

УДК 535.343.2

©1994

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭНЕРГИИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ СЛУЧАЙНО БЛИЗКИХ ЭКСИТОННЫХ ЗОН ОТ НАПРАВЛЕНИЯ КВАЗИИМПУЛЬСА

Б. Е. Цеквава

Исследованы аналитические свойства энергии экситонов и матричных элементов дипольных моментов при предельно длинных квазиимпульсах для случайно сближенных экситонных зон в кристаллах ромбической симметрии.

Энергия экситона $E_\nu(\mathbf{k})$ и матричный элемент дипольного момента соответствующего экситонного перехода \mathbf{P}_ν (ν — номер экситонной зоны) в общем случае являются неаналитическими функциями волнового вектора \mathbf{k} , и их предельные значения при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$, $E_{\nu s}$, $\mathbf{P}_{\nu s}$ зависят от направления $\mathbf{s} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$. Определение этой \mathbf{s} -зависимости в микротeorии требует знания волновых функций соответствующих экситонных состояний, конкретизации моделей экситона и может быть выполнено лишь приближенно. В макротeorии известен более общий (не требующий конкретизации моделей экситона) электродинамический метод определения вида этой неаналитичности, если известна диэлектрическая проницаемость кристалла $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ [1-3]. При этом возможны два подхода.

Первый из них заключается в том, что задается вид $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ феноменологически. Достоинством этого подхода является простота и прозрачность, недостатком — то, что вид ε задается, а не доказывается, так как всякого рода доказательства (эксперимент, обобщение и представление в феноменологических обозначениях, расчет моделей и т.д.) вторичны и не независимы. Второй подход, которым мы воспользуемся ниже, был развит в работах [4,5]. Этот метод дает возможность самосогласованно определить $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ и энергии и поляризации экситонных зон. При этом не приходится решать уравнение Шредингера, вводить модели экситона, используются лишь общая квантовомеханическая схема расчета отклика кристалла на внешнее электромагнитное поле и соображения макроэлектродинамики. Поэтому полученные ниже результаты справедливы для обобщенно определенного экситона, который включает в себя электронные экситоны Френкеля и Ванье-Мотта, оптический фонон, волну электронно-колебательного возбуждения молекулы и т.д. [3].

Заметим, что частота света $\omega = E_{\nu s}/\hbar$ является дисперсионной частотой и ее \mathbf{s} -зависимость можно проверить экспериментально, если

исследовать смещение экситонных полос поглощения от направления распространения света. Такое исследование было проведено в работе [6] для изолированного основного состояния экситона $A_{n=1}$ в кристалле CdS. Однако встречаются кристаллы со случайно близкими экситонными уровнями, которые одновременно попадают в резонанс с частотой света ω . Поэтому представляет интерес исследование свойств аналитичности величин $E_{\nu s}$, $P_{\nu s}$ для таких случайно сближенных экситонных зон. В микротехнике задача определения $E_{\nu s}$, $P_{\nu s}$ с учетом смешивания близких молекулярных термов в приближении ГЛГ для экситона Френкеля была исследована в работах [7,8]. Более последовательно в представлении вторичного квантования она была рассмотрена в [9]. На основе развитого в работе [5] макроэлектродинамического метода были исследованы эти s -зависимости для одноосных кристаллов. В настоящей работе этим же методом рассмотрены ромбические кристаллы.

Предположим, что случайно сближены две невырожденные по симметрии экситонные зоны с энергиями $E_1(\mathbf{k})$ и $E_2(\mathbf{k})$, которые одновременно попадают в резонанс с частотой света. В этом случае, согласно [5], тензор поляризуемости кристалла $[\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) - I]/4\pi$ имеет следующий вид:

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{Q_+(\mathbf{k})}{K_+(\mathbf{k}) - \hbar\omega} + \frac{Q_-(\mathbf{k})}{K_-(\mathbf{k}) - \hbar\omega}. \quad (1)$$

Энергии экситонов $E_\nu(\mathbf{k})$, $\nu = 1, 2$ выражаются через величины, входящие в κ следующим образом:

$$E_\nu = \frac{1}{2} \left\{ L_\pm + \frac{4\pi}{\langle \varepsilon_0 \rangle} \langle R_\pm \rangle - (-1)^\nu \left[\left(L_- + \frac{4\pi}{\langle \varepsilon_0 \rangle} \langle R_- \rangle \right)^2 + \frac{64\pi^2 \langle Q_+ \rangle \langle Q_- \rangle}{\langle \varepsilon_0 \rangle^2} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

$$L_\pm = K_+ \pm K_-, \quad R_\pm = Q_+ \pm Q_-.$$

Здесь κ_0 — фоновое значение κ , включающее в себя вклад от прочих возбужденных состояний кристалла. Если совокупность рассматриваемых близких экситонных зон достаточно удалена от прочих возбужденных уровней кристалла, то κ_0 приближенно можно считать не зависящим от частоты ω , что и предполагается в дальнейшем. Q — тензор-диада, являющаяся линейной комбинацией диад типа $\tilde{P}_\nu \tilde{P}_\nu$, где \tilde{P}_ν — некоторые вспомогательные «поляризации», которые связаны с P_ν соотношениями [5]

$$\begin{aligned} \tilde{P}_\nu &= P_\nu + 4\pi(\mathbf{s} \cdot \mathbf{P}_\nu) \kappa_0 \mathbf{s}, \\ P_\nu &= \tilde{P}_\nu - \frac{4\pi}{\langle \varepsilon_0 \rangle} (\mathbf{s} \cdot \tilde{P}_\nu) \kappa_0 \mathbf{s}. \end{aligned} \quad (3)$$

Выше и в дальнейшем используются следующие обозначения: два рядом стоящих вектора означают тензор-диаду; свертка или скалярное произведение обозначается точкой $\langle T \rangle = (\mathbf{s} \cdot T \cdot \mathbf{s})$; I — единичный тензор; T — тензор второго ранга; $\varepsilon_0 = I + 4\pi \kappa_0$.

Заметим, что формула типа (2) для $\varepsilon_0 = 1$ впервые была получена в работах Давыдова [10] для экситона Френкеля в случае, когда

в элементарной ячейке кристалла содержатся две одинаковые молекулы; она описывает давидовское расщепление. В частности, из нее можно получить s -зависимость энергии при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$. Однако в микротерии это требует конкретизации моделей экситона и расчета довольно сложных дипольных сумм и может быть выполнено лишь приближенно [10].

Все вышеприведенные формулы справедливы при произвольном \mathbf{k} , но достаточно малом, чтобы была применима макроэлектродинамика. Для определения $E_{\nu s}$, $\mathbf{P}_{\nu s}$ следует перейти к пределу $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$. При этом будем исходить из основного положения, согласно которому при пренебрежении пространственной дисперсией, т.е. при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$, тензор κ не зависит от s (при $|\mathbf{k}| = 0$ макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} перестает зависеть от s . Если бы при этом тензор κ зависел от s , это означало бы, что одному и тому же однородному в пространстве полю \mathbf{E} отвечает бесконечное многообразие различных поляризаций $\mathbf{P} = \kappa \mathbf{E}$). Поскольку это должно иметь место при различных ω , в (1) каждая из величин $Q_{\pm}(0)$, $K_{\pm}(0)$, κ_0 не должна зависеть от s . Ниже всюду будут фигурировать предельные значения (при $|\mathbf{k}| = 0$) этих величин, которые для простоты будут обозначаться теми же буквами Q_{\pm} , R_{\pm} , L_{\pm} . Поскольку эти величины не зависят от s , то формула (2) определяет s -зависимость энергий экситонов от произвольного направления s . Заметим, что параметры, входящие в κ , т.е. Q_{\pm} , K_{\pm} , κ_0 , не зависят от s , поэтому их можно вычислять или измерять, выбрав удобное (упрощающее задачу) направление s .

Выберем оси x, y, z вдоль кристаллических осей второго порядка. Эти же оси являются главными осями тензора κ . Главные значения тензоров Q_{\pm} будем обозначать $Q_{\pm j}$, $j = x, y, z$. Экситонные зоны в ромбических кристаллах не вырождены по симметрии. Поэтому, перебрав все возможные виды тензора κ при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ в этих кристаллах, с помощью формул (1)–(3) определим все возможные типы случайно сближенных экситонных зон и их s -зависимость. В работе [5] было показано, что в ромбических кристаллах возможны два вида κ , к рассмотрению которых мы перейдем.

1) Два одноименных главных значения резонансных дробей в (1) отличны от нуля. Для определенности пусть

$$Q_{\pm z} \neq 0, \quad Q_{\pm x} = Q_{\pm y} = 0. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2), получаем

$$E_{\nu s} = \frac{1}{2} \left\{ L_{+} + \frac{4\pi}{\langle \epsilon_0 \rangle} (Q_{+z} + Q_{-z}) s_z^2 - (-1)^{\nu} \left[\left(L_{-} + \frac{4\pi}{\langle \epsilon_0 \rangle} (Q_{+z} - Q_{-z}) s_z^2 \right)^2 + \frac{64\pi^2}{\langle \epsilon_0 \rangle^2} Q_{+z} Q_{-z} s_z^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (5)$$

Поскольку L_{\pm} , Q_{\pm} , ϵ_0 не зависят от s , формула (5) определяет s -зависимость энергии экситонов при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ для произвольного направления s . В [5] было показано, что при реализации рассматриваемого случая (4) $\tilde{\mathbf{P}}_1 \parallel \tilde{\mathbf{P}}_2 \parallel z$. Для определения направлений векторов

P_ν предположим, что s лежит в какой-нибудь из плоскостей симметрии кристалла. Если s лежит в плоскости xz , тогда, согласно второй из формул (3), P_1 и P_2 также лежат в этой плоскости и отношение их компонент для каждого из двух экситонов выражается формулой

$$\frac{P_{\nu z}}{P_{\nu x}} = -\frac{\epsilon_{0x}s_x^2 + s_z^2}{(\epsilon_{0x} - 1)s_x s_z}, \quad \nu = 1, 2. \quad (6)$$

Подчеркнем, что в общем случае оба экситона «косоугольны» (P_ν не параллелен и не перпендикулярен s). Только при частных направлениях s они являются чисто поперечными или продольными. Согласно (6), если $s \parallel x$ или $s \parallel z$, то $P_\nu \parallel z$, т.е. при $s \parallel x$ оба экситона поперечны; если $s \parallel z$, оба экситона продольны. Если s лежит в плоскости yz , то отношения компонент поляризации P_ν получаются из формулы (6), в которой надо сделать замену $x \rightarrow y$. Если s лежит в плоскости xy , то, согласно (3), $P_\nu = \tilde{P}_\nu \parallel z$ и оба экситона поперечны для произвольного направления s в этой плоскости.

2) Две дроби дают вклады в различные главные значения κ . Для определенности пусть

$$Q_{-x} \neq 0, \quad Q_{+z} \neq 0, \quad Q_{+x} = Q_{-z} = Q_{\pm y} = 0. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (2), получаем s -зависимость предельных энергий экситонов E_ν для произвольного направления s

$$E_{\nu s} = \frac{1}{2} \left\{ L_+ + \frac{4\pi}{\langle \epsilon_0 \rangle} (Q_{+z}s_z^2 + Q_{-x}s_x^2) - \right. \\ \left. - (-1)^\nu \left[\left(L_- + \frac{4\pi}{\langle \epsilon_0 \rangle} (Q_{+z}s_z^2 - Q_{-x}s_x^2) \right)^2 + \frac{64\pi^2}{\langle \epsilon_0 \rangle^2} Q_{-x}Q_{+z}s_x^2 s_z^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (8)$$

Для определения компонент поляризации P_ν предположим, что s лежит в какой-либо из плоскостей кристалла.

а) Пусть s лежит в плоскости xy . В [5] показано, что при этом условия (7) реализуются для $\tilde{P}_1 \parallel z$, $\tilde{P}_2 \parallel x$. Тогда, согласно (3), $P_1 \parallel z$ и экситон 1 чисто поперечный; $\tilde{P}_2 \parallel x$ и, согласно (3), P_2 лежит в плоскости xy , т.е. экситон 2 косоугольный. Выражения для их энергии получаются из (8), где надо положить $s_z = 0$. Для отношения компонент поляризации косоугольного экситона из (3) получается

$$\frac{P_{2x}}{P_{2y}} = -\frac{\epsilon_{0y}s_y^2 + s_x^2}{(\epsilon_{0y} - 1)s_x s_y}. \quad (9)$$

б) Пусть s лежит в плоскости симметрии yz . Условия (7) реализуются для $\tilde{P}_1 \parallel z$, $\tilde{P}_2 \parallel x$ [5]. Тогда, согласно (3), $P_2 \parallel x$ и экситон 2 поперечный, а P_1 лежит в плоскости yz и экситон 1 косоугольный. Выражения для энергий получаются из соотношения (8), в котором надо положить $s_x = 0$. Отношения компонент поляризации P_{1z}/P_{1y} для

косоугольного экситона получаются из формулы (6), в которой надо положить $\nu = 1$ и сделать замену $x \rightarrow y$.

в) Пусть s лежит в плоскости xz . Тогда, как показано в [5], условия (7) реализуются, когда \tilde{P}_1 и \tilde{P}_2 лежат в этой же плоскости и у \tilde{P}_1 и \tilde{P}_2 все проекции или две разноименные проекции отличны от нуля. Для компонент \tilde{P}_ν получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{1x} &= a(1 + \lambda^2)^{-1/2}, & \tilde{P}_{1z} &= -\lambda b(1 + \lambda^2)^{-1/2}, \\ \tilde{P}_{2x} &= \lambda a(1 + \lambda^2)^{-1/2}, & \tilde{P}_{2z} &= b(1 + \lambda^2)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{B}{2A} + \left(\frac{B^2}{4A^2} + 1 \right)^{1/2}, \\ A &= abs_x s_z, & B &= a^2 s_x^2 - b^2 s_z^2 + \frac{\langle \epsilon_0 \rangle L_-}{4\pi V}, \\ Q_+ &= Vb^2, & Q_- &= Va^2, \end{aligned} \quad (11)$$

V — объем основной области цикличности кристалла. Знаки a и b выбираются в зависимости от s так, чтобы скалярное произведение $\tilde{P}_\nu s$ было положительным.

Из (10) следует, что в общем случае оба экситона косоугольны. Если $s \parallel x$ или $s \parallel z$, тогда $\lambda \rightarrow \infty$ и из формул (3), (10), (11) легко показать, что $P_1 = \tilde{P}_1 \parallel z$, $P_2 = \tilde{P}_2 \parallel x$. Таким образом, при $s \parallel x$ экситон 1 поперечный, а экситон 2 — продольный. При $s \parallel z$ наоборот: экситон 1 — продольный, а экситон 2 — поперечный.

Предельный переход к случаю изолированного экситонного перехода приводит к выражению κ , в котором в отличие от (1) только одно дробное слагаемое отлично от нуля. В результате в законе дисперсии резонансной электромагнитной волны должна наблюдаться одна дисперсионная частота. Согласно проведенному выше рассмотрению, для случайно сближенных экситонных зон в ромбических кристаллах должны наблюдаться две дисперсионные частоты $\omega_{\nu s} = E_{\nu s}/\hbar$ ($\nu = 1, 2$). s -Зависимости соответствующих дисперсионных частот от типов случайно сближенных экситонных зон должны определяться формулами (5) и (8).

В заключение сделаем следующее замечание: выше, для определенности, мы сделали предположения: а) в формуле (2) экситонные зоны пронумерованы так, что $E_1 > E_2$; б) выполняются условия (4), (7). Очевидно, что ни одно из этих предположений не ограничивает общность результатов о возможных типах случайно сближенных экситонных зон, их поляризации и s -зависимостей $E_{\nu s}$, так как нумерация экситонных зон и наименование осей координат совершенно произвольны.

Список литературы

- [1] Пекар С.И. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 6. С. 1786–1797.
- [2] Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979. 432 с.
- [3] Пекар С.И. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Киев: Наукова думка, 1982. 295 с.

- [4] Демиденко А.А., Пекар С.И., Цеквава Б.Е. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 4. С. 1446-1453.
- [5] Пекар С.И., Цеквава Б.Е. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 3(9). С. 1046-1057.
- [6] Лебедев М.В., Лысенко В.Г., Тимофеев В.Б. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 6. С. 2193-2200.
- [7] Craig D.P. // J. Chem. Soc. 1955. V. 539. P. 2302-2309.
- [8] Hobbins P.D. // J. Chem. Soc. 1955. V. 539. P. 2309-2315.
- [9] Агранович В.М. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 3. С. 811-816.
- [10] Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.

Тбилисский государственный университет
им. И.А. Джавахишвили

Поступило в Редакцию
7 сентября 1993 г.