

Санкт-Петербургский государственный университет

Спектр экситона
в полупроводниковом
кристалле

Санкт-Петербург

2018

Печатается по решению Ученого совета физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.
Протокол №3 от 13 марта 2018 г.

В.Ф.Агемян, А.Ю. Серов Спектр экситона в полупроводниковом кристалле.
Учебно-методическое пособие. (Описание лабораторной работы).

Учебно-методическое пособие посвящено описанию лабораторной работы четвертого модуля "Лаборатории экспериментальной физики" – "Спектроскопические методы измерений в физике конденсированного состояния", выполняемой бакалаврами физического факультета СПбГУ в 6-ом семестре. В работе изучается экситонное поглощение (так называемая «желтая» серия экситона) в полупроводниковом кристалле закиси меди Cu_2O при температуре кипения жидкого азота 77 К.

Эта серия впервые наблюдалась основателем кафедры физики твердого тела нашего Университета членом-корреспондентом АН СССР Е.Ф. Гроссом в 1952 году, именно этот эксперимент положил начало экситонной спектроскопии полупроводниковых кристаллов.

Рецензенты: канд. физ.-мат. наук, доцент Н.Р. Григорьева, канд. физ.-мат. наук, доцент С.М. Меликова.

Введение

Концепция экситона была предложена Я. И. Френкелем в 30-е годы XX-го века. Экситон определялся как возбуждение узла кристаллической решетки, которое в силу периодичности кристалла должно перемещаться в кристалле резонансным способом, без потери энергии. Такая модель экситона (экситон малого радиуса) реализуется в молекулярных кристаллах, например, в антрацене. В молекулярном кристалле узлом кристаллической решетки является молекула, которую можно перевести из основного состояния в возбужденное, после чего это возбуждение будет мигрировать с одного узла на другой.

В неорганических полупроводниковых кристаллах, к которым относятся важнейшие для современной электроники вещества – кремний, германий, арсенид галлия, нитрид галлия и многие другие, реализуется экситон другого типа. Это экситон большого радиуса (Ванье-Мотта), моделью которого являются отрицательно заряженная частица (электрон) и положительно заряженная частица (дырка), связанные кулоновским притяжением. Прежде чем обсуждать проявление экситона в спектре поглощения света полупроводниковым кристаллом рассмотрим вид этого спектра без учета экситонного эффекта.

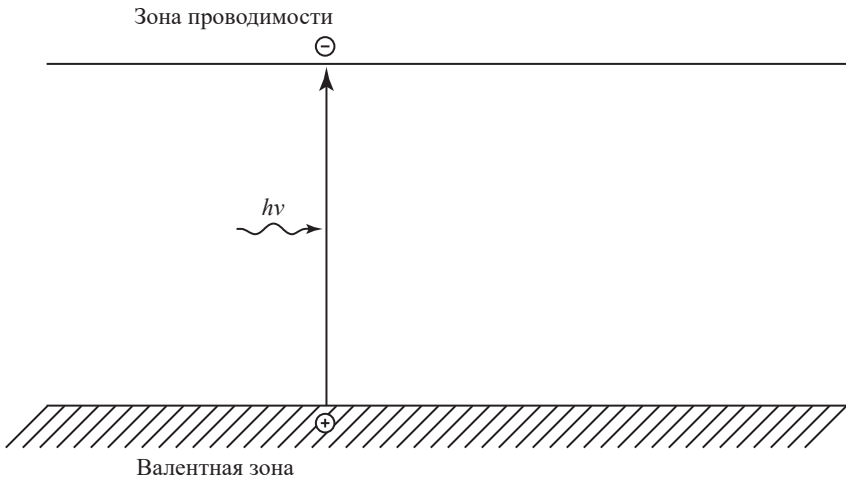


Рис. 1. Энергетическая схема электронных зон полупроводникового кристалла. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости при поглощении фотона.

Поглощение света неметаллическим (не проводящим ток) кристаллом возможно в том случае, если фотон обладает энергией, достаточной для перевода электрона из полностью заполненной электронной зоны (валентной зоны) в пустую зону (зону проводимости). Энергия, соответствующая порогу поглощения, равна энергетическому расстоянию E_g между потолком (верхней границей) валентной зоны и дном (нижней границей) зоны проводимости, то есть ширине запрещенной зоны (рис. 1). В типичных полупроводниках значение E_g составляет от нескольких десятых до нескольких единиц электрон-Вольт. При переходе электрона в зону проводимости в валентной зоне образуется свободное место (дырка), которая ведет себя как положительно заряженная частица. Можно показать, что в случае параболической зависимости энергий электрона и дырки от импульса (известная формула $E = p^2/2m$), показатель поглощения пропорционален $(h\nu - E_g)^{1/2}$, где $h\nu$ – энергия фотона (рис. 2).

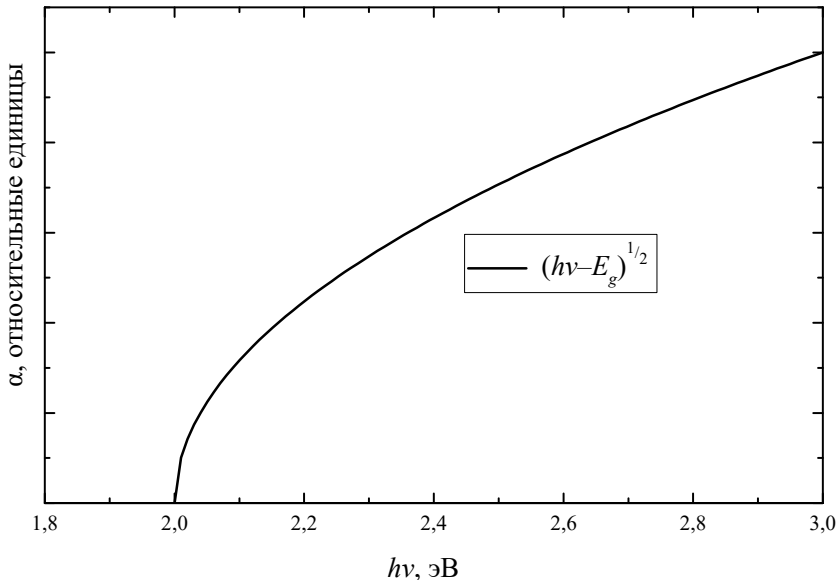


Рис. 2. Зависимость показателя поглощения от энергии квантов света, проходящего через кристалл с $E_g = 2$ эВ, в случае параболической зависимости энергий электрона и дырки от их импульса.

Энергетический спектр экситона большого радиуса может рассматриваться по аналогии со спектром атома водорода. В обоих случаях мы имеем две частицы с противоположными знаками зарядов, связанное состояние которых реализуется благодаря кулоновскому притяжению. Если сравнивать значения энергий связи электрона с ядром в атоме водорода и электрона с дыркой в экситоне, то следует учесть различия масс частиц и диэлектрической проницаемости сред, в которых они находятся.

Атом водорода

Энергия связи электрона с ядром в атоме водорода $E_{cs}(1)$, находящемся в основном состоянии (главное квантовое число $n = 1$), равна по величине постоянной Ридберга R , которая определяется из соотношения.

$$E_{cs}(1) = R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} . \quad (1)$$

Здесь e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка-Дирака, μ – приведенная масса ($1/\mu = 1/m_0 + 1/M$, где m_0 – масса свободного электрона, M – масса ядра атома водорода), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся частицы. Для атома водорода μ можно считать равной m_0 ($M \gg m_0$), диэлектрическая проницаемость вакуума равна единице, $R = 13.6 \text{ эВ} = 109737 \text{ см}^{-1}$.

Более общая формула для энергии связи электрона, находящегося на орбите с главным квантовым числом n , где $n = 1, 2, 3, \dots$, имеет вид.

$$E_{cs}(n) = \frac{R}{n^2} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} . \quad (2)$$

Экситон

Для электронно-дырочной пары в кристалле мы должны вместо m_0 и M взять значения эффективных масс электрона и дырки m_e и m_h , которые в типичных полупроводниковых кристаллах имеют значения порядка $0,1m_0$, в таком случае приведенная эффективная масса экситона $1/\mu_{exc} = 1/m_e + 1/m_h$ также по порядку величины равна $0,1m_0$. Диэлектрическая проницаемость ϵ полупроводниковых кристаллов имеет значения близкие к 10. Таким образом, получаем, что постоянная Ридберга экситона, которую мы обозначим как R_{exc} (энергия связи электрона с дыркой в экситоне с $n=1$), на три порядка меньше постоянной Ридберга водорода R (энергии связи электрона с ядром в атоме водорода с $n=1$).

Радиус экситона определяется по формуле

$$r_{exc} = \frac{r_B \epsilon n^2}{\mu_{exc}} m_0 , \quad (3)$$

где $r_B = \hbar^2/m_0 e^2$ – радиус первой электронной орбиты в атоме водорода (боровский радиус) равный $0,053 \text{ нм}$.

Из соотношения (3) следует, что даже радиус основного состояния экситона с $n = 1$ в большинстве полупроводниковых соединений значительно больше постоянной решетки кристалла. Именно это дает возможность в модели экситона большого радиуса рассматривать кристалл как сплошную среду, в которой кулоновское взаимодействие зарядов ослаблено в ϵ раз (ϵ – макроскопическое значение диэлектрической проницаемости).

Типичные значения R_{exc} и r_{exc} позволяют говорить об экситоне как о “мягкой” модели атома водорода, то есть внешние воздействия (электрическое и магнитное поля, повышение температуры кристалла) должны влиять на энергии экситонных состояний гораздо сильнее, чем на энергии уровней атома водорода. Поэтому для наблюдения линий экситона, энергия тепловых колебаний кристалла ($k_b T$) не должна превышать энергию связи экситона ($E_{св}$) (рис.3). Например, для наблюдения линии $n=4$ в кристалле Cu_2O температура не должна превышать 80 К.

Итак, спектр поглощения полупроводникового кристалла с учетом экситонного эффекта должен начинаться не с энергии фотонов равной E_g , а с водородоподобной серии дискретных линий (рис. 3), энергии которых определяются формулой (4) если принять за ноль энергию верхней границы (потолка) валентной зоны:

$$E_n = E_g - \frac{R_{exc}}{n^2}, \quad (4)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$. Из (4) следует, что пределом серии экситонных уровней является энергия ширины запрещенной зоны кристалла E_g .

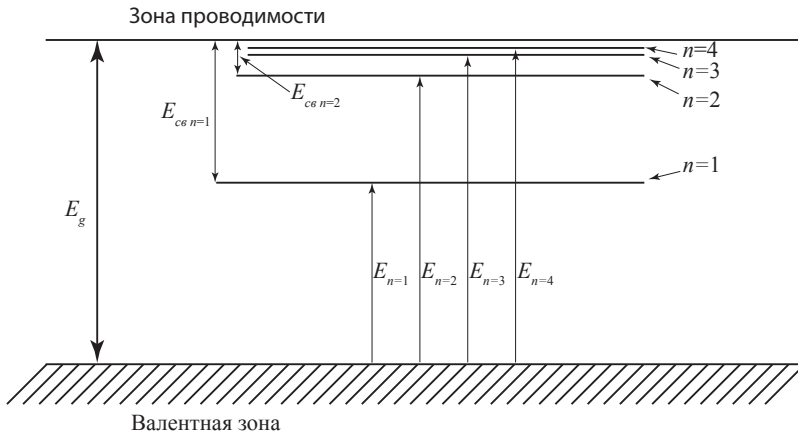


Рис. 3. Схема экситонных уровней, оптических переходов на эти уровни электронов из валентной зоны и их энергии связи (Схема экситонных уровней дана не в масштабе. $E_{св} \ll E_n$ и E_g).

Экситонный спектр поглощения кристалла закиси меди Cu_2O , который изучается в настоящей работе, обладает одной особенностью. Симметрии волновых функций электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости Cu_2O таковы, что переход под действием света из невозбужденного состояния в первое экситонное состояние E_1 является запрещенным, соответствующая линия имеет слабое поглощение по сравнению с линиями экситона, $n = 2, 3, 4 \dots$. По этой причине предлагается

исследовать спектры поглощения двух образцов закиси меди – тонкого, для определения энергий линий с $n = 2, 3, 4 \dots$ и толстого для определения энергии слабой линии перехода в основное состояния экситона с $n = 1$.

Описание экспериментальной установки

На рис. 4 представлен внешний вид экспериментальной установки. Для успешного выполнения работы первым делом необходимо правильно настроить осветительную систему. Для этого следует вывести на оптическую ось спектрального прибора все элементы осветительной системы. Обратите внимание на то, чтобы изображение нити галогенной лампы фокусировалось на образец в сосуде Дьюара, а изображение образца – на середину щели спектрального прибора.

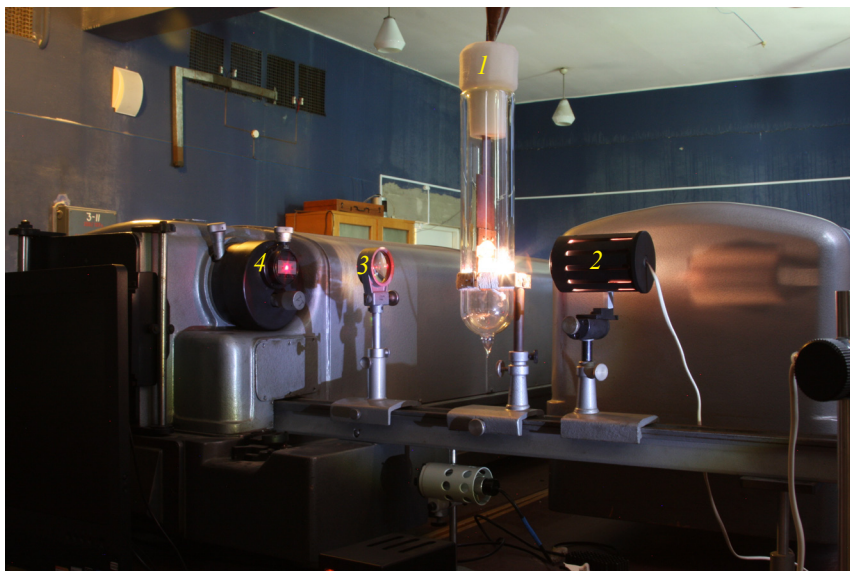


Рис. 4. Экспериментальная установка для изучения спектров поглощения кристаллов закиси меди. 1 – сосуд Дьюара с образцами, 2 – источник сплошного спектра (галогенная лампа) с фокусирующей линзой, 3 – конденсор, 4 – входная щель спектрального прибора.

Используя рис. 4, нарисуйте осветительную схему установки для получения спектров поглощения кристаллов закиси меди.

Автоматизированная оптическая установка собрана на базе дифракционного спектрографа ДФС-8. Принципиальная схема спектрографа представлена на рис. 5.

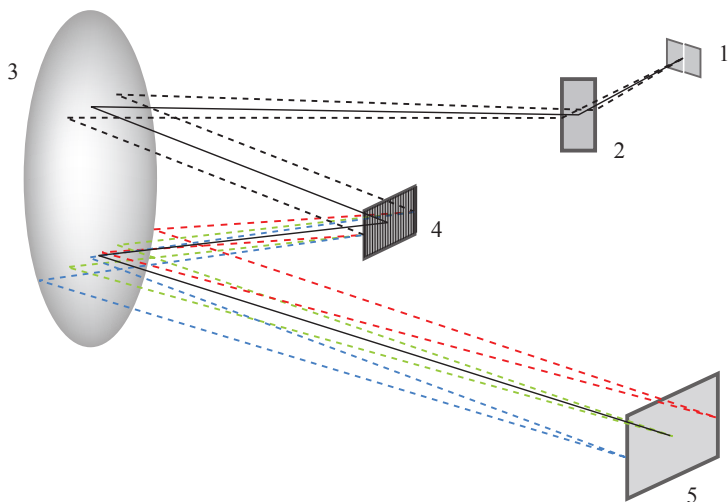


Рис. 5. Принципиальная схема спектрографа ДФС-8 и ход лучей в приборе. 1 – входная щель прибора, 2 – поворотное зеркало, 3 – параболическое зеркало, 4 – дифракционная решетка, 5 – фотопластика (ПЗС линейка).

Свет, проходящий через входную щель прибора (1), находящуюся в фокальной плоскости параболического зеркала 3, отражается от плоского зеркала 2 и параболического зеркала 3. Далее параллельный пучок света падает на дифракционную решетку 4. Дифрагированные на решетке пучки света разной длины волны, отражаясь от зеркала 3, собираются в его фокальной плоскости, где расположена кассета с тремя ПЗС линейками (ПЗС – прибор с зарядовой связью). Линейки преобразуют энергию света в электрический заряд, который, в свою очередь, преобразуется в напряжение, значение которого, через аналого-цифровой преобразователь передается в память ЭВМ.

В данной работе необходимо получить спектры поглощения двух образцов кристалла закиси меди при температуре 77 К и спектр лампы. Образцы помещены в прозрачный сосуд Дьюара, куда заливается жидкий азот. В спектре толстого образца можно наблюдать экситонную линию с $n = 1$, в тонком – линии с $n = 2, 3, 4$.

Инструкции по управлению автоматизированной оптической установкой и последовательности выполнения работы выдаются перед ее выполнением в лаборатории.

Процедура обработки спектров

Файлы с данными содержат три колонки чисел. Первая колонка – это номер светочувствительного пиксела на линейке. Кассета содержит 3 ПЗС

линейки по 3648 пикселей в каждой, поэтому первая колонка содержит три повторяющиеся последовательности номеров от 0 до 3647. Во второй колонке указана длина волны в нанометрах. Из-за конструктивных особенностей расположения линеек регистрируемая спектральная область имеет два разрыва протяженностью около 20 нм в области 690 и 630 нм, однако это никак не мешает выполнению работы. В третьей колонке содержится значение интенсивности света, попадающего на соответствующий пиксел, в относительных единицах.

Если построить зависимость интенсивности прошедшего через образец света (колонка 3) от длины волны (колонка 2), то получим спектр пропускания образца, аналогичный представленным на рис. 6. Этот спектр искажен спектральной чувствительностью прибора и спектральным распределением излучения лампы.

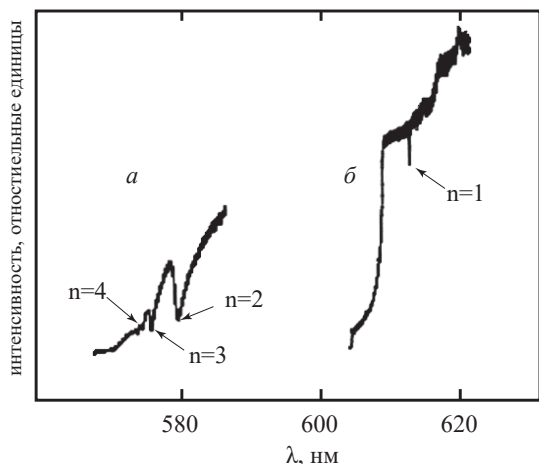


Рис. 6. Спектры пропускания тонкого (а) и толстого (б) образцов кристаллов Si_2O при температуре 77 К.

Для того чтобы получить спектр поглощения кристалла, необходимо интенсивность спектра лампы поделить на интенсивность спектра пропускания образца (спектральная характеристика прибора в этом случае учтется автоматически, а отражение на поверхностях образца и рассеяние на его неоднородностях практически не исказит спектра). Для более точного определения спектрального положения экситонных линий следует построить спектры поглощения тонкого и толстого образцов в более узком диапазоне длин волн (7–9 нм каждый). Установив длины волн максимумов поглощения, оцените погрешность, с которой они определены.

Для дальнейших расчетов следует перейти от длин волн (нанометров) к энергиям фотонов (волновым числам) (в эВ или см^{-1}), используя известное приближенное (см. приложение) соотношение E (эВ) = $1240.18 / \lambda$ (нм).

Следует определить энергии максимумов поглощения, соответствующие экситонным линиям в толстом и тонком образцах, и проверить, укладываются ли полученные значения в серию, которая описывается выражением (4).

Для определения E_g и R_{exc} из соотношения (4) необходимо применить метод наименьших квадратов, используя экспериментальные данные для экситонных линий с $n > 2$.

Легко убедиться в том, что экситонная линия, соответствующая $n=1$, не укладывается в водородоподобную серию со значением R_{exc} , определенным для состояний экситона с $n \geq 2$. Как будет видно далее, радиус экситона для $n=1$ сравним с величиной постоянной решетки Cu_2O . В этом случае кулоновское взаимодействие электрона и дырки определяется значением диэлектрической проницаемости ϵ отличным от макроскопического. Это проверяется сравнением экспериментального значения E_1 со значением, полученным из выражения (4) для $n = 1$.

Далее по известной величине E_g следует определить энергии связи (ионизации) для каждого экситонного уровня – расстояния от экситонных уровней до дна зоны проводимости (рис. 3).

Используя выражение (1), заменив в нем μ на μ_{exc} и низкочастотное значение диэлектрической проницаемости Cu_2O равное 7.5, можно определить приведенную массу экситона μ_{exc} . Далее следует рассчитать, используя выражение (5), величины радиусов экситона для $n = 1, 2, 3, 4 \dots$,

$$r_{exc} = \frac{\hbar^2 n^2}{\mu_{exc} e^2} \epsilon \quad (5)$$

и сравнить полученные значения с постоянной решетки кристалла Cu_2O .

Обратите внимание на то, что формулы (1) и (5) записаны в системе СГСЭ, для расчетов необходимо использовать соответствующие значения констант (см. приложение).

Отчет должен содержать:

- оптическую схему установки, включая осветительную систему,
 - формулы, по которым производились расчеты,
 - спектры поглощения толстого и тонкого образцов закиси меди (общий вид и в более крупном масштабе 7 – 9 нм),
 - значения E_g , R_{exc} и μ_{exc} (в единицах массы электрона) для кристалла закиси меди с указанием погрешностей.
 - таблицу со значениями длин волн (нм) и энергий фотонов (эВ или см^{-1}) для экситонных линий с $n = 1, 2, 3, 4 \dots$, энергий связи и радиусов соответствующих экситонных состояний (форма таблицы прилагается).
 - ответ на вопрос: "Почему экситоны в Cu_2O не наблюдаются при комнатной температуре?" (сравните величину $k_B T$ при 300 и 77К)
- В качестве единицы измерения энергии, в отчете допускается использование волновых чисел (см^{-1}) вместо электрон-Вольт.

Таблица

№	λ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	E_n (эВ)	ΔE_n (мэВ)	$E_{св n}$ (мэВ)	$\Delta E_{св n}$ (мэВ)	r_{exc} (Å)	Δr_{exc} (Å)	r_{exc}/a_0 Cu_2O
1									
2									
3									
4									

Контрольные вопросы

1. В чем заключается физический смысл постоянной Ридберга?
2. В чем различие и что общего у атома водорода и экситона?
3. Нарисуйте полную оптическую схему установки для получения спектров поглощения кристаллов закиси меди (включая осветительную систему и спектрометр)
4. Вспомните, что такое коэффициенты поглощения, отражения и пропускания, в чем отличие коэффициента поглощения от показателя поглощения?

Литература

1. Е. Ф. Гросс, Спектр возбуждения экситонов в кристаллической решетке, Успехи Физических Наук, т. LXIII, вып. 3, 1957 г. с. 575-611.
2. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. И.И. Решиной под ред. Б.П. Захарчени. - 3-е изд - ФИЗМАТЛИТ, 2002.-560 с. - ISBN 5-9221-0268-0.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ, Справочник, 1978, Москва, Наука, 500 с.
4. Физический энциклопедический словарь, 1983, Москва, Советская энциклопедия, 927 с.

Приложение:

E (эВ) = $1240.18 / \lambda$ (нм) данное соотношение не учитывает изменение коэффициента преломления воздуха от длины волны. Однако эта поправка практически не влияет на результаты расчетов.

Используемые в работе константы:

Заряд электрона $e = 4.80320427 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ.

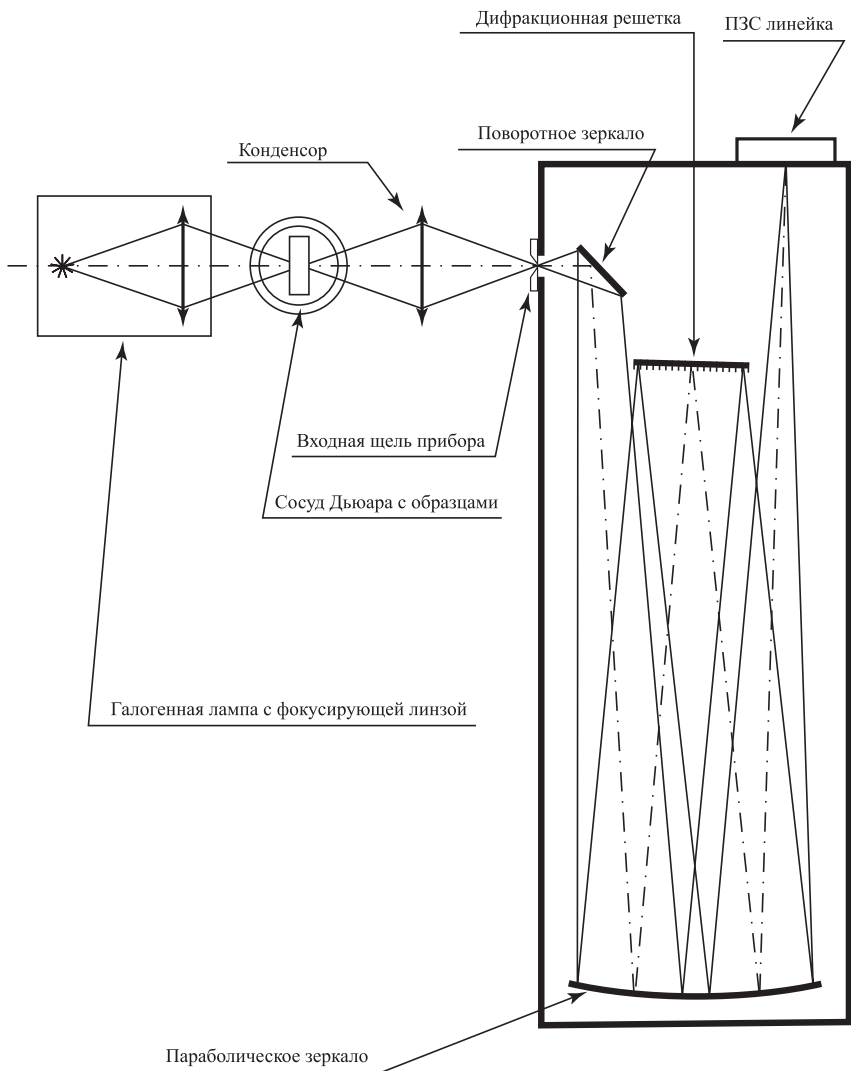
Постоянная Планка - Дирака $\hbar = h/2\pi = 1.054571 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

Масса электрона $m_0 = 9.109384 \cdot 10^{-28}$ г.

1 эВ = $1.602177 \cdot 10^{-12}$ эрг = 8065.48 см⁻¹

Постоянная Больцмана $k_B = 8.61733 \cdot 10^{-5}$ эВ·К⁻¹

Постоянная решетки кристалла Cu_2O $a_0 = 0.43$ нм



Оптическая схема установки для получения спектров поглощения кристаллов закиси меди.