q(t) = \exp(-\beta_c J(t/\tau_c)) .$$

Параметры  $\beta_c$  и  $I_v$  определены в уравнении (30.9), и мы включаем  $I_v$  в (30.15) из-за обратной зависимости генетической части  $g(r, 0)$  от  $I_v$  (см. уравнения (30.10), (30.11)). Переменная  $\zeta$  является безразмерным временем  $t/\tau_c$ . Из уравнения (30.15) видно, что  $J(0) = 0$  и

$$J(\infty) = \int d^3 r \frac{K(r)}{K(r) + \tau_r/\tau_c} I_v g(r, 0) < 1 ,$$

последнее неравенство следует из нормировки корреляционной функции (30.11) или (30.10). Поведение  $n(t)$  на больших временах становится экспоненциальным, и множитель тушения равен  $Q(\infty) = \exp(-\beta_c J(\infty))$ . Интегральное тушение люминесценции  $Q_{\text{int}}$  равно

$$Q_{\text{int}} = \frac{\tau_c}{\tau_r} \int_0^{\infty} \exp\left(-\beta_c J(\zeta) - \zeta \frac{\tau_c}{\tau_r}\right) d\zeta, \quad (30.16)$$

а среднее время люминесценции, определяемое как

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} n(t) t dt}{\int_0^{\infty} n(t) dt},$$

равно

$$\tau_m = \left(\frac{\tau_c}{\tau_r}\right)^2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\beta_c J(\zeta) - \zeta \frac{\tau_c}{\tau_r}\right) \zeta d\zeta. \quad (30.17)$$

Функция  $K(r)$  определяется конкретным механизмом взаимодействия ЭВ, например, для туннельного механизма  $K(r) \sim \exp(-r/R_0)$ , где  $R_0$  порядка постоянной решетки, а для диполь-дипольного взаимодействия  $K(r) = (R_0/r)^6$ , где  $R_0$  — характеристическое расстояние порядка  $5 \div 10$  нм, при котором вероятность переноса порядка вероятности излучательной рекомбинации. Для прямой рекомбинации может быть использовано приближение черной сферы захвата. Для нейтральных возбуждений этот радиус снова порядка постоянной решетки, в то время как для противоположно заряженных — порядка радиуса Онсагера  $5 \div 10$  нм [12].  $K(r)$  предполагается очень большим внутри сферы и равно нулю снаружи. В любом случае  $K(r)$  является достаточно резкой функцией, характеризующейся расстояниями меньше или порядка размеров возбужденной области.

Рассмотрим случай диполь-дипольного переноса энергии от ЭВ к дефектам более детально. В этом случае (30.15) может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} J(\zeta) &= \int d^3 r \frac{(R_0/r)^6}{(R_0/r)^6 + \tau_r/\tau_c} I_v g(r,0) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c} - \frac{t(R_0/r)^6}{\tau_r}\right) \right] = \\ &= \frac{4\pi R_0^3}{3} \sqrt{\frac{\zeta \tau_c}{\tau_r}} \int_0^{\infty} \frac{z^2 dz}{1 + \zeta z^6} \left( 1 - e^{-\zeta - z^{-6}} \right) I_v g\left(z R_0 \left(\frac{\zeta \tau_c}{\tau_r}\right)^{1/6}, 0\right). \end{aligned} \quad (30.18)$$

Из последнего соотношения легко видеть, что для нескоррелированных ЭВ и стационарных дефектов ( $g(r,0)$  не зависит от  $r$  и равно единице,  $\tau_c$ ) кинетика люминесценции совпадает со случаем простого диполь-дипольного переноса, т.е. является неэкспоненциальной с корневой особенностью {et31, AgranGalan}:

$$n(t) = n(0) \exp\left(-t/\tau_r - c(0)q\sqrt{t/\tau_r}\right), \quad (30.19)$$

где  $q$  порядка единицы. Для диполь-квадрупольного переноса показатель степени меняется с  $1/2$  на  $3/8$ , для квадруполь-квадрупольного переноса — на  $3/10$ , а для туннелирования кинетика становится гиперболической.

Время  $t$  выступает в роли пробного параметра для корреляционной функции  $g(r,0)$ , поскольку основной вклад в интеграл (30.18) возникает от области  $\zeta \approx 1$ . Это может быть объяснено образованием обедненной области вокруг ЭВ (в соответствии с (30.12)  $g(r,t)$  обращается в ноль при  $K(r)t/\tau_r > 1$ , то есть для диполь-дипольного переноса при  $r < R_0(t/\tau_r)^{1/6}$ ). Эта обедненная область должна рассматриваться статистически, что означает, что ко времени  $t$  происходит перенос энергии от ЭВ к дефекту, расположенному на приведенном выше расстоянии, в результате чего такие пары выходят из игры.

Функция  $J(\zeta)$ , которая определяет кинетику затухания начальной корреляции (30.12), является функцией только одного параметра  $\mu = (R_0/r_0)^6 \tau_c/\tau_r$ :

$$J(\zeta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\mu x^2 dx}{\mu + x^6} \left(1 - e^{-\zeta - \zeta \mu x^{-6}}\right) e^{-x^2} \quad (30.20)$$

(в случае (30.10)  $J$  является суммой двух таких скобок с соответствующими весами). Функция тушения  $J(\zeta)$  для различных значений  $\mu$  изображены на рис. \* в логарифмических координатах. Для малых времен  $\mu\zeta = (R_0/r_0)^6 t/\tau_r \ll 1$  кривая, описываемая (30.20), подобна (30.19), то есть на коротких временах в кинетике затухания появляется корневая особенность (асимптотическое поведение  $J(\zeta) \sim \sqrt{\zeta}$  показано штрих-пунктирной кривой). На больших временах ( $\mu\zeta \gg 1$ ) функция тушения  $J(\zeta)$  достигает асимптотического значения, равного единице, для очень больших  $\mu$  и уменьшается с уменьшением  $\mu$ . Тем самым асимптотика (30.14) будет иметь вид

Рис. \*. Зависимость функции тушения  $J(\zeta)$  от безразмерного времени  $\zeta = t/\tau_c$  для различных значений параметра  $\mu = (R_0/r_0)^6 \tau_c/\tau_r$ , указанных около кривых. Асимптотическое поведение  $J(\zeta) \sim \sqrt{\zeta}$  для нескоррелированных тушителей показано штрих-пунктирной линией.

$$n(t) = n(0) \exp\left(-t/\tau_r - \beta_c J(\infty)\right), \quad (30.21)$$

то есть имеет вид одноэкспоненциальной функции. Вообще говоря, интеграл в (30.20) определяется только параметром  $(R_0/r_0)^6 t/\tau_r$ , так что для вычисления этой функции для различных  $r_0$  необходимо просто изменить масштаб времени. В соответствии с уравнением (30.21), для больших времен число излучающих центров уменьшается в  $e^{\beta_c J(\infty)}$  раз, где  $\beta_c$  — число скоррелированных дефектов  $c$ -типа поблизости от одного ЭВ  $n$ -типа. Тем самым  $J(\infty)$  равно доле тушителей, действительно вовлеченных в процесс тушения. Можно показать, что для малых  $r_0$  практически во всем временном диапазоне кинетика определяется соотношением (30.21), т.е. такие дефекты уменьшают выход люминесценции в  $e^{\beta_c J(\infty)}$  раз. Увеличение  $r_0$  приводит к уменьшению тушения и, соответственно, отклонения кинетики от экспоненциального закона в широком интервале времен.

Для случая короткоживущих дефектов ( $\tau_c \ll \tau_r$ ) начальная концентрация  $g(r,0)$  в подынтегральной функции умножается на множитель  $\frac{K(r)}{K(r)+\tau_r/\tau_c}$ , который равен единице для  $K(r) \geq \tau_r/\tau_c$  и падает до нуля в противоположном случае. Тем самым для быстрых радиационных дефектов на кинетику люминесценции может влиять только короткомасштабное поведение  $g(r,0)$  на расстояниях  $r$  не больше чем  $R_0 (\tau_c/\tau_r)^{1/6}$ .

Если  $(R_0/r_0)^6 \gg \tau_r/\tau_c$ , то есть для долгоживущих тушителей ( $\tau_c \rightarrow \infty$ ), интеграл  $J(t/\tau_c)$  в (30.20) заменяется на интеграл  $\tilde{J}(t/\tau_r)$ , определяемый как

$$\tilde{J}(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 dx \left( 1 - e^{-\xi - \xi(R_0/r_0)x^{-6}} \right) e^{-x^2}.$$

Для этого случая  $\tilde{J}(\infty) = 1$ . Интегральное тушение люминесценции  $Q_{\text{int}}$  определяемое соотношением (30.16) и уменьшение среднего времени  $\tau_m/\tau_r$  (30.17) показаны на рис. \* как функция числа  $\beta_c$  тушителей, окружающих центр люминесценции. Легко видеть, что что интегральная интенсивность люминесценции с ростом  $\beta_c$  падает быстрее, чем среднее время люминесценции. Кинетика достаточно медленно приближается к своей асимптотике. Интеграл в (30.20) на больших временах уменьшается как

Рис. \*. Зависимость интегрального тушения  $Q_{\text{int}}$  (сплошная линия) и уменьшения среднего времени  $\tau_m/\tau_r$  (пунктир) от числа скоррелированных тушителей  $\beta_c$  для случая долгоживущих тушителей  $\tau_c \rightarrow \infty$ , параметры  $(R_0/r_0)^6$  приведены рядом с кривыми.

$$\exp\left(-\frac{4}{3}\left[3\left(\frac{R_0}{r_0}\right)^6 \frac{t}{\tau_r}\right]^{1/4}\right)$$

для  $\tau_c \rightarrow \infty$ , поэтому неэкспоненциальностью такого типа пренебречь нельзя.

В ограниченном временном интервале, что чаще всего соответствует реальным измерениям кинетики затухания свечения, существенно неэкспоненциальная кривая может выглядеть как двухэкспонентная. Рисунок \*а показывает свертку кинетики, полученной по формулам (30.14) и (30.20), с формой импульса возбуждения от накопительного кольца, который в свою очередь является сверткой гауссиана и лоренциана. Этот случай использовался для моделирования кинетики кросслюминесценции CsCl, измеренной при разных температурах при рентгеновском возбуждении из вигглера, смонтированного на накопительном кольце ВЭПП-ЗМ ИЯФ СО РАН. Экспериментальные кривые были получены с использованием диссектора {et33}. Рисунок \*б изображает отклик, соответствующий  $\delta$ -образному возбуждению.

Свертка с одноэкспонентной кривой с оцененным радиационным временем  $\tau_r$  также приведена на рисунке (кривая 1). Уменьшение параметра  $\beta_c$  с температурой показывает, как изменяется пространственная корреляция в возбужденной области. Точность подгоняемых параметров ограничена широкой аппаратной функцией.

Очевидно, что кривые после свертки с достаточно широкой аппаратной функцией могут успешно быть аппроксимированы суммой двух экспонент, но такой подгонке достаточно трудно найти адекватной физическое объяснение.

Рис. \*. (а) Скорость реакции  $w(t) = \tau_r^{-1} + w_Q(t)$  для моделирования, представленного на предыдущем рисунке (параметры и нумерация кривых

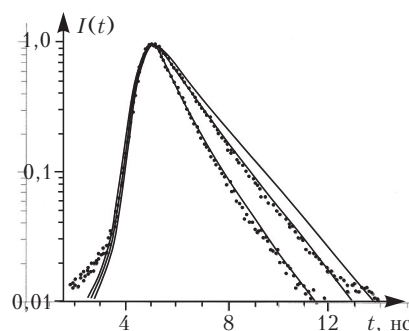


Рис. 89. (а) Затухание кросслюминесценции CsCl (245 нм), возбуждаемой излучением из вигглера, экспериментальные кривые (точки) для 400 К (2) и комнатной температуры (3) и подгонные кривые (сплошные) с использованием модели долгоживущих дефектов для значений параметров  $(R_0/r_0)^6 = 0,1$ ,  $\tau_r = 2,0$  нс,  $\beta_c = 0$  (кривая 1, одноэкспоненциальное затухание), 3,5 (2) и 7,5 (3). Профиль возбуждающего излучения показан точечной линией (4). (б) Затухание после  $\delta$ -образного импульса возбуждения для тех же параметров, которые использовались для подгонки на верхней части рисунка. Интегралы под кривыми образуют пропорцию 1:0,50:0,255.

совпадают). (б) Мгновенное время высвечивания  $\tau(t) = w^{-1}(t)$  для тех же случаев.

На рисунке \* представлена скорость реакции и соответствующее мгновенное время  $\tau(t)$  для тех же параметров. Время затухания  $\tau(t)$ , которое может быть измерено из кинетики в ограниченном временном интервале с использованием приближенной подгонки одноэкспонентной функцией, существенно меньше, чем радиационное время  $\tau_r$ .

В противоположном случае  $\mu \ll 1$ , т.е.  $(R_0/r_0)^6 \ll \tau_r/\tau_c$  выражение для  $J(\xi)$  может быть упрощено путем разложения  $\exp(-x^2)$  в ряд (подынтегральное выражение (30.20) быстро спадает до нуля для  $x \geq 1$ ):

$$\begin{aligned} \tilde{J}(\xi) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\mu dx}{1 + \mu x^2} (1 - \exp(-\xi - \xi \mu x^2)) = \\ &= \frac{4\mu}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} dz \int_0^{\infty} dx \exp(-(1 + \mu x^2)z) = \frac{2\sqrt{\pi\mu}}{3} \Phi(\sqrt{\xi}), \end{aligned}$$

где  $\Phi(x)$  — функция ошибок. Фактор тушения  $Q(t)$  тем самым зависит от  $\beta_c \sqrt{\mu} = \beta_c (R_0/r_0)^3 \sqrt{\tau_c/\tau_r}$ :

$$Q(t) = \exp\left(-\frac{2\beta_c \sqrt{\pi\mu}}{3} \Phi\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_r}}\right)\right).$$

Для этого случая  $\tilde{J}(\infty) = 2\sqrt{\pi\mu}/3 \ll 1$ , и фактор тушения  $Q(\infty) = e^{-\beta_c \tilde{J}(\infty)}$  на временах, больших чем  $\tau_c$ , определяется числом тушителей в сфере с радиусом порядка  $R_0 (\tau_c/\tau_r)^{1/6}$ . Это означает, что только соответствующая часть возможных тушителей действительно участвуют в процессе тушения.

Этот случай иллюстрируется кинетикой собственной люминесценции  $\text{CeF}_3$  (рис. \*), для которой самотушение представляется достаточно оправданной моделью. При этом  $\tau_c = \tau_r$ , и кривая подогнана с использованием только двух параметров ( $\tau_r$  и  $\beta(R_0/r_0)^3$ ). Успешная подгонка с таким небольшим количеством подгоночных параметров позволяет подкрепить уверенность в справедливости предложенной модели.

Рис. \*. Затухание собственной люминесценции  $\text{CeF}_3$  (300 нм), возбуждаемой рентгеновским излучением вигглера при комнатной температуре (точки), соответствующая подгонка с использованием модели тушения на тех же возбуждениях (кривая 1),  $\beta(R_0/r_0)^3 = 25$ ,  $\tau_r = 28$  нс, и соответствующее одноэкспоненциальное затухание (2). Острая кривая (3) изображает

профиль возбуждения в однобанчевом режиме накопительного кольца (наблюдаются следы возбуждения от паразитных электронных сгустков).

В случаях, когда учет диффузии ЭВ и дефектов оказывается существенным, система уравнений (30.6)–(30.8) также приводит к неэкспоненциальной кинетике, в которой можно выделить несколько частей. На начальном этапе гибель ЭВ связана с рекомбинацией пар возбуждений внутри сферы захвата. Доля таких пар определяется отношением объемов сферы радиуса  $R_0$  к сфере корреляционного радиуса  $r_0$ . Скорость гибели на этой стадии, а тем самым и кинетика люминесценции, определяется вероятностью захвата внутри сферы захвата. Следующий, более медленный этап, определяется диффузионным приходом ЭВ в сферу захвата (характерные времена порядка  $r_0^2/D$ ). Кинетика этого процесса также неэкспоненциальна и имеет корневую особенность  $\ln n(t)$  на малых временах {Ov20}:

$$\gamma(t) = 4\pi DR_0 \left( 1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (30.22)$$

и только после этого становится экспоненциальной с радиационным временем  $\tau_r$ . Такой диффузионно-контролируемый процесс {et22, Ov23, Antonov} также может приводить к тушению люминесценции. Аналогичный процесс диффузии с выходом ЭВ на поверхность и их рекомбинацией на последней подробно рассмотрен выше (сравни уравнения (30.22) и (??)).



## §31 Рассеяние света твердыми телами

В §16 было проведено разделение вторичных процессов в соответствии с характерными временами и сдвигом энергии между первичным и вторичных фотонами. Процессы, протекающие за времена меньше  $10^{-15}$  с и сохраняющие энергию фотона, отвечают за отражение и преломление света. Процессы, типичные времена которых более  $10^{-10}$  с и которые заканчиваются испусканием фотона с достаточно большим сдвигом по энергии, описывают люминесценцию. Между этими двумя группами процессов находится еще одна группа интересных явлений — рассеяние света с незначительным изменением энергии фотона. В данном разделе кратко рассмотрим именно эту группу.

При обсуждении гамильтониана взаимодействия в разделе 3.1 мы оставляли только член в (3.2), линейный по отношению к вектор-потенциалу  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . Здесь мы также будем принимать во внимание квадратичный член. Тем самым гамильтониан взаимодействия будет состоять из двух членов:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = & -\int \sum_i \frac{e_i}{m_i} \hat{\mathcal{P}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d^3 r + \\ & + \int \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t) d^3 r \equiv \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(2)}. \end{aligned} \quad (31.1)$$

Во всех предыдущих параграфах мы обсуждали взаимодействие света с твердыми телами, используя теорию возмущений первого порядка и рассматривая только линейный член гамильтониана (31.1). Поэтому широко использовалось преобразование Фурье поля фотонов по времени и пространству (1.1), (1.2). Нелинейный член в (31.1) приводит к перемешиванию различных фурье-компонент вектор-потенциала, то есть к процессам рассеяния света веществом.

Рассеяние фотона с частотой  $\omega_1$  и волновым вектором  $\mathbf{k}_1$  в состояние фотона с частотой  $\omega_2$  и волновым вектором  $\mathbf{k}_2$  описывается дифференциальным сечением рассеяния  $d^2\sigma/d\Omega d\omega_2$ , где  $\Omega$  — сферический угол, который образует волновой вектор  $\mathbf{k}_2$  по отношению к

исходному  $\mathbf{k}_1$  (абсолютные значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  связаны с  $\omega_1$  и  $\omega_2$  законом дисперсии фотонов (1.15)). При использовании теории возмущений подобное рассеяние может быть описано только такими членами ряда, которые нелинейны по отношению к  $\mathbf{A}$ . В матричном элементе взаимодействия имеются два члена, пропорциональные  $\mathbf{A}^2$ : член первого порядка теории возмущений от  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(2)}$  и член второго порядка от  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)}$ . Можно показать (см., например, Heitler, 1954, Кардона, 1975, Котани и Тоядзава, 1979), что дифференциальное сечение рассеяния света электронной подсистемой ( $e_i = e$ ,  $m_i = m$ ) может быть записано как

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} r_0^2 \sum_{if} |\mathbf{e}_2 \cdot \mathcal{M}_{fi} \cdot \mathbf{e}_1|^2 \delta\left(\omega - \frac{E_f - E_i}{\hbar}\right) f(E_i)[1 - f(E_f)],$$

где  $r_0 = e^2/mc$  — классический радиус электрона,  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  — вектора поляризации первичного и рассеянного фотонов. Тензор  $\mathcal{M}_{fi}$  равен

$$\begin{aligned} (\mathcal{M}_{fi})_{kl} = e^{-1} \langle f | \rho_{-\mathbf{k}} | i \rangle \delta_{kl} + m^{-1} \sum_n \left( \frac{\langle f | p_k(\mathbf{k}_2) | n \rangle \langle n | p_l(-\mathbf{k}_1) | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega_1} + \right. \\ \left. + \frac{\langle f | p_l(-\mathbf{k}_1) | n \rangle \langle n | p_k(\mathbf{k}_2) | i \rangle}{E_n - E_i + \hbar\omega_2} \right), \end{aligned} \quad (31.2)$$

где  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  — передаваемый вектор, а  $\omega = \omega_1 - \omega_2$ . Рассеяние передает системе энергию  $\hbar\omega$  и момент  $\hbar\mathbf{k}$  ( $\omega$  может иметь как положительный, так и отрицательный знаки).  $\rho_{\mathbf{k}}$  в матричном элементе (31.2) является пространственной фурье-компонентой от плотности заряда, а  $\mathbf{p}(\mathbf{k})$  — фурье-компонентой импульса системы.

Два члена в матричном элементе (31.2) связаны с двумя частями гамильтониана взаимодействия (31.1),  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(2)}$  и  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)}$ , соответственно. Эти два члена имеют различную зависимость от частоты. Первый зависит только от разности частот  $\omega$ , в то время как второй — от каждой из частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  по отдельности. Тем самым рассеяние имеет две компоненты: фоновую, которая не изменяется с одновременным сдвигом  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (за исключением слабо меняющегося множителя  $\omega_2/\omega_1$ ), и резонансную компоненту.

Рассмотрим вначале нерезонансный член. Если частота падающего света лежит в области слабого поглощения или в области прозрачности, резонансный член можно опустить. Поэтому дифференциальное сечение рассеяния может быть записано в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} r_0^2 (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)^2 S(\omega, \mathbf{k}), \quad (31.3)$$

где

$$\begin{aligned} S(\omega, \mathbf{k}) &= e^{-2} \sum_{fi} \left| \langle f | \rho_{-\mathbf{k}} | i \rangle \right|^2 \delta\left(\omega - \frac{E_f - E_i}{\hbar}\right) f(E_i) [1 - f(E_f)] = \\ &= \frac{1}{2\pi e^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle \end{aligned}$$

называется динамическим структурным фактором. Применение флуктуационно-диссипационной теоремы для флуктуаций  $\rho(\omega, \mathbf{k})$  дает

$$S(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{4\pi^2 e^2} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \text{Im}\left(-\frac{1}{\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})}\right) \quad (31.4)$$

(аналогично флуктуациям электрического поля (3.40); нулевые колебания не включаются в  $S(\omega, \mathbf{k})$ ).

Поскольку  $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$  является нечетной функцией  $\omega$ , из (31.4) можно легко показать, что

$$S(-\omega, \mathbf{k}) = e^{-\hbar\omega/k_B T} S(\omega, \mathbf{k}).$$

С учетом этого соотношения и выражения (31.3), видно, что антистоксова компонента комбинационного рассеяния ( $\omega < 0$ , т.е.  $\omega_2 > \omega_1$ ) в  $\exp(\hbar\omega/k_B T)$  раз слабее, чем стоксова компонента ( $\omega > 0$ , т.е.  $\omega_2 < \omega_1$ ). Особенности и поляризационные свойства данного вида рассеяния одинаковы для стоксовой и антистоксовой компонент.

Нерезонансное комбинационное рассеяние позволяет измерять функцию потерь энергии  $\text{Im}(-\tilde{\epsilon}^{-1}(\omega, \mathbf{k}))$ . Для рассеяния ВУФ-фотонов возможно исследовать только узкую область  $\mathbf{k}$  (поскольку  $|\mathbf{k}| \leq 2\omega_1/c \ll \pi/a$  в ВУФ-области энергий), в то время как комбинационное рассеяние рентгеновских лучей позволяет расширить область изменения  $\mathbf{k}$ .

Если частота падающего света находится в резонансе с переходом между двумя состояниями в диэлектрике, второй член в (31.2) начинает играть основную роль. Таким образом, рассеяние света связано с виртуальным поглощением кванта света и испусканием рассеянного фотона с переходом в некоторое новое конечное состояние. Тем самым резонансное рассеяние также позволяет исследовать низкоэнергетичные возбуждения в системе. Этот процесс является переходным процессом к обычной люминесценции. При сильном

взаимодействии в системе такое рассеяние может содержать члены, связанные с несколькими промежуточными переходами (например, двух- или многофононные процессы. Поэтому  $\omega$  и  $\mathbf{k}$  могут быть комбинациями частот и волновых векторов элементарных возбуждений (например,  $\omega = \pm\omega' \pm \omega'' \pm \dots$ ). Поскольку матричные элементы для резонансного и нерезонансного рассеяний отличаются друг от друга, наблюдение резонансного комбинационного рассеяния дает дополнительную информацию о симметрии и структуре промежуточных состояний.

В результате комбинационного рассеяния часто возникает малый сдвиг частоты по отношению к первичной частоте фотона  $\omega_1$ . Поэтому для таких исследований должны использоваться узкие линии источников света и вторичные монохроматоры с высоким разрешением. Лазеры являются наиболее применимыми источниками.

Когда энергия фотона  $\hbar\omega_1$  находится в области далекого рентгена, электроны, взаимодействующие со светом, могут рассматриваться как свободные. При этом рассеяние превращается в хорошо изученное комптоновское рассеяние.

## Глава 5

### Техника оптических измерений в вакуумной ультрафиолетовой области спектра

#### § 32 Техника измерения с лабораторными источниками излучения

##### 32.1 Общие особенности исследования вторичных процессов

Интенсивность любого вторичного процесса (в частности, люминесценции) зависит от очень большого числа факторов: интенсивности возбуждающего света, спектрального состава возбуждения, длины волны регистрируемого света, температуры образца, временной структуры излучения и т. д. и т. п. Поскольку число параметров велико, для исследования вторичных процессов приходится измерять большое число различных зависимостей.

Рис. \*. Схема спектроскопических исследований твердого тела: 1 — источник света; 2 — первичный монохроматор; 3 — образец; 4 — фотоприемник (абсорбция, отражение); 5 — вторичный монохроматор; 6 — фотоприемник вторичного излучения; 7 — каналы дополнительного воздействия на образец (температура, электрические и магнитные поля, ИК-стимуляция и др.); 8 — каналы регистрации неоптической информации, с образца (фотоэлектроны, фотопроводимость, фотоэлектрическая поляризация и др.)

Общая схема исследования вторичных процессов изображена на рис. \*. Схема имеет чрезвычайно условный характер, отдельные элементы могут быть как более сложными, так и отсутствовать вообще. От источника света 1 через монохроматор или фильтр 2 возбуждающее излучение падает на образец 3. Для исследования температурных зависимостей необходимо измерять температуру образца термометром 8 (с датчиком в виде термопары, термосопротивления и пр.),

а в случае работы с температурами ниже комнатной образец должен находиться в криостате. Свечение образца проходит через монохроматор или фильтр 5 и регистрируется приемником 6 (ФЭУ, ВЭУ, фотодиод, фотосопротивление и прочее в зависимости от длины волны измеряемого излучения). Установка такого типа позволяет исследовать различные характеристики люминесценции.

Спектром люминесценции, или спектром свечения, называется зависимость интенсивности свечения, исходящего от образца при облучении его квантами фиксированной энергии или светом с известным спектральным распределением, приходящегося на единицу длин волн  $dI_{\text{lum}}/d\lambda$  (или на единицу энергии квантов  $dI_{\text{lum}}/d(h\nu)$ ) света люминесценции, от длины волны  $\lambda$  (или энергии квантов  $h\nu$ ) света люминесценции (рис. \*). В идеальном случае падающее излучение должно быть монохроматично, однако схема с двумя монохроматорами не является светосильной, поэтому в простых установках используют резонансные свойства фильтров или самих источников света.

Эти спектры в зависимости от анализируемых параметров удобно рисовать в виде *a* или *б*, т.е. в зависимости от длины волны свечения или энергии квантов свечения. Поскольку спектр свечения представляет собой спектральное распределение света, то при переходе от *a* к *б* необходимо умножить интенсивность на множитель  $d(h\nu)/d\lambda \sim 1/(h\nu)^2$  с тем, чтобы площадь под кривой оставалась постоянной.

При получении спектров, изображенных на рис. \*, необходимо учитывать аппаратную функцию прибора, включающую в себя и чувствительность регистрирующего устройства к различным длинам волн. Рассчитать такую функцию чрезвычайно сложно, поэтому реально ее измеряют, используя источники с известным спектром. В области видимого света и ближнего ультрафиолета таким источником является излучение нагретой до известной температуры ленты специальной вольфрамовой лампы, излучение которой с точностью до так называемого коэффициента серости совпадает со спектром излучения абсолютно черного тела. Вольфрамовая лампа ставится на место образца, тем самым можно по измеренному спектру и расчетному спектру излучения вольфрамовой лампы вычислить аппаратную функцию прибора. Вся эта калибровка является довольно сложной задачей, поэтому до сих пор в ряде работ приводятся спектры, не исправленные на аппаратную функцию. В том случае, если из спектра получают информацию качественного характера (на уровне наличия или отсутствия полос свечения), можно мириться с отсутствием таких исправлений.

Второй широко распространенной группой измерений являются измерения спектров возбуждения люминесценции (или других вторичных процессов). При этом, вообще говоря, необходимо также

использовать монохроматизацию вторичного свечения, поскольку спектры возбуждения люминесценции разной энергии квантов различны. Наиболее часто используемая монохроматизация — применение фильтров, вырезающих определенную полосу свечения. В том случае, если монохроматизация излучения не используется, говорят об интегральной люминесценции. Однако из-за различной чувствительности фотоприемников при разных длинах волн регистрируемый сигнал пропорционален интегралу  $\int d\lambda S(\lambda) dI/d\lambda$ , который отличается от интегральной люминесценции множителем  $S(\lambda)$  в подынтегральном выражении, который учитывает спектральную чувствительность детектора и геометрические факторы типа (\*). В связи с этим сравнение экспериментальных данных по интегральной люминесценции, полученных на различных установках, требует некоторой осторожности.

Рис. \*. Зависимость интенсивности свечения образца от длины волны (а) и энергии (б)

В том случае, когда спектр свечения сильно изменяется при изменении энергии квантов возбуждающего света, спектр возбуждения интегральной люминесценции не дает точной картины преобразования энергии в твердом теле. Даже в случае выделения монохроматического свечения спектр возбуждения не дает непосредственно информацию о различных каналах, по которым идет релаксация возбуждений. Рассмотрим для примера случай, когда спектр свечения состоит из двух пересекающихся полос (для большинства кристаллофосфоров спектр еще сложнее). При этом наиболее часто используемый путь регистрации — вырезание фильтрами или монохроматором области длин волн вблизи максимумов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . При этом на основании двух спектров возбуждения пытаются анализировать различные каналы люминесценции. Однако до сих пор редко учитывают перекрытие полос, при котором на длине волны  $\lambda_2$  вносит вклад полоса с максимумом на  $\lambda_1$ . В связи с этим актуальными представляются различные методы математической обработки результатов измерений, в частности, разложение спектров свечения на отдельные полосы и построение зависимостей параметров полос (амплитуды, полуширины, положения, асимметрии) от длины волны возбуждающего света. Измерения такого рода требуют высокой степени автоматизации установок, поскольку объем перерабатываемой информации очень большой. Кроме того, для выбора типа подгоночных кривых (гауссовых, лорентцевых или более сложных) необходимо знать модель центра свечения.

Вообще говоря, наиболее информативными должны быть измерения спектров свечения и возбуждения при сканировании обоими монохроматорами 2 и 5 (см. рис. \*). Получаемые при этом трехмерные картины наглядно показывают перекачку энергии из одного

канала люминесценции в другой. Однако даже на автоматизированных установках такие измерения занимают очень много времени (если не использовать оптические многоканальные анализаторы - ОМА).

При исследовании спектров возбуждения люминесценции наиболее ярко проявляются все сложные явления, возникающие в кристаллофосфорах и затуманивающие картину. Так, одной из наиболее характерных особенностей кристаллофосфоров является нелинейность процессов, возникающая уже при очень малых интенсивностях возбуждающего света. При этом процессы в кристаллофосфорах зависят, в частности, от числа квантов возбуждающего света  $i$ , поглощенных единицей объема. Если не принимать специальных мер, то интенсивность света, падающая на образец через монохроматор 2 от источника 1, обычно сильно зависит от длины волны возбуждающего света. Поэтому при возбуждении квантами разной энергии  $h\nu$  меняется интенсивность возбуждения  $i$ , и выделение роли энергии квантов  $h\nu$  из общей картины является сложной задачей. Некоторые установки снабжаются устройствами, стабилизирующими интенсивность падающего света по длине волны (для этой цели применяется изменение щелей, управление током источников света и т. д.). При таком управлении, однако, не полностью решается задача создания одинаковой плотности  $i$  поглощенного единицей объема возбуждающего света, поскольку с изменением коэффициента поглощения при изменении  $h\nu$  меняется как плотность, так и распределение поглощенной энергии. Поэтому задача интерпретации спектров возбуждения при изменяющейся интенсивности падающего света сильно усложняется. Установки со стабилизацией падающего потока по спектру являются очень сложными, и эта схема используется редко. В большинстве случаев такая стабилизация не проводится. При этом из-за различных спектральных особенностей установок при сильной зависимости от интенсивности спектры возбуждения одного и того же вещества, полученные на разных установках, могут существенно различаться.

Другой особенностью кристаллофосфоров является инерционность их свечения, в ряде случаев достигающая больших величин. При этом процессы, происходящие в кристаллофосфоре, зависят, вообще говоря, от предыстории образца. Поэтому при исследовании спектров возбуждения образцов с длительным разгоранием и затуханием важно приведение к одним начальным условиям в при каждой энергии квантов возбуждения  $h\nu$ . Следствием этого является невозможность в ряде случаев записи спектров возбуждения при непрерывном сканировании по спектру.

Инерционность образцов может измеряться с помощью различных модуляторов при применении стационарных источников света или с использованием временной структуры импульсных источников света.



Кроме всего прочего, интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры образца. Более того, бывают случаи неоднозначной зависимости от температуры, когда наблюдается гистерезис при охлаждении и последующем нагреве образца. Поэтому система поддержания температуры или программного ее изменения (чаще всего криостат с нагревателем и термодатчиком) также является одним из сложных узлов спектроскопических установок для исследования люминесценции.

### 32.2 Лабораторные установки

Рис. 33. Монохроматор скользящего падения на область спектра 9–90 нм: 1 — источник ультрафиолетового излучения — разряд Пеннинга; 2 — входная щель; 3 — вакуумные затворы; 4 — сферическая решетка с радиусом кривизны 3 м; 5 — вакуумная телескопическая муфта; 6 — выходная щель; 7 — вторичный электронный умножитель открытого типа с фотокатодом из CuI; 8 — держатель образца

Рассмотрим некоторые оптические установки, используемые в исследованиях оптических характеристик и возбуждения люминесценции твердых тел в диапазоне вакуумного ультрафиолетового излучения [\*]. Опишем установку для проведения экспериментов в области от 13 до 26 эВ. Для этих измерений использовался вакуумный монохроматор скользящего падения по схеме Водара, рассчитанный на работу в области от 9 до 90 нм (рис. \*). Кинематическая схема прибора выбрана так, что входная щель, решетка радиусом кривизны 3 м и выходная щель находятся на круге Роуланда. Прибор, оснащенный мощной системой откачки, позволяет проводить измерения спектров отражения в области энергий от 13 до 26 эВ с лабораторными источниками вакуумного ультрафиолета. В этих экспериментах в качестве источника применялся разряд Пеннинга в газе (рис. \*).

При разряде Пеннинга в воздухе удается получить достаточно большое количество (порядка 50) отсчетных точек спектра в области от 13 до 26 эВ. Источник имеет линейчатый спектр. Линии первого и второго порядков пространственно разрешены. Эти обстоятельства позволяют проводить измерения без пленочных фильтров для подавления высших порядков.

Рис. \*. Схематическое изображение ячейки Пеннинга: 1 — постоянный магнит; 2 — алюминиевый катод; 3 — кольцевой анод

Рис. \*. Схема установки для измерения оптических характеристик твердого тела в области 50–250 нм: 1 — капиллярная лампа с проточным водородом; 2 — входная щель; 3 — вакуумные затворы; 4 — дифракционная решетка; 5 — мотор поворота решетки; 6 — выходная щель; 7 — криостат с образцом; 8, 9 — приемник излучения от образца; 10 — приемник опорного сигнала; П — усилитель постоянного тока; 12 — электронный потенциометр

В качестве приемника вакуумного ультрафиолетового излучения применялся вторичный электронный умножитель (ВЭУ) открытого типа с фотокатодом из  $\text{CuI}$ . Этим умножителем последовательно измерялась интенсивность падающего и отраженного от образца излучений в максимуме каждой линии спектра источника. Юстировка умножителя и образца производилась таким образом, чтобы и падающее и отраженное от образца излучения попадали на одну и ту же часть фотокатода.

Измерения в области энергий возбуждающего излучения 3–14 эВ проводились на вакуумном монохроматоре по схеме Сейя-Намиока (рис. \*). Источником ультрафиолетовой радиации служила водородная проточная лампа мощностью 200 Вт. Водород получался в электролизере и после очистки и осушки поступал через калиброванный натекатель в лампу. Система дифференциальной откачки монохроматора, откачивая водород непосредственно перед входной щелью, давала возможность поддерживать необходимый вакуум в приборе.

Газовый разряд в водороде и инертных газах излучает не только отдельные спектральные линии, но и непрерывный спектр (континуум), расположенный в УФ-области спектра. Следует отметить, что именно в этой области источники теплового излучения недостаточно эффективны ввиду того, что кривая Планка быстро спадает в сторону коротких волн. Например, излучательная способность черного тела при  $T = 4000$  К с уменьшением длины волны от 600 до 100 нм падает в  $10^9$  раз.

Водородные лампы [\*] излучают непрерывный спектр в области 500–170 нм и многолинейчатый — в области 90–170 нм (рис. \*). В этой области спектра находится континуум рекомбинационного излучения атомов водорода, расположенный за границей балмеровской серии, а также молекулярное непрерывное излучение, возникающее при переходах молекул  $\text{H}_2$  в неустойчивое состояние с последующей диссоциацией и захватом свободного электрона. Многолинейчатый спектр в области 90–170 нм вызван электронными переходами в молекуле  $\text{H}_2$ . При хорошем разрешении спектрального прибора спектр водородной лампы в этой области имеет вид отдельных линий, а при плохом разрешении — широких полос.

Рис. \*. Газоразрядные источники ВУФ-излучения: а — спектральная интенсивность свечения проточной водородной лампы; б — континуумы инертных газов

Лампы с гелием, неоном, аргоном, криптоном и ксеноном дают континуумы, смещенные в коротковолновую область (до 21 эВ у Ne). Эти спектры возникают при электронных переходах в молекулярных образованиях инертных газов, существующих в разряде, в результате чего молекула оказывается в неустойчивом состоянии и

диссоциирует с последующей рекомбинацией. С увеличением массы атома непрерывный спектр смещается в сторону длинных волн в соответствии со смещением границ серий ионов инертных газов. Непрерывные спектры в инертных газах возбуждаются в мощном высокочастотном или импульсном разряде при давлении порядка 10–100 мм рт. ст. Вид получаемого спектра несколько зависит от метода возбуждения.

Спектр лампы за выходной щелью регистрировался по свечению салицилата натрия, обладающего в указанной области возбуждения постоянным квантовым выходом. Образец в криостате помещался таким образом, чтобы часть возбуждающего излучения попадала на окно с нанесенным на него салицилатом натрия. Это деление луча на выходе прибора позволяло регистрировать излучение образца и интенсивность монохроматического возбуждающего излучения одновременно. Регистрация производилась двумя фотоэлектронными умножителями, сигналы с которых после усилителей постоянного тока подавались на самопишущие потенциометры ЭПП-09. Перед ФЭУ, регистрирующим излучение образца, помещались фильтры либо, устанавливался монохроматор ЗМР-2.

Была учтена различная геометрия расположения исследуемого образца сравнения. Отношение интенсивностей двух сигналов, измеренных одновременно, оставалось постоянным на всех длинах волн, т. е. оптическое деление не вносило дополнительных ошибок.

Чтобы избежать наложения порядков, на выходе монохроматора Сейя-Намиока вводился фильтр из фтористого лития. Конструкция окна из LiF была такова, что обеспечивала вакуумное разделение криостата и монохроматора. Это обстоятельство использовалось нами в измерениях при низких температурах, чтобы не допустить осаждения масла вакуумных насосов на образце.

Экран с салицилатом натрия, помещенный перед вторым окном криостата, давал возможность измерять спектры отражения луча от монокристалла под углом  $11^\circ$ . Для контроля был измерен спектр отражения от свежего скола монокристалла KCl. Результаты дали хорошее совпадение со спектрами KCl, полученными другими авторами.

## § 33 Синхротроны и накопители как источники излучения

Синхротроны и электронные накопительные кольца являются источниками синхротронного излучения (СИ), используемого для фундаментальных исследований в таких областях спектра, в которых отсутствуют достаточно интенсивные источники традиционных типов. Это относится, например, к рентгеновской, мягкой рентгеновской и вакуумной ультрафиолетовой областям спектра. Синхротроны и электронные (позитронные) накопительные кольца испускают сильное электромагнитное излучение, обладающее непрерывным спектром, простирающимся от инфракрасной до рентгеновской области, остронаправленное и имеющее высокую степень поляризации. Благодаря этим свойствам СИ стало важным инструментом исследования в физике твердого тела, атомной и молекулярной физике, радиационной химии и фотохимии, молекулярной биологии и в других областях науки и техники. Многообещающим является применение синхротронного излучения для исследования высокоэнергичных возбуждений в физике и химии. Благодаря высокой интенсивности и поляризации по сравнению с излучением рентгеновских трубок, СИ открывает новые возможности исследований в быстро развивающихся областях современной науки, особенно молекулярной биологии, физике поверхности, физике фазовых переходов и других областях. СИ играет важную роль в нелинейной оптике (накачка лазеров синхротронным излучением, разработка лазеров на свободных электронах и т.д.). Интенсивное развитие в последнее время получают важные технологические применения СИ, в частности, в рентгеновской литографии для микроэлектроники и других областях (Кунц).

### 33.1 Свойства синхротронного излучения, важные для применений

В этом разделе мы опишем свойства СИ, которые наиболее важны для практических применений. СИ ультрарелятивистского электрона благодаря релятивистским эффектам является остронаправленным (Иваненко, Швингер, Тернов). Оно сосредоточено в плоскости орбиты ускорителя и в каждый момент заключено в конусе с углом раствора  $\theta = 1/\gamma$  вблизи касательной, где  $\gamma = E/m_0c^2$  —

релятивистский фактор излучающего электрона. Благодаря высокой направленности, излучение приходит в точку наблюдения в виде короткого импульса длительностью  $\Delta\tau = 1/\omega_0\gamma$ , где  $\omega_0 = c/2\pi R$  — частота обращения электрона по орбите. Эффект Доплера приводит к тому, что максимум мощности излучения не приходится на частоту  $\omega_0$ , а смещен в область более высоких частот:

$$\Delta t = \Delta\tau (1 - \beta \cos\theta) \approx \Delta\tau \gamma^{-2} = \frac{1}{\omega_0 \gamma^3},$$

где  $\Delta t$  — время, в течение которого наблюдатель видит импульс СИ от электрона,  $\theta$  — угол наблюдения, а  $\beta = v/c$ . Отсюда следует естественный вывод о том, что максимум излучения смещается в область высоких частот

$$\omega \sim (\Delta t)^{-1} \sim \omega_0 \gamma^3,$$

и критическая длина волны излучения равна

$$\lambda_c = \frac{4\pi R}{3} \frac{1}{\gamma^3} = 0,559 \frac{R}{E^3}.$$

Длина волны  $\lambda_{\max} = 0,42\lambda_c$ , определяющая максимум спектрального распределения излучения, может быть оценена как

$$\lambda_{\max} = 0,254 \frac{R}{E^3},$$

где радиус орбиты  $R$  выражен в метрах, энергия  $E$  измеряется в ГэВ,  $\lambda$  — в нанометрах. Даже такой упрощенный анализ, проведенный Гудвином, 1969 в обзорной статье, дает две важнейших характеристики СИ: угловую расходимость излучения и длину волны излучения в максимуме спектра.

Мгновенная мощность  $I(\lambda, \psi)$ , проходящая через угол в один радиан и приходящаяся на единицу длины волны, излучаемая одним электроном с энергией  $E$ , движущимся по круговой орбите, может быть вычислена с помощью уравнения

$$I(\lambda, \psi) = \frac{3^3}{2^5 \pi^3} \frac{e^2 c}{R^3} (\lambda_c / \lambda)^4 \gamma^8 [1 + (\gamma\psi)^2]^2 \times \left\{ \mathbf{K}_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} \mathbf{K}_{1/3}^2(\xi) \right\}, \quad (33.1)$$

где  $\psi$  — угол между направлением излучения и плоскостью орбиты,  $\mathbf{K}$  — модифицированная функция Бесселя с аргументом

$\xi = (\lambda_c / 2\lambda) [1 + (\gamma\psi)^2]^{2/3}$ . С помощью этого уравнения можно рассчитать как спектральное, так и угловое распределение интенсивности синхротронного излучения. Для спектрального распределения излучения одного электрона можно получить следующее выражение:

$$I(\lambda) = \frac{3^{5/2} e^2 c}{16\pi^2 R^3} \gamma^7 G(y), \quad (33.2)$$

где  $\gamma = \lambda_c / \lambda$ ,  $G(y) = y^3 \int_y^\infty \mathbf{K}_{5/3}(\eta) d\eta$ .

Подставляя в него значение критической длины волны  $\lambda_c = 0,559 R/E^3$ , можно получить более компактное выражение для оценки полной интенсивности излучения электрона во всех направлениях:

$$I(\lambda) = 4,88 \cdot 10^3 E \lambda_c^{-2} G(y).$$

Переходя к энергии фотонов, можно получить число фотонов, испускаемых за секунду в спектральную область в 1 нм, в 1 миллирадиан кольцевым током электронов в 1 миллиампер:

$$N(\lambda) = 2,46 \cdot 10^{13} y^{-2} G(y) E \lambda^{-1}.$$

Кривая спектрального распределения СИ напоминает для моноэнергетических электронов, по виду напоминает кривую Планка для излучения абсолютно черного тела (для которой  $\lambda_{\max} T = 2,896 \cdot 10^6$ , где длина волны максимума  $\lambda_{\max}$  выражена в нанометрах, а температура черного тела  $T$  — в градусах Кельвина). Мощность СИ  $W$  для различных энергий электронов приведена на рис. \*. Пользуясь таким сравнением, синхротрон ДЭЗИ с  $\lambda_c = 0,082$  нм подобен черному телу с температурой около  $10^7$  К, а синхротрон ФИАН на 680 МэВ — около  $1,5 \cdot 10^6$  К. Другими наземными источниками, обладающими таким спектром, могут быть только высокотемпературная плазма и ядерный взрыв — намного менее удобные источники для спектроскопических исследований.

Рис. \*. Рассчитанная излучаемая мощность  $W$  СИ в эрг/сек-Å в зависимости от длины волны (в Å) при различных энергиях электрона (в ГэВ)

Уравнение (33.2) может быть также использовано для расчета потерь энергии одного электрона на оборот:

$$\Delta E \approx 88,5 E^4 / R,$$

где  $\Delta E$  выражено в КэВ,  $E$  — в ГэВ, а  $R$  — в метрах.

Адо и Черенков 1956 одними из первых исследовали спектральное распределение интенсивности СИ. Результаты этих экспериментов, проведенные в видимой области спектра для энергий электронов в 150, 225 и 250 МэВ, оказались в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями.

Эксперимент, в соответствии с теорией, показал, что линейно-поляризованная компонента, электрический вектор которой перпендикулярен плоскости орбиты ( $\pi$ -компонента) имеет характерное угловое распределение с минимумом в плоскости орбиты (рис. \*). Компонента с электрическим вектором в плоскости орбиты ( $\sigma$ -компонента), наоборот, имеет максимум в плоскости орбиты. Излучение вблизи плоскости орбиты практически полностью линейно поляризовано (эксперимент показывает, что провал в угловом распределении  $\pi$ -компоненты не достигает нуля). При выделении излучения в плоскости орбиты можно получить линейно-поляризованный свет со степенью поляризации до 98%. Даже после усреднения по всем углам и длинам волн степень линейной поляризации остается очень высокой — порядка 75%. Степень поляризации, которая является функцией длины волны и угла, может быть вычислена из соотношения

$$P(\lambda, \psi) = \frac{I_{\sigma} - I_{\pi}}{I_{\sigma} + I_{\pi}} = \frac{[1 + (\gamma\psi)^2] K_{2/3}^2 - (\gamma\psi)^2 K_{1/3}^2}{[1 + (\gamma\psi)^2] K_{2/3}^2 + (\gamma\psi)^2 K_{1/3}^2}.$$

Используемые в этом уравнении обозначения аналогичны используемым в уравнении (33.1).

Ф.А.Королев и О.Ф.Куликов (Королев, Куликов, 1960 и Королев и др., 1962) и их соавторы были пионерами в исследовании зависимости поляризации синхротронного излучения от угла. На синхротроне ФИАН им. П.Н.Лебедева на 280 МэВ они получили фотографии углового распределения интенсивности линейно поляризованной компоненты синхротронного излучения при различных энергиях электронов вплоть до 250 МэВ.

Временная структура синхротронного излучения зависит от машины. В синхротронах частота повторения цикла ускорения часто равна 50 Гц, что определяет частоту повторения пакетов импульсов синхротронного излучения. Эти пакеты внутри имеют импульсную структуру с частотой, равной частоте вращения электронов по орбите  $\omega_0 = c/2\pi R$ . Длина сгустка электронов (банча) определяет длительность этих импульсов, которая достигает сотен пикосекунд. Если на орбите находится одновременно несколько банчей, частота повторения кратна частоте вращения  $\omega' = N\omega_0$ , где  $N$  — число банчей.

В накопительных кольцах электроны удерживаются на орбите в течение часов. Для этих машин важными параметрами являются длина банча, минимальное значение которой достигает нескольких

сантиметров (что определяет длительность импульса порядка 100 пс), число банчей на орбите и период обращения электронов по орбите. Интенсивность импульсов синхротронного излучения медленно спадает из-за потерь частиц при их движении по орбите.

Очевидно, накопительные кольца обладают большими преимуществами перед синхротронами как источники СИ, в частности, по той причине, что в течение всего рабочего режима (после накопления) СИ испускается моноэнергетическими электронами. В отличие от накопительных колец, на синхротронах приходится из всего цикла накопления выделять с помощью механического модулятора временное окно, (длительностью порядка 5 мс при частоте работы синхротрона 50 Гц), в течение которого электроны предполагаются моноэнергетическими. Это требование существенно снижает эффективность синхротронов как источников СИ.

Накопители электронов как источники СИ имеют перед синхротронами и другие преимущества, например, меньшее поперечное сечение электронного пучка, возможность накопления большого числа частиц на орбите, высокий вакуум ( $10^{-9}$  Тор), низкий уровень фонового излучения вокруг накопительного кольца, что дает возможность размещать оборудование в непосредственной близости от источника. В качестве источников синхротронного излучения синхротроны сыграли важную историческую роль в развитии и применении СИ — благодаря им было открыто синхротронное излучение, они использовались для последовательного изучения его свойств, и еще сейчас они используются для экспериментов с СИ. Будущее, однако, принадлежит накопительным кольцам — они сейчас используются как специализированные источники синхротронного излучения. В таблице 5.1 перечислены характеристики работающих в настоящее время источников СИ (синхротронов и накопительных колец) в России.

### 33.2 Преимущества применения источников синхротронного излучения для спектроскопии

Суммируя изложенное выше в этой главе, необходимо указать, что преимущества потенциального использования СИ в качестве инструмента исследования, определяется следующим сочетанием свойств этого излучения (см., например, Кулипанов и Скринский, 1977):

- 1) СИ, по-видимому, является единственным источником излучения, который имеет приемлемую интенсивность в области 20–50 нм, и который не уступает по интенсивности источникам с линейчатым спектром в области 50–150 нм. В коротковолновой области ВУФ-диапазона и в области УМР интенсивность СИ от электронов с энергией порядка нескольких ГэВ на несколько порядков величины



превышает интенсивность других источников рентгеновского излучения.

2) СИ является единственным мощным источником излучения, который имеет непрерывный спектр в областях ВУФ и УМР.

3) СИ является единственным интенсивным источником излучения в ВУФ и УМР диапазонах, который имеет хорошо предсказываемую и высокую степень поляризации. При этом можно получать как линейную поляризацию (в плоскости орбиты), так и правую и левую круговую поляризацию.

4) Спектральное и угловое распределение излучения электрона может быть рассчитано с высокой точностью.

5) Поскольку СИ сфокусировано внутри малого угла, лежащего в плоскости орбиты, его интенсивность падает обратно пропорционально первой степени расстояния (если собирать все излучение в вертикальной плоскости), а не согласно традиционному закону обратной пропорциональности квадрату расстояния. Благодаря этой особенности СИ, эксперименты могут проводиться достаточно далеко от источника излучения, где радиационный фон уже достаточно слаб.

6) Чрезвычайно интересны временные характеристики СИ. Источники СИ могут использоваться для получения ультракоротких интенсивных импульсов света длительностью 100 пс с частотой порядка нескольких мегагерц, с высокой степенью стабильности амплитуды и повторяемости формы.

7) Поскольку сам источник излучения движется со скоростью, близкой к скорости света, можно сконструировать специальные устройства, значительно повышающие интенсивность излучения, собираемого в точке («магические зеркала», которые были предложены в работе Лопез-Дельгадо и Зварца, 1976). Эта особенность особенно важна при применении СИ в нелинейной оптике.

8) Высокий вакуум источника, например, в камере синхротрона или накопительного кольца ( $10^{-9}$  Тор), является существенным преимуществом перед часто используемыми источниками, в которых эффективное давление составляет порядка 100 Тор (газоразрядные источники). В частности, в установках для исследования поверхности может быть достигнут тем самым сверхвысокий вакуум.

## § 34 Спектроскопия с использованием синхротронного излучения

### 34.1 Каналы синхротронного излучения

Уникальные свойства СИ не могут быть использованы без разработки специальных установок для синхротронов и накопительных колец. Мы не будем обсуждать конструкцию собственно источников СИ, поскольку они подробно описаны в учебниках по ускорителям.

Рассмотрим каналы синхротронного излучения и их устройство. Общим требованием ко всем каналам на синхротронах и накопительных кольцах является требование защиты вакуума в камере источника синхротронного излучения. Каналы подразделяются на невакуумные и вакуумные, в зависимости от области спектра, на которую они рассчитаны (первые применяются в рентгеновской области спектра, а вторые — в области вакуумного ультрафиолета или ультрамягкого рентгена). Рентгеновское излучение в диапазоне длин волн короче 0,5 нм выводится через выходное окно из бериллиевой фольги (толщиной 100—200 мкм). Такое излучение проходит через атмосферу. Намного сложнее выводить СИ через вакуумные каналы, поскольку вакуумная камера соединена с экспериментальной станцией непосредственно через канал.

Рассмотрим типичный вакуумный канал для СИ (рис. ??). В ускорителях вакуум может достигать  $10^{-7}$  Тор, а в накопителях —  $10^{-9}$  Тор. Канал должен быть присоединен к источнику СИ так, чтобы вакуум в источнике (ускорителе или накопителе) не был испорчен. Тем самым первая часть канала должна откачиваться до вакуума в источнике, то есть вакуум должен быть одинаковой степени. При использовании дифференциальной откачки вакуум на выходе канала может быть значительно хуже.

Основным элементом канала является вакуумированный светопровод, ось которого направлена по касательной к орбите электронов. Камера имеет второе окно, которое используется для юстировки канала с помощью лазера при неработающем ускорителе (такой способ юстировки особенно важен на синхротронах из-за высокого радиационного фона). После того, как лазерный луч выставляется по пучку синхротронного излучения, то при выключенном источнике СИ для юстировки канала и спектральной аппаратуры используется луч

лазера. Вакуумный светопровод имеет диафрагмы, которые отсекают СИ, отраженное от стенок канала, а также имеет аварийный высокоскоростной клапан, который автоматически закрывается, если вакуум в канале нарушается, и открывается лишь после того, как датчики вакуума в канале регистрируют восстановление требуемого вакуума.

Клапан радиационной защиты расположен в стене радиационной защиты в зале ускорителя. Этот клапан защищает канал от радиационного фона во время юстировки элементов канала. Радиационный клапан состоит из свинцовой заслонки, которая перекрывает пучок при входе в канал. Каналы СИ обычно откачиваются безмасляными насосами. В первой части канала, установленного на накопительном кольце, вакуум должен быть лучше  $10^{-9}$  Тор. Для соединения фланцев отдельных элементов светопровода используются специальные уплотнения. Эти уплотнения обычно являются металлическими (алюминий, медь, золото, индий и пр.) и предназначены для работы в сверхвысоком вакууме и выдерживают нагрев системы до высокой температуры. Для низковакуумных узлов применяются уплотнения из специальной резины и тефлона.

Для откачки системы используются турбомолекулярные, сорбционные и магниторазрядные насосы. Например, на синхротроне «Пахра» для откачки канала используются магниторазрядные насосы «НОРД-100» и «НОРД-250». Число насосов и их расположение определяются свойствами канала: его геометрией (длиной, сечением, изгибами и т. д.), материалом, из которого он изготовлен, натеканием в данной секции канала (например, при проведении экспериментов, в которых часть материала испаряется, в систему добавляется газ и проч.). Если система дифференциальной откачки функционирует правильно, к накопительным кольцам могут присоединяться даже устройства с плохим вакуумом (например, монохроматор РСМ-500 в канале накопительного кольца ВЭПП-2М). Длины каналов могут изменяться в широких пределах. Например, ВУФ-канал МГУ, построенный на синхротроне ФИАН С-60 в 1968 году и являвшийся первым каналом в СССР, был длиной 4 метра, канал синхротрона «Пахра» имеет длину порядка 25 м, а канал синхротрона DESY имел длину 40 м. Такое удаленное расположение спектральных инструментов от источника излучения в первую очередь связано с необходимостью экранирования экспериментальной установки от очень высокого радиационного фона на синхротронах. Естественно, такое удаленное расположение спектрального инструмента от источника света возможно только благодаря острой направленности СИ. На расстоянии 40 м вертикальный размер пятна СИ синхротрона DESY достигает всего 4 см.

Каналы СИ часто имеют в своем составе прерыватели пучка (модуляторы) и датчики-мониторы. Модуляторы на синхротронах

использовались для формирования опорного уровня в резонансных усилителях. Модуляторы на накопителях позволяют исследовать относительно медленные процессы (со временами порядка миллисекунд и более). В дополнение к механическим модуляторам, применяются обычные оптические затворы, которые по команде перекрывают поток синхротронного излучения.

Опорный сигнал, пропорциональный интенсивности СИ, может быть получен, например, введением в канал отражателя (зеркала или экрана), который отклоняет часть излучения из пучка на детектор, сигнал которого по интенсивности пропорционален интенсивности СИ. Датчик опорного сигнала часто помещается за выходной щелью монохроматора, и при этом амплитуда этого сигнала оказывается пропорциональна интенсивности монохроматизированного СИ, падающего на образец. Иногда в качестве опорного сигнала используется сигнал, пропорциональный числу электронов на орбите. Такая система использовалась на ВУФ-канале синхротрона С-60.

Выше рассматривались каналы СИ на синхротронах. В настоящее время основными источниками СИ являются накопительные кольца. Часто используется СИ электрон-позитронных накопителей на встречных пучках. Такие накопительные кольца создавались для целей физики высоких энергий. Электронные накопители в настоящее время строятся по всему миру специально как источники синхротронного излучения. Примерами такого рода источников могут служить накопитель «Tantalus-1» Висконсинского университета, накопитель INS-SOR Токийского университета, источник СИ в Дарсбери (Великобритания), в Берлине и в других местах. Специально сконструированные накопительные кольца, на которых основное внимание уделяется выводу каналов СИ, обеспечивают намного более широкие возможности для проведения экспериментальных исследований с СИ. На таких накопительных кольцах может быть более десятка каналов (например, на кольце BESSY в Берлине).

Хотя накопительные кольца предъявляют более суровые требования к вакууму каналов, они являются намного более удобными источниками СИ: их ток намного выше, поперечное сечение пучка меньше, а уровень радиационной опасности намного ниже. Уровень радиационного фона на накопительных кольцах настолько низок, что эксперименты можно проводить в непосредственной близости от кольца при наличии локальной защиты в плоскости орбиты. Вследствие этого конструкция компонентов каналов СИ может быть существенно упрощена.

Примером могут служить каналы СИ накопительных колец Института ядерной физики СО РАН в Новосибирске. Накопитель ВЭПП-3, который создает более жесткое излучение, используется в основном в экспериментах в рентгеновской области спектра. На этом накопительном кольце синхротронное излучение выводится через

окно из бериллиевой фольги. Окно состоит из двух слоев фольги, каждая из которых имеет толщину от 100 до 300 мкм. Пространство между этими фольгами откачано (с тем, чтобы защитить вакуум камеры накопителя при разрыве одной из фольг). Такой канал использовался в серии экспериментов по рентгеноструктурному анализу в молекулярной биологии. Он также использовался и для экспериментального исследования ВУФ-люминесценции кристаллов при возбуждении рентгеновским излучением. Другой накопитель — ВЭПП-2М — имел несколько каналов СИ. Спектроскопический канал, на котором стоял рентгеновский монохроматор РСМ-500, имел три секции дифференциальной откачки. Такая схема позволяла проводить эксперименты на выходе канала при вакууме порядка  $10^{-4}$  Тор, поддерживая вакуум на входе канала в соответствии с вакуумом в камере накопителя, то есть  $10^{-9}$  Тор. На другом канале этого накопительного кольца был установлен монохроматор нормального падения, который использовался, в основном, для калибровки ВУФ-детекторов. Каналы накопителя ВЭПП-2М имели аварийные клапаны со временем срабатывания порядка 0,1 с.

На накопительном кольце ВЭПП-3 установлен сверхпроводящий вигглер. Вигглер со слабым магнитным полем является важным элементом канала. Использование этого устройства позволяет получить более жесткое излучение при той же энергии электронов в ускорителе или в накопительном кольце. При помещении вигглера в прямолинейный участок синхротрона или накопительного кольца интенсивность излучения может быть существенно повышена по сравнению с обычным СИ из поворотного магнита.

Излучение вигглера имеет уникальные поляризационные свойства. В спиральном вигглере излучение с правой круговой поляризацией может быть сменено на левую круговую поляризацию переключением тока в обмотках магнита. Такие устройства имеют и особые спектральные свойства. В принципе они могут генерировать почти монохроматическое излучение без использования дополнительных диспергирующих элементов, что в этой области спектра ранее было невозможно.

Как отмечалось, среди ряда практических применений СИ наиболее интересным оказалось его использование в экспериментах по спектроскопии твердого тела. Исследования подобного рода в нашей стране начались с 1968 г. группой синхротронного излучения МГУ на синхротроне С-60 Физического института АН СССР [31] и получили развитие в дальнейшем на многих ускорителях и накопителях СССР.

Особые свойства источников синхротронного излучения [32, 33] обусловили создание специализированного оборудования, которое существенно отличается от традиционного, применявшегося с обычными источниками излучения.

Для использования синхротронного излучения ускорителя электронов С-60 ФИАН в 1968 г. был создан оптический канал для выведения СИ к экспериментальной установке. На рис. 38 показана схема вакуумного оптического канала синхротрона ФИАН на 680 МэВ, первого в стране канала для использования СИ. При практическом использовании СИ на синхротронах и накопителях необходимо рассматривать источник излучения, канал с соответствующими оптическими элементами, монохроматор и саму экспериментальную установку как единое целое. Учитывая эти обстоятельства, целесообразно рассмотреть особенности конструкции и режим работы конкретно источника синхротронного излучения.

Рис. 38. Оптическая схема канала СИ ускорителя ФИАН на 680 МэВ (1968 г.): 1 — орбита электронов; 2 — вентили; 3 — вакуумный насос; 4 — поворотное зеркало; 5 — фокусирующее зеркало; 6 — направление пучка СИ при введенном зеркале 4, 7 — направление пучка СИ при выведенных зеркалах 4 и 5; 8 — счетчик числа электронов; 9 — вакуумный монохроматор с дифракционной решеткой 10, 11 — криостат с образцом; 12 — фотоумножитель — приемник излучения от образца; 13 — фотоумножитель — приемник опорного сигнала

Ускоритель С-60 ФИАН на энергию 680 МэВ относится к типу «рейстрек», т. е. имеет орбиту, четыре квадранта которой разделены прямолинейными промежутками. Канал синхротронного излучения (см. рис. 38) включает в себя вакуумный световод, направленный по касательной к равновесной орбите электронов и соединенный с камерой ускорителя через проходной вентиль, предохраняющий вакуум в системе ускорителя от аварийного нарушения вакуума в канале. Зеркало позволяет вводить лазерный луч, совпадающий с направлением пучка СИ, для юстировки спектральной аппаратуры при выключенном ускорителе. Канал длиной 5 м имеет самостоятельную систему откачки, обеспечивающую вакуум лучше Тор. Аппаратура канала обеспечивает прохождение пучка фотонов от сгустка электронов, имеющего размеры 10 мм по горизонтали и 3 мм по вертикали. Так, при энергии электронов 650 МэВ и числе электронов на орбите  $5 \cdot 10^{10}$  в спектральном интервале 10 Å в области длины волны 1000 Å на дифракционную решетку падает поток синхротронного излучения  $\sim 5 \cdot 10^{10}$  фотон-с<sup>-1</sup>. Установка ВУФ-спектроскопии была создана на базе монохроматора ВМР-2. Фокусирующее зеркало предохраняет дифракционную решетку от рентгеновской компоненты излучения ускорителя и обеспечивает работу монохроматора в расчетных условиях. Достигнутое разрешение составляет  $\sim 10$  Å/мм. Дифракционная решетка монохроматора (радиус 1 м, 1200 штрих/мм, золотое покрытие) используется в схеме нормального падения и работает в области 300-2500 Å благодаря значительной интенсивности синхротронного

излучения в коротковолновой области. Управление сканированием происходит дистанционно.

За выходной щелью установлена приставка с криостатом, позволяющая измерять спектры отражения и спектры возбуждения люминесценции. В экспериментальной камере предусмотрена система деления пучка СИ для одновременного получения сигнала от образца и опорного сигнала. Такая схема регистрации позволяет учесть нестабильность интенсивности СИ, возникающей из-за непостоянства числа электронов в каждом цикле ускорения. Свечение в каждом из каналов фиксируется фотоумножителями 12 и 13. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью стандартной аппаратуры с выводом результатов измерений на цифropечать и экран осциллографа.

Необходимо сказать, что именно на этом оптическом канале синхротрона С-60 в 1969 г. были осуществлены первые измерения спектров возбуждения люминесценции синхротронным излучением в области энергий 5-40 эВ для кристаллофосфоров на основе щелочно-галлоидных соединений, сульфидов, сульфатов, вольфраматов и др. [31].

Эксперименты по использованию СИ в спектроскопии твердого тела, начавшиеся у нас в стране на синхротроне С-60 ФИАН, получили свое развитие на ускорителе «Пахра» ФИАН, введенном в строй в 1974 г. Учитывая накопившийся опыт проведения работ с синхротронным излучением, лаборатория СИ МГУ совместно с Физическим институтом АН СССР осуществила проект создания оптического канала для использования СИ в эксперименте на ускорителе «Пахра». Синхротрон «Пахра» характеризуется следующими параметрами: энергия ускоренных электронов  $E = 1,2$  ГэВ; число электронов на орбите  $10^{11}$  что соответствует току  $I = 300$  мА; радиус кривизны траектории электронов в магнитном поле  $R = 4$  м; частота циклов ускорения 50 Гц; критическая длина волны  $\lambda_c = 10$  А; электромагнит синхротрона состоит из четырех квадрантов, разделенных прямолинейными промежутками длиной 1,9 м; рабочее давление в вакуумной камере  $10^{-7}$  Тор. Синхротрон расположен в ускорительном зале, отделенном от экспериментальных помещений двухметровой бетонной стеной, выполняющей функции радиационной защиты. Для вывода пучков СИ в экспериментальные залы в защитной стене имеются щелевые амбразуры.

Спектральное распределение интенсивности синхротронного излучения ускорителя «Пахра» приведено на рис. 39. При энергии 1,2 ГэВ число фотонов, излучаемых за 1 с сгустком электронов в полосе шириной 1 А при числе электронов в импульсе  $10^{11}$ , для  $K = 100$  А составляет  $2 \cdot 10^{11}$  фотон-с-1, а для  $R = 1000$  А -  $9 \cdot 10^{11}$  фотон-с-1.

Для проведения работ по спектроскопии с синхротронным излучением был построен канал СИ, учитывающий особенности синхротрона «Пахра». Синхротронное излучение вы-

Рис. 39. Спектральное распределение интенсивности синхротронного излучения ускорителя «Пахра»' 1 - усредненное за время ускорения; 2 - в накопительном режиме. К - радиус кривизны траектории частиц в ускорителе

водится через окно в камере ускорителя диаметром 50 мм, находящееся на расстоянии 21,2 м от источника излучения. К окну присоединен вакуумированный светопровод длиной 22 м, ось которого выставляется по касательной к орбите - электронов. Дифференциальная откачка позволяет подключить к синхротрону монохроматор, давление в котором  $10^{-6}$  Тор. Большая протяженность канала связана с необходимостью защиты экспериментальной установки от радиационного фона синхротрона и может быть осуществлена благодаря высокой коллимированности пучка СИ. При этом в канале установлены специальные диафрагмы, подавляющие рассеянный свет, возникающий при отражении СИ от внутренних стенок. Этими диафрагмами обеспечивается апертура канала  $\sim 1$  мрад. Интенсивность спектрального потока на расстоянии 22 м в интервале 10 А для длины волны  $\lambda = 100$  А оценивается величиной  $5 \cdot 10^6$  фотон-с $^{-1}$ .

Установка для БУФ-спектроскопии представляет собой комплексную автоматизированную систему также на базе монохроматора ВМР-2. С учетом малой угловой расходимости пучка СИ и значительной удаленности установки от источника излучения в данной системе осуществлена фокусировка пучка СИ на входную щель прибора ВМР-2. Схема установки приведена на рис. 40. Непосредственно за вакуумным затвором 2

Рис. 40. Блок-схема установки для измерения оптических характеристик твердого тела в области спектра 40-200 нм; 1 - пучок СИ; 2 - вакуумный вентиль; 3 - индикатор СИ; 4 - отклоняющее зеркало; 5 - вентиль; 6 - индикатор СИ; 7 - фокусирующее зеркало; 8 - вакуумный монохроматор нормального падения ВМР-2; 9 - гелиевый криостат; 10 - приемник основного сигнала ФЭУ-79; П - приемник опорного сигнала; 12 - устройство регистрации и управления (мини-ЭВМ); 13 - шаговый двигатель с приводом для поворота решетки; 14 - усиление сигнала управления; 15, 16 - высоковольтное питание ФЭУ; /7 - образец; 18 - вакуумная откачка

оптического канала расположен блок индикации пучка СИ 3, подвижный экран которого фиксируется в трех положениях. В первом положении можно определить положение пучка по свечению флуоресцентного экрана, во втором положении предусмотрен ввод лазерного луча, совпадающего с направлением пучка СИ с орбиты ускорителя, и в третьем положении экран выводится из пучка излучения. Управление блоком индикации дистанционное. За блоком



индикации расположен узел отклоняющего зеркала 4. Зеркало установлено по схеме скользящего падения (угол падения  $\alpha = 83^\circ$ ) и осуществляет фильтрацию излучения с длиной волны  $\lambda$ , где  $\lambda$  удовлетворяет условию полного отражения при угле падения  $\alpha$ . Отклоняющее зеркало, отрезая коротковолновую часть СИ (область энергий,

меньших 10 А), защищает фокусирующее зеркало и дифракционную решетку от радиационных повреждений и позволяет увеличить разрешение монохроматора. Непосредственно перед входной щелью, монохроматора расположен блок фокусирующего зеркала 7. Фокусировка луча СИ осуществляется сферическим вогнутым зеркалом с золотым покрытием в меридиональной плоскости на входной щели монохроматора нормального падения, работающего в схеме Роланда. Параметры фокусирующего зеркала - радиус кривизны 3 м и фокусное расстояние 186 мм - выбраны из соображений оптического сопряжения прибора с источником излучения так, чтобы изображение электронов на орбите заполняло ширину входной щели. Это обеспечивает работу монохроматора в расчетных условиях и получение разрешения не хуже 5 А при ширине входной и выходной щелей 0,05 мм.

В монохроматоре используется дифракционная решетка с золотым покрытием, имеющая радиус кривизны  $R = 1$  м, с числом штрихов 600 на 1 мм, эффективность при нормальном падении около 3-5% в спектральном диапазоне 30-250 нм. Безмасляная откачка монохроматора осуществляется насосом НОРД-250, позволяющим поддерживать давление в приборе  $10^{-6}$  Тор.

На выходе монохроматора установлена система деления пучка, обеспечивающая двухлучевую регистрацию сигнала. Двухлучевая схема измерений позволяет учесть нестабильность интенсивности СИ в разных циклах ускорения.

Исследуемые образцы находятся на хладопроводе гелиевого криостата. Устройство криостата позволяет проводить измерения спектров пропускания, отражения и люминесценции в широком диапазоне температур 4-300 К, а также получать и измерять криокристаллы инертных газов непосредственно в камере криостата.

Регистрация излучения производится ФЭУ, работающими в режиме счета фотонов. Установка оборудована автоматизированной системой дистанционного управления и регистрации, созданной на базе ЭВМ.

Большое преимущество дает использование накопителей электронов в качестве источников света. Специализированный источник СИ «Сибирь-1» ИАЭ им. И. В. Курчатова для ВУФ-диапазона спектра представляет собой накопитель электронов и характеризуется следующими параметрами: энергия 450 МэВ; критическая длина

волны  $\lambda = 61,3 \text{ \AA}$ ; ток 100 мА; давление  $10^{-10}$  Тор; радиус электронной орбиты 1 м; время жизни электронного пучка 5 ч.

Накопитель «Сибирь-1» имеет несколько каналов СИ [49], используемых для спектроскопии твердого тела, в частности для исследования люминесценции и фотоэмиссии, каналы для метрологии, микролитографии и др. Познакомимся с одним из каналов для спектроскопии твердого тела (МГУ-ИАЭ). Вакуумная камера накопителя имеет эллиптическое поперечное сечение и изготовлена из нержавеющей стали. Апертура окна в стенке вакуумной камеры достаточна для прохождения фотонного пучка от сгустка электронов размерами  $3 \times 0,2 \text{ мм}$ . К окну присоединен вакуумный светопровод, который обеспечивает (через систему дифференциальных откачек) соединение вакуумной Намеры накопителя с рабочим объемом экспериментальной установки. Вакуумная система накопителя электронов защищена от аварийного нарушения вакуума в канале быстродействующими вентилями ( $T_{\text{ср}} \approx 0,1 \text{ с}$ ). Канал длиной 9 м содержит 5 секций дифференциальной откачки с магниторазрядными насосами типа НМД-0,16. Аналогичными насосами достигается вакуум  $10^{-8}$  Тор в приборе. В световод помещен радиационный затвор. Для определения положения центра пучка фотонов в канале предусмотрена возможность введения флюоресцентного экрана. Для проведения юстировки в световод вводится лазерный луч, совмещаемый с направлением СИ. Специальные диафрагмы, расположенные внутри канала, подавляют рассеянный свет. Из-за небольшого сечения электронного пучка, малой угловой расходимости и значительного расстояния между ним и дифракционной решеткой можно считать, что свет падает почти параллельным пучком.

Исходя из реальных размеров электронного сгустка, являющегося источником СИ, и малой угловой расходимости СИ был построен [49] монохроматор нормального падения, собранный по схеме Водворта с вертикальным расположением плоскости дисперсии и горизонтальной выходной щелью. Прибор работает без входной щели, которая, по существу, заменяется электронным сгустком. Такой выбор схемы монохроматора обусловлен следующими свойствами СИ:

- 1) фиксированным положением источника излучения;
- 2) размерами источника СИ: 3 мм по горизонтали, 0,2 мм по вертикали, что обеспечивает более высокое разрешение монохроматора;
- 3) интенсивностью излучения в плоскости орбиты, составляющей  $7/8$  от общей интенсивности излучения и обладающей высокой линейной поляризацией.

Принципиальная схема эксперимента по исследованию возбуждения люминесценции приведена на рис. 41. Излучение накопителя направляется на вогнутую сферическую дифракционную решетку с вольфрамовым покрытием (радиус кривизны 1 м, число штрихов на

1 мм - 600, рабочая поверхность 50 X X40 мм, максимум концентрации энергии около 600 А).

Монохроматор рассчитан для работы в спектральной области от 4 до 35 эВ. Дифрагированный свет фокусируется на выходной щели, за которой установлен азотный криостат. Расстояние от излучающего сгустка до дифракционной решетки 10 м. Угол между направлениями падающего и отраженного света составляет 10°. Сканирование по спектру осуществляется через привод шаговым двигателем, поворачивающим решетку

с большой точностью (0,2 А/шаг) вокруг оси, проходящей через центр решетки и параллельной плоскости орбиты. Использование схемы с простым поворотом решетки вокруг оси уменьшает разрешающую способность подобных монохроматоров из-за дефокусировки излучения на выходной щели. Для компенсации дефокусировки на краях рабочей спектральной области 2500-350 А в монохроматоре предусмотрено перемещение выходной щели вдоль оптической оси прибора на расстояние

Рис. 41. Схема экспериментальной установки для исследования возбуждения люминесценции с использованием монохроматора по схеме Водеворта. 1 - дифракционная решетка; 2 - ось вращения решетки; 3 - вакуумный вентиль; 4 - патрубок откачки; 5 - шаговый двигатель; 6 - криостат; 7 - охлаждаемый держатель образца; 8 - выходная щель, 9 - блок светофильтров; 10 - сиффон; П - канал синхротронного излучения

$\pm 2,5$  мм относительно фокальной плоскости для  $\lambda = 1000$  А. По расчетам, дефокусировка не превышает 3 мм при сканировании от 350 до 2500 А, что позволяет получить разрешение  $\lambda^1$  А. Поворот решетки на 1° приводит к изменению длины волны на выходной щели на 300 А, при этом это значение сохраняется для всей рабочей ВУФ-области.

Так как СИ обладает непрерывным спектром, то при измерениях имеет место наложение высших порядков. Это устраняется введением перед выходной щелью полосовых фильтров из кварцевого стекла (интервал длин волн, больших 1800 А) и фтористого магния (1150-2000 А). При работе в интервале длин волн, меньших 500 А, вклад высших порядков незначителен благодаря использованию решетки с вольфрамовым покрытием с максимумом концентрации энергии около 600 А. Управление выходной щелью, светофильтрами, равно как и дифракционной решеткой, осуществляется шаговыми двигателями, что позволяет автоматизировать весь процесс измерений. Калибровка прибора по длинам волн осуществляется с помощью уравнения решетки. Для дальнейшей калибровки применялся He- $\lambda$  лазер. Проверка градуировки и разрешающей способности проводилась по линиям поглощения различных инертных газов при  $\lambda = 1150$  А при напуске газа в криостат, отделенный от вакуума в канале окном из MgF<sub>2</sub>.

На рис. 42 показано спектральное распределение интенсивности СИ, полученное на выходе этого монохроматора.

Азотный криостат, установленный за выходной щелью монохроматора, позволяет измерять спектры пропускания, отражения и возбуждения люминесценции, в интервале температур 80-295 К.

Регистрация излучения от образца производилась ФЭУ-100, работающим в режиме счета фотонов, перед фотокатодом которого устанавливаются светофильтры. Так как ширина выходной

щели монохроматора при сканировании по спектру не меняется, то интенсивность падающего на образец излучения в рабочей спектральной области изменяется примерно на порядок. Максимум спектра за выходной щелью монохроматора приходится на область в районе 600 А. При этом поток фотонов в спектральном интервале 10 А в области  $\lambda = 1000$  А на образец составляет  $10^{10}$  фотон/с.

Экспериментальная установка оборудована автоматизированной системой управления и реги-

Рис. 42, Спектр СИ после монохроматора на источнике «Сибирь-1» ИАЭ им. И. В. Курчатова

страции на базе ЭВМ СМ-4. Связь между установкой и ЭВМ осуществляется с помощью аппаратуры в стандарте К.АМАК. Измеренные спектры обрабатываются с помощью специальной программы, которая позволяет нормировать, сглаживать, вычитать рассеянный свет, учитывать калибровку монохроматора, выводить на дисплей, графопостроитель, печатающее устройство.

Установка используется в экспериментах по спектроскопии люминесцирующих кристаллов. На рис. 43 показаны измеренные на этой установке спектры возбуждения люминесценции кристаллофосфоров  $8\text{g5-Сe}$  и  $\text{CaS-Сe}$ . На них хорошо видны особенности, соответствующие экситонам на краю фундаментального поглощения (область  $\sim 5$  эВ) и основным экситонам (20-28 эВ). Подробнее о проявлении этих эффектов в спектре возбуждения см. § 23.

Выше были рассмотрены варианты установок монохроматоров нормального падения в каналы СИ. Область их эффективной работы ограничена 35-40 эВ со стороны высоких энергий. Для работы в более коротковолновой области необходимо пользоваться монохроматорами скользящего падения (например, монохроматор по схеме Водара, рис. 33 и монохроматор для ФЭС, рис. 66) и кристаллическими монохроматорами [12],

Практически все установки, описываемые нами в этой главе, оснащены криостатами для низкотемпературных измерений. В основном это азотные криостаты, но установка на синхротроне «Пахра» оснащена гелиевым криостатом, позволяющим проводить измерения в широком интервале температур от 4 до 300 К, а также исследовать криокристаллы инертных газов, выращенные

непосредственно в камере криостата. С этой целью криостат оснащен системой напуска газа. Он может юстиро-

Рис. 43. Спектр возбуждения люминесценции Ca5-Ce и 5г5-Ce в области 5-35 эВ: а -  $\Gamma=300$  К, 5г8-Ce - сплошная линия, Ca8- Ce - пунтир; б -  $\Gamma=80$  К, 5г5-Ce; во врезке - зонная структура 5г5

ваться в монохроматическом пучке СИ без нарушения вакуума. Вакуум в криостате достигает  $10^{-6}$  Тор, откачка ведется сорбционным насосом и насосом НОРД-250. Этот криостат описан в [32]. Устанавливаются гелиевые криостаты и в каналы СИ накопителя «Сибирь-1». Именно в этой связи уместно сказать несколько слов о конструкции криостатов для низкотемпературных измерений и различных методах охлаждения в них образца. На рис. 44 изображен гелиевый криостат для оптических измерений. Образец 7 крепится на хладопроводе 6, имеющем отверстие - это позволяет проводить абсорбционные измерения. Однако при таком креплении образца термический контакт не обеспечивает экстремальной температуры (4 К) и довольно сложно получать промежуточные температуры. Более надежна для получения промежуточных температур конструкция, обеспечивающая контакт образца с газообразным гелием (рис. 44, б). В случае, когда нужно иметь надежную низкую температуру жидкого гелия (4 К) или более низкую при откачке гелия, наиболее удобным является помещение образца

Рис. 44. Гелиевый криостат для оптических измерений и способы охлаждения образца: а - криостат; 1 - внешний корпус; 2 - экран с жидким азотом; Не - жидкий гелий; 3 - откачка; 4 - распорки; 5 - внешнее оптическое окно; 6 - холодное окно; 7 - держатель образца; 8 - образец; 9-10 - образец в термическом контакте с газом (0,1 кПа Не), газ вводится через газопровод 9, 10 - холодное вакуумноплотное окно; в - II- образец в

жидком гелии

непосредственно в жидкий гелий (рис. 44, в). Однако в двух последних случаях (б, в) спектральная область измерений ограничена областью прозрачности окон криостата. При работе

с СИ гелиевый криостат используется в варианте а без оптических окон, при этом отверстия в адиабатических экранах делаются меньшего диаметра и могут затягиваться Металлической сеткой. Использование СИ в качестве источника излучения привело к разработке не только специализированных криостатов, учитывающих специфику СИ, но и рефлектометров со сложными поворотами образца, как для измерения отражения под разными углами, так и для перехода от 5- к р-поляризации СИ при измерениях (рис. 45). Для работы с СИ разработаны

также специальные конструкции поляриметров [32], дифрактометров и ряда других устройств. Наиболее универсальной камерой для оптических и фотоэлектронных измерений является

разработанный на ДФЗИ рефлектометр, на котором мы остановимся в § 24 (см. рис. 67).

Рис. 45. Принцип конструкции рефлектометра для работ с СИ (по В. Фейербахеру): / - СИ после монохроматора; 2 - механизм поворота рефлектометра вокруг оси падающего СИ (переход от х-поляризации к р-поляризации); 3 - образец; 4 - ось поворота для изменения угла положения детектора и угла установки образца; 5 - поворот детектора; 6 - поворот образца; 7 - направление вывода образца из пучка СИ; 8 - детектор (измерение отраженного излучения); 9 - положение детектора при выведенном образце (измерение интенсивности падающего излучения /о)