Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 6 — 1970

УДК 539.293.2.011

А. П. ТРУБИЦЫН

К ТЕОРИИ ЭКСИТОНА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С УЗКОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ (I)

Рассматривается простая двухчастичная модель экситона в двухзонном приближении эффективной массы. Энергетические спектры, даваемые одно- и двухзонным приближениями, в кристалле с центром симметрии оказываются различными лишь при $\vec{K} \neq 0$, а в кристалле без центра симметрии при всех $\vec{K}$, где $\vec{K}$ — волновой вектор экситона. Исследуется случай кристалла с центром симметрии.

§ 1. Исходное уравнение

Как известно, для полупроводника с достаточно узкой запрещенной зоной обычное однозонное приближение в методе эффективной массы (МЭМ) становится неприменимым, при этом необходимо использовать по крайней мере двухзонный вариант данного метода. Из двух известных форм системы уравнений двухзонного МЭМ для электрона в возмущенном периодическом поле [1], [2] возьмем форму, предлагавшуюся в работе [2]:

$$\begin{gathered}
(E_1(\vec{k}) - E)\,\varphi_1(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'} U(\vec{k} - \vec{k}')\,\varphi_1(\vec{k}') + D_{12}^{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \varphi_2(\vec{k}) = 0, \\
(E_2(\vec{k}) - E)\,\varphi_2(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'} U(\vec{k} - \vec{k}')\,\varphi_2(\vec{k}') + D_{21}^{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \varphi_1(\vec{k}) = 0.
\end{gathered} \tag{1}$$

Ее удобство состоит в том, что (1) явно содержит законы дисперсии $E_1(\vec{k})$ и $E_2(\vec{k})$ в зонах проводимости и валентной соответственно. Предполагаем, что обе зоны не вырождены и имеют экстремумы при $\vec{k}=0$. Величины $D_{12}^{\alpha\beta}$ и $D_{21}^{\alpha\beta}$ характеризуют междузонное взаимодействие, $U(\vec{k})$ обозначает фурье-образ возмущающего потенциала, φ_1 и φ_2 — зонные компоненты эффективной волновой функции. Связь (1) с системой уравнений, выведенной в работе [1], объяснена в приложении.

Отсчитывая энергию от дна зоны проводимости, запишем законы дисперсии в виде

$$E_1(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_1^{\alpha\beta}} k_\alpha k_\beta; \quad E_2(\vec{k}) = -\Delta - \frac{\hbar^2}{2m_2^{\alpha\beta}} k_\alpha k_\beta, \tag{2}$$

где $m_1^{\alpha\beta}$ и $m_2^{\alpha\beta}$ — эффективные массы в соответствующих зонах (их выражение см. в приложении), а Δ — ширина запрещенной зоны. В дальнейшем будем предполагать, что эффективные массы и междузонное взаимодействие являются скалярными величинами, однако существенно это предположение будет использовано лишь в § 3, тогда как выкладки § 2 легко распространяются на общий случай.

В координатном пространстве при использовании матричной формы записи (1) примет вид

$$\left\{\begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m_1} & -D_{12} \\ -D_{21} & \frac{\hbar^2}{2m_2} \end{pmatrix}\nabla^2 + U(\vec{r}) - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} - E\right\}\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = 0. \qquad (3)$$

Рассматривая простую двухчастичную модель, можно, исходя из (3), написать следующее уравнение, описывающее экситон в двухзонном приближении МЭМ:

$$\left\{\begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m_1} & -D_{12} \\ -D_{21} & \frac{\hbar^2}{2m_2} \end{pmatrix}\nabla_e^2 + \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m_2} & D_{21} \\ D_{12} & \frac{\hbar^2}{2m_1} \end{pmatrix}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} - \right.$$

$$\left. - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Delta \end{pmatrix} - E\right\}\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = 0, \qquad (4)$$

где $\Phi_{1,2} = \Phi_{1,2}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$, $\vec{r}_e$ и $\vec{r}_h$ — координаты электрона и дырки, ε — диэлектрическая проницаемость.

§ 2. Уравнение относительного движения электрона и дырки

Выделить, как это обычно делается в задаче двух тел, движение центра инерции системы в данном случае невозможно, поскольку коэффициентами при ∇_e^2 и ∇_h^2 в уравнении (4) являются матрицы, а не числа. Однако можно использовать прием, предлагавшийся в работе [3] при рассмотрении экситона в анизотропном случае однозонного приближения. Сделаем преобразование координат

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_e + \vec{r}_h), \qquad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h,$$

тогда (4) примет вид

$$\left\{\frac{\hbar^2}{2M}\begin{pmatrix} 1 & ib \\ -ib & -1 \end{pmatrix}\left(\nabla_r^2 + \frac{1}{4}\nabla_R^2\right) + \frac{\hbar^2}{2m}\begin{pmatrix} 1 & B \\ B & 1 \end{pmatrix}\nabla_R\nabla_r + \frac{e^2}{\varepsilon r} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Delta \end{pmatrix} + \right.$$

$$\left. + E\right\}\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = 0, \qquad (5)$$

где

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad ib = \frac{2M}{\hbar^2}(D_{12} - D_{21});$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}; \quad B = \frac{2m}{\hbar^2}(D_{12} + D_{21}); \qquad (6)$$

при этом B и b вещественны в силу соотношения $D_{12} = D_{21}^*$. Поскольку оператор импульса $-i\hbar\nabla$ коммутирует с гамильтонианом уравнения (5), то собственные функции последнего можно взять в виде

$$\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = e^{i\vec{K}\vec{R}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \end{pmatrix}. \tag{7}$$

Подставив (7) в (5), получаем уравнение относительного движения электрона и дырки, в которое волновой вектор экситона $\vec{K}$ входит как параметр

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2M} \begin{pmatrix} 1 & ib \\ -ib & -1 \end{pmatrix} \left(\nabla^2 - \frac{K^2}{4}\right) + \frac{i\hbar^2}{2m} \begin{pmatrix} 1 & B \\ B & 1 \end{pmatrix} \vec{K}\nabla + \frac{e^2}{\varepsilon r} + \right.$$

$$\left. + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Delta \end{pmatrix} + E \right\} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = 0, \tag{8}$$

где $\nabla^2 = \nabla_r^2$.

Пусть рассматриваемый кристалл имеет центр симметрии, тогда, как известно, $D_{12} = D_{21} = D$ и, следовательно, $b = 0$. В этом случае при $K = 0$ уравнению (8) отвечает система несвязанных уравнений

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r}\right)\psi_1 = E\psi_1, \tag{9а}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + \frac{e^2}{\varepsilon r}\right)\psi_2 = -(E + 2\Delta)\psi_2. \tag{9б}$$

Уравнение (9а) совпадает с известным уравнением для экситона в однозонном приближении и имеет дискретный спектр при $E<0$ и непрерывный спектр $E \geqslant 0$. В уравнении (9б) кулоновский потенциал является отталкивающим, поэтому собственные значения (9б) образуют непрерывный спектр $E \leqslant -2\Delta$. Однако значения $E \leqslant -2\Delta$ лежат ниже энергии $-\Delta$, представляющей основное состояние кристалла, поэтому соответствующие данным E решения являются лишними. При последовательной трактовке экситона как элементарного возбуждения таких решений, естественно, не было бы вообще. В принятой нами модели они появляются из-за того, что исходные уравнения (1) являются по своему смыслу одночастичными. (В силу этого зоны 1 и 2 входят в (1) равноправным образом. Но с многочастичной точки зрения равноправие зон нарушено уже потому, что зона 1 пуста, а зона 2 заполнена, когда кристалл находится в основном состоянии.) Далее указанные лишние решения будут использоваться только для того, чтобы иметь полную систему функций.

Таким образом, для кристалла с центром симметрии экситонные спектры, даваемые в двухчастичной модели одно- и двухзонным приближениями, при $\vec{K} = 0$ совпадают. Этот вывод сохраняет силу и в том случае, когда эффективные массы и междузонное взаимодействие не являются скалярными величинами, поскольку проводившиеся до сих пор выкладки непосредственно обобщаются на анизотропный случай. Однако для кристалла с центром симметрии при $\vec{K} \neq 0$ или для кристалла без центра симметрии экситонный спектр, получаемый из уравнения (8), уже отличен от спектра однозонного приближения.

§ 3. Экситон в кристалле с центром симметрии при $\vec{K} \neq 0$

Для кристалла с центром симметрии (8) имеет вид

$$\left\{\frac{\hbar^2}{2M}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\left(\nabla^2 - \frac{K^2}{4}\right) + \frac{i\hbar^2}{2m}\begin{pmatrix} 1 & B \\ B & 1 \end{pmatrix}\vec{K}\nabla + \frac{e^2}{\varepsilon r} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Delta \end{pmatrix} + \right.$$

$$\left. + E\right\}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = 0. \qquad (10)$$

При малых K члены

$$V(\vec{K}) = -\frac{i\hbar^2}{2m}\begin{pmatrix} 1 & B \\ B & 1 \end{pmatrix}\vec{K}\nabla + \frac{\hbar^2}{8M}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}K^2 \qquad (11)$$

в гамильтониане уравнения (10) можно рассматривать как возмущение (ср. [3]). В изотропном случае спектр и собственные функции невозмущенного гамильтониана хорошо известны, в частности, дискретная часть спектра имеет вид

$$E_n^0 = -\frac{Me^4}{2\hbar^2\varepsilon^2}\frac{1}{n^2} \qquad (n = 1, 2, \ldots). \qquad (12)$$

Пусть φ_ν и χ_μ — собственные функции уравнений (9а) и (9б) соответственно, тогда полная система собственных функций невозмущенного гамильтониана образуется из

$$\begin{pmatrix} \varphi_\nu \\ 0 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_\mu \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим возмущение уровня E_n^0 с точностью до членов порядка K^2. Занумеруем функции φ_ν так, чтобы s-кратно вырожденному уровню E_n^0 принадлежали функции φ_j, где $j = 1, 2, \ldots, s$; функции φ_ν, принадлежащие другим энергиям, обозначим φ_i. Секулярное уравнение для первой поправки $E_n^1(\vec{K})$

$$det\left\|\left(\begin{matrix}\varphi_j \\ 0\end{matrix}\middle| V \middle|\begin{matrix}\varphi_{j'} \\ 0\end{matrix}\right) - E_n^1\delta_{jj'}\right\| = 0 \qquad (13)$$

в силу (11) и соотношения

$$\langle\varphi_\nu|\vec{K}\vec{p}|\varphi_{\nu'}\rangle = \frac{iM}{\hbar}(E_\nu^0 - E_{\nu'}^0)\langle\varphi_\nu|\vec{K}\vec{r}|\varphi_{\nu'}\rangle$$

имеет единственный корень $E_n^1(\vec{K}) = \hbar^2K^2/8M$. Поскольку в первом порядке возмущения вырождение сохранилось, то вторая поправка $E_n^2(\vec{K})$ находится из уравнения

$$det\left\|\sum_i \frac{\left(\begin{matrix}\varphi_j \\ 0\end{matrix}\middle| V \middle|\begin{matrix}\varphi_i \\ 0\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}\varphi_i \\ 0\end{matrix}\middle| V \middle|\begin{matrix}\varphi_{j'} \\ 0\end{matrix}\right)}{E_n^0 - E_i^0} + \right.$$

$$\left. + \sum_\mu \frac{\left(\begin{matrix}\varphi_j \\ 0\end{matrix}\middle| V \middle|\begin{matrix}0 \\ \chi_\mu\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}0 \\ \chi_\mu\end{matrix}\middle| V \middle|\begin{matrix}\varphi_{j'} \\ 0\end{matrix}\right)}{E_n^0 - E_\mu^0} - E_n^2\delta_{jj'}\right\| = 0. \qquad (14)$$

Учитывая (11) и правило атомных сумм, выводим, что первая сумма в (14) равна

$$\frac{\hbar^2}{4m^2}\sum_i \frac{\langle\varphi_j|\vec{K}\vec{p}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\vec{K}\vec{p}|\varphi_{j'}\rangle}{E_n^0-E_i^0} = -\frac{M\hbar^2K^2}{8m^2}\delta_{jj'}. \tag{15}$$

Вторая сумма в (14) в силу (11) сводится к

$$\frac{4D^2}{\hbar^2}\sum_\mu \frac{\langle\varphi_j|\vec{K}\vec{p}|\chi_\mu\rangle\langle\chi_\mu|\vec{K}\vec{p}|\varphi_{j'}\rangle}{E_n^0-E_\mu^0}. \tag{16}$$

Ясно, что из-за наличия последней суммы вырождение уровня E_n^0 должно при $D\neq 0$ сниматься. Это показывает, что при двухзонной постановке задачи связь движения экситона как целого с волновым вектором $\vec{K}$ и его внутреннего движения имеет место уже в изотропном случае. Если же $D=0$, то вырождение сохраняется, а для $E_n(\vec{K}) = E_n^0 + E_n^1(\vec{K}) + E_n^2(\vec{K})$ получается выражение, совпадающее с известным результатом однозонного приближения [3].

Случай $D\neq 0$ количественно рассмотрим для нижнего невозмущенного уровня E_1^0, который не вырожден. Легко видеть, что

$$E_1(\vec{K}) = E_1^0 + \frac{\hbar^2K^2}{2(m_1+m_2)} + \frac{4D^2}{\hbar^2}\sum_\mu \frac{\langle\varphi|\vec{K}\vec{p}|\chi_\mu\rangle\langle\chi_\mu|\vec{K}\vec{p}|\varphi\rangle}{E_1^0-E_\mu^0}, \tag{17}$$

где

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{a}};\quad a = \frac{\hbar^2\varepsilon}{Me^2}.$$

Третье слагаемое (17) не превосходит

$$\frac{4D^2}{\hbar^2(E_1^0+2\Delta)}\sum_\mu \langle\varphi|Kp|\chi_\mu\rangle\langle\chi_\mu|Kp|\varphi\rangle = \frac{4D^2\langle\varphi|(\vec{K}\vec{p})^2|\varphi\rangle}{\hbar^2(E_1^0+2\Delta)}.$$

Поэтому, вычисляя $\langle\varphi|(\vec{K}\vec{p})^2|\varphi\rangle$, получаем оценку сверху для рассматриваемого члена:

$$\frac{2}{3}\frac{D^2K^2}{\left(\Delta-\frac{Me^2}{4\hbar^2\varepsilon^2}\right)a^2}. \tag{18}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

В обозначениях данной статьи система уравнений двухзонного МЭМ, выведенная в [1] методом Латтинджера и Кона [4], имеет вид

$$\begin{gathered}(D_{11}^{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta - E)f_1(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'}U(\vec{k}-\vec{k}')f_1(\vec{k}') + \left(\frac{\hbar}{m_0}p_{12}^\alpha k_\alpha + D_{12}^{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta\right)f_2(\vec{k}) = 0,\\ (-\Delta + D_{22}^{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta - E)f_2(\vec{k}) + \sum_{k'}U(\vec{k}-\vec{k}')f_2(\vec{k}') +\\ +\left(\frac{\hbar}{m_0}p_{21}^\alpha k_\alpha + D_{21}^{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta\right)f_1(\vec{k}) = 0,\end{gathered} \tag{19}$$

где m_0 — масса свободного электрона, p_{12}^{α} и p_{21}^{α} — междузонные матричные элементы импульса. Положив в (19) $U \equiv 0$, из условия нетривиальной разрешимости полученной системы относительно f_1 и f_2

$$\begin{vmatrix} D_{11}^{\alpha\beta}k_{\alpha}k_{\beta} - E & \frac{\hbar}{m_0} p_{12}^{\alpha}k_{\alpha} + D_{12}^{\alpha\beta}k_{\alpha}k_{\beta} \\ \frac{\hbar}{m_0} p_{21}^{\alpha}k_{\alpha} + D_{21}^{\alpha\beta}k_{\alpha}k_{\beta} & -\Delta + D_{22}^{\alpha\beta}k_{\alpha}k_{\beta} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (20)$$

находим законы дисперсии в зонах 1 и 2 с точностью до членов порядка k^2

$$E_1(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{m_0^2}\frac{p_{12}^{\alpha}p_{21}^{\beta}}{\Delta} + D_{11}^{\alpha\beta}\right)k_{\alpha}k_{\beta},$$
$$E_2(\vec{k}) = -\Delta - \left(\frac{\hbar^2}{m_0^2}\frac{p_{12}^{\alpha}p_{21}^{\beta}}{\Delta} - D_{22}^{\alpha\beta}\right)k_{\alpha}k_{\beta}. \qquad (21)$$

Из сравнения (21) с (2) можно получить выражения для эффективных масс $m_1^{\alpha\beta}$ и $m_2^{\alpha\beta}$.

Сделаем в (19) преобразование эффективной волновой функции

$$-Ef_1(\vec{k}) + \frac{\hbar}{m_0} p_{12}^{\alpha}k_{\alpha}f_2(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{m_0^2}\frac{p_{12}^{\alpha}p_{21}^{\beta}}{\Delta}k_{\alpha}k_{\beta} - E\right)\varphi_1(k) -$$
$$-(\Delta + E)f_2(\vec{k}) + \frac{\hbar}{m_0}p_{21}^{\alpha}k_{\alpha}f_1(\vec{k}) = -\left(\Delta + \frac{\hbar^2}{m_0^2}\frac{p_{12}^{\alpha}p_{21}^{\beta}}{\Delta}k_{\alpha}k_{\beta} + E\right)\varphi_2(\vec{k}). \qquad (22)$$

Тогда, если пренебречь в получившейся для φ_1 и φ_2 системе уравнений членами первого и второго порядка по $\vec{k}$, содержащими множитель $U(\vec{k})$ (по поводу такой аппроксимации см. [4]), и учесть (21), то после простых выкладок мы придем к системе (1).

В заключение выражаю глубокую благодарность В. Л. Бонч-Бруевичу за полезные обсуждения и внимание к этой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Келдыш Л. В. ЖЭТФ, 48, 364, 1963.
2. Бонч-Бруевич В. Л. Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников. В сб. «Итоги науки». Физика твердого тела, теория твердого тела. М., изд. ВИНИТИ, 1965.
3. Dresselhaus G. Phys. Chem. Solids, 1, 14, 1956.
4. Luttinger J. M., Kohn W., Phys. Rev., 97, 869, 1955. (перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников». М., ИЛ, 1957).

Поступила в редакцию
27. 2 1970 г.

Кафедра
физики полупроводников