

03,09

## Тонкая структура ридберговских экситонов в закиси меди

© М.А. Семина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: msemina@gmail.com

Экситоны большого радиуса, называемые также экситонами Ванье–Мотта, были обнаружены Е.Ф. Гроссом и Н.А. Каррыевым в 1952 г. Их энергетический спектр, отклик на внешние электрические и магнитные поля, а также на упругие деформации кристалла, активно изучались в 1960–70-е годы. Вторая волна интереса к экситонам в кристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$  возникла сравнительно недавно в 2014 году, после наблюдения „гигантских“ высоковозбужденных состояний экситона в этом материале. Теоретическое описание высоковозбужденных состояний экситонов требует, как правило, новых подходов, поскольку для таких состояний становятся существенными отклонения от точно решаемой водородоподобной модели, а численное решение уравнения Шредингера с учетом особенностей зоны структуры кристалла становится исключительно ресурсоемкой задачей. В настоящей работе приводится краткий обзор недавних теоретических и экспериментальных исследований тонкой структуры энергетического спектра экситонов в закиси меди.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ 15-52-12012 в рамках международной программы ДФГ-РФФИ ICRC TRR 160 и программами РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.08.46238.05Gr

### 1. Введение

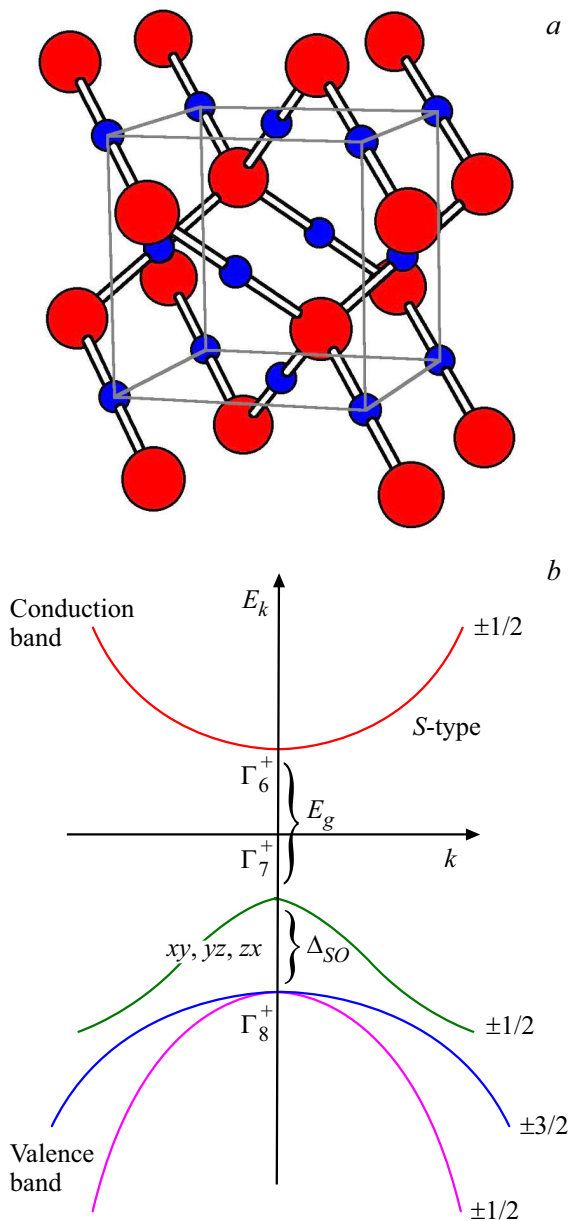
Кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в полупроводниках приводит к образованию серии связанных состояний, экситонов, энергия которых лежит в запрещенной зоне. Плотность состояний электрон-дырочной пары перераспределяется между дискретным и сплошным спектром, поэтому эффекты притяжения носителей заряда важны и для их инфинитного движения. В результате, экситонные эффекты играют решающую роль в оптических свойствах полупроводников и полупроводниковых наносистем: квантовых ям, проволок и точек [1–4].

Зачастую экситоны могут быть описаны в рамках водородоподобной модели. Такое описание особенно распространено для полупроводников кубической симметрии, таких как GaAs или  $\text{Cu}_2\text{O}$ , спектр носителей заряда в которых в первом приближении является параболическим и изотропным. Однако отклонение энергетического спектра электронов и дырок от простой модели, характеризуемой скалярными эффективными массами,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -смешивание различных зон, отклонение закона притяжения электрона и дырки от кулоновского за счет особенностей экранировки, обменное взаимодействие электрона и дырки приводят к количественным и качественным отклонениям экситонной серии от водородоподобной. Для основного и ближайших возбужденных состояний экситона вычислительные методы позволяют эффективно диагонализировать гамильтониан взаимодействующих электрона и дырки с учетом особенностей зонной структуры и специфики взаимодействия квазичастиц в полупроводниках, находить энергии связи и тонкую структуру спектра экситонов с достаточно высокой точностью [5–11].

Ситуация оказывается качественно иной для возбужденных состояний экситонов. Это обусловлено тем, что с увеличением главного квантового числа  $n$ , характеризующего наряду с орбитальным моментом  $l$  и магнитным квантовым числом  $m$  собственные функции водородоподобных состояний, резко  $\propto n^2$  возрастает кратность вырождения мультиплета. Таким образом, прямой расчет экситонных волновых функций оказывается очень ресурсоемким. С другой стороны, именно возбужденные состояния экситонов с главными квантовыми числами  $n \gtrsim 5$  привлекают особый интерес исследователей в последнее время. Изучение таких состояний позволяет провести аналогии с физикой ридберговских атомов, свойства которых в значительной мере отличаются от свойств состояний с малыми  $n$  [12]. Необходимость исследования высоковозбужденных состояний экситонов ставит вопрос о разработке и применении новых методов для анализа свойств ридберговских экситонов.

В данной работе представлен краткий обзор новых результатов, полученных при исследовании современными как экспериментальными, так и теоретическими методами высоковозбужденных состояний экситонов „желтой“ серии в объемных кристаллах закиси меди.

Закись меди является уникальным материалом, в котором сочетаются большая энергия связи экситона  $\approx 87 \text{ meV}$  и высокое качество природных кристаллов. Именно на кристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$  Е.Ф. Гросс и Н.А. Каррыев сделали открытие — впервые обнаружили проявления экситонов Ванье–Мотта в оптических спектрах [13]. Кристаллическая и зонная структура  $\text{Cu}_2\text{O}$  показаны схематично на рис. 1, *a* и *b*, соответственно. Закись меди — центросимметричный кристалл с группой симметрии  $O_h$ . В  $\text{Cu}_2\text{O}$  зона проводимости и валентная зона



**Рис. 1.** (a) Кристаллическая и (b) зонная структура закиси меди. Большие сферы — кислород, маленькие сферы — медь. Зоны на панели (b) маркированы соответствующими неприводимыми представлениями.

образованы орбиталями одинаковой четности  $S$ -типа  $D$ -типа, соответственно, что приводит к тому, что оптически активными в дипольном приближении являются  $P$ -состояния экситона, а не  $S$ -состояния, как в одном из самых популярных полупроводников GaAs. Таким образом, в экспериментах, использующих однофотонное возбуждение, в  $\text{Cu}_2\text{O}$  наблюдаемая экситонная серия начинается с  $n = 2$  [13,14]. Здесь и далее состояния экситона мы будем характеризовать набором квантовых чисел  $n, l$  и  $m$ , соответствующих модели атома водорода. Строго говоря, квантовые числа  $n, l, m$  не являются хорошими квантовыми числами для описания состояний

a

в кубическом кристалле, поскольку состояния с  $l \geq 2$  преобразуются по приводимым представлениям группы  $O_h$ . Тем не менее, зачастую удобно использовать квантовые числа  $n, l, m$  для обозначения базисных функций. Кроме того, в закиси меди расщепление между уровнями с разными  $n$  превышает их тонкую структуру [7,10,15].

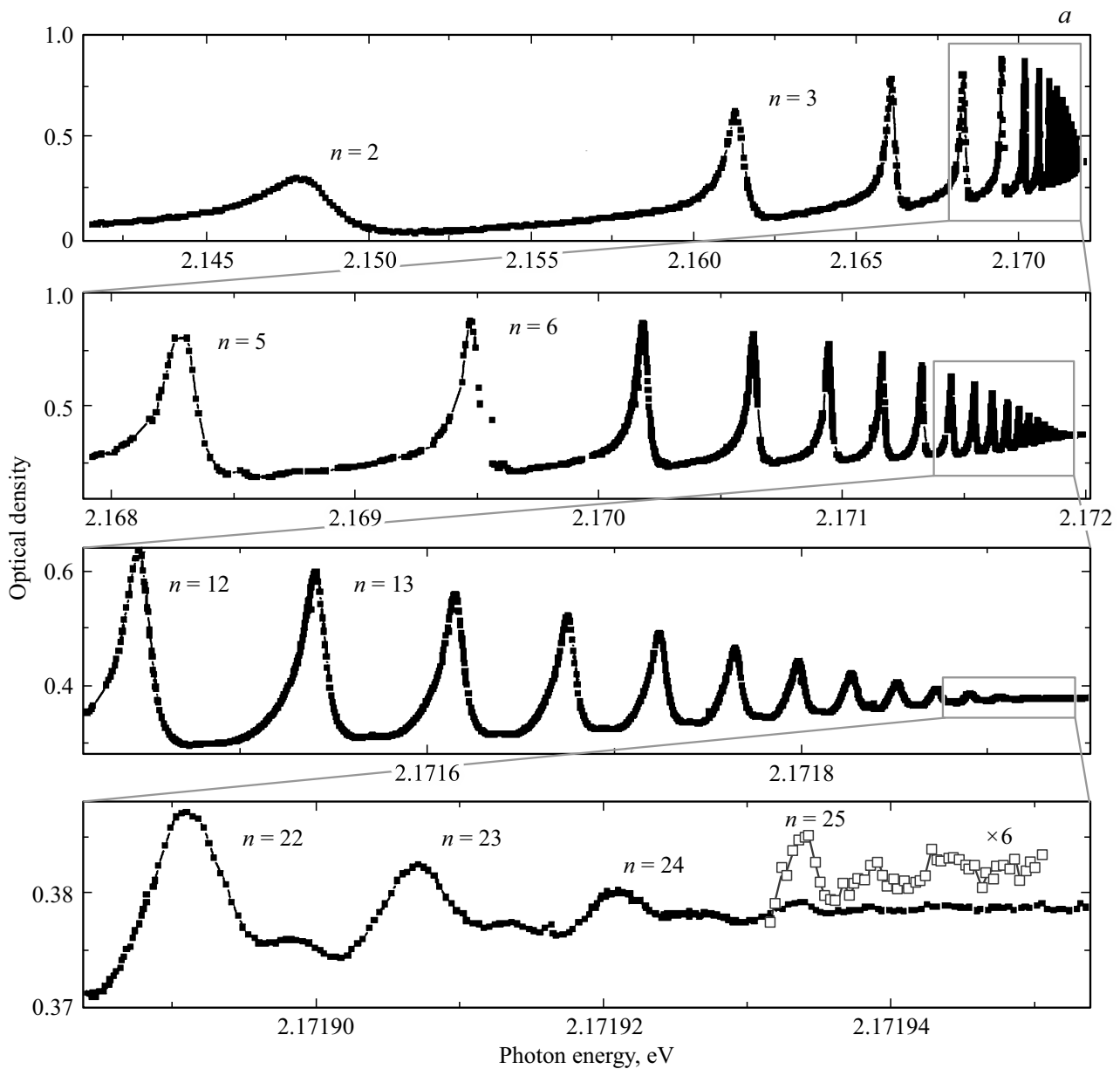
b

Нас интересует „желтая“ экситонная серия, связанная с переходами между зоной проводимости, преобразующейся согласно представлению  $\Gamma_6^+$  группы  $O_h$ , и верхней валентной зоной, преобразующейся по представлению  $\Gamma_7^+$ . Несколько выше по энергии лежит „зеленая“ экситонная серия, связанная с переходами между зоной проводимости и спин-отщепленной валентной зоной, преобразующейся по представлению  $\Gamma_8^+$ . Необходимо отметить, что величина энергии связи основного состояния экситона сравнима с величиной спинового расщепления валентной зоны  $\Delta_{SO} = 134 \text{ meV}$  [16]. Это приводит к необходимости учета как валентной зоны  $\Gamma_6^+$ , так и валентной зоны  $\Gamma_8^+$  для описания тонкой структуры экситонных состояний [16].

## 2. Тонкая структура экситонных состояний в отсутствие внешних полей

Развитие современных методов спектроскопии позволило наблюдать состояния „желтой“ экситонной серии вплоть до  $n = 25$ . Пример спектра поглощения показан на рис. 2, a [17]. При его более подробном рассмотрении [см. рис. 2, b] можно видеть с высокоэнергетической стороны вблизи основных пиков, соответствующих  $P$ -состояниям начиная с  $n = 4$ , дополнительные особенности, представляющие собой триплеты. Начиная с  $n = 6$  появляется еще одна особенность, тонкую структуру которой разрешить не удается [7].

Волновая функция экситона „желтой“ серии преобразуется по представлению  $\mathcal{D}_x = \Gamma_6^+ \times \Gamma_7^+ \times \mathcal{D}_r$ , где  $\mathcal{D}_r$  — представление группы симметрии, отвечающее огибающей волновой функции относительного движения электрона и дырки. Здесь и далее мы рассматриваем экситоны в состоянии покоя, считая, что волновой вектор трансляционного движения электрон-дырочной пары, как целого, равен нулю. Дисперсии экситонов в объемных полупроводниках, а также поляритонным эффектам, неизбежным благодаря оптической активности экситонов, посвящен ряд работ [18–24]. Для того чтобы состояние было оптически активно в однофотонных процессах, в дипольном приближении его представление  $\mathcal{D}_x$  должно содержать представление  $\Gamma_4^-$ , отвечающее компонентам вектора — оператора дипольного момента. Симметричный анализ показывает, что в закиси меди в дополнение к  $P$ -состояниям экситона оптически активными будут  $F^-$ ,  $H^-$  и т.д. состояния с нечетной огибающей [7]. Для теоретического описания тонкой структуры спектра поглощения в закиси меди был проведен расчет экситонных состояний, в котором



**Рис. 2.** (a) Спектр поглощения закиси меди [17]; (b) Спектр поглощения „желтой“ экситонной серии  $\text{Cu}_2\text{O}$  в диапазоне энергии, соответствующем состояниям с  $n = 4-9$ . Верхние панели показывают высокоэнергетичную окрестность пиков, соответствующих  $P$ -состояниям экситонов с  $n = 4-7$  [7]; (c) Зависимость энергии связи  $P$ -экситонов, а также (d) расщепления между  $P$ - и  $F$ -состояниями экситона от номера уровня  $n$ . Точки показывают экспериментальные данные, результаты расчета показаны линиями, соединяющими точки, вычисленные для дискретных значений  $n$ . Параметры, использованные в расчете:  $\mathcal{R} = 87 \text{ meV}$ ,  $\mu = (6\gamma_3 + 4\gamma_2)/5$  ( $\gamma_1 = m_0/m_e$ ) = 0.47,  $\Delta_{SO} = 134 \text{ meV}$  [16].

были учтены как спин-отщепленная валентная зона  $\Gamma_8^+$ , так и кубическая симметрия кристалла. Для этого с использованием аппарата неприводимых тензоров был получен эффективный гамильтониан, описывающий относительное движение электрона и дырки

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{\hbar^2} - \frac{2}{r} - \frac{\mu}{3\hbar^2} (P^{(2)} \cdot I^{(2)}) + \frac{2}{3} \bar{\Delta} (1 + \mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_h) + \mathcal{H}_c. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{p}$  — импульс относительного движения электрон-дырочной пары,  $\mathbf{I}$  — матрицы оператора углового мо-

мента  $I = 1$ , действующего в базе трех орбитальных блоховских амплитуд  $yz, xz, xy$ , преобразующихся по представлению  $\Gamma_5^+$ ,  $s_h$  — оператор спина дырки. В (1) энергии измеряются в единицах  $\mathcal{R} = e^4 m_0 / (2\hbar^2 \epsilon^2 \gamma_1')$ , расстояния в единицах  $a = \hbar^2 \epsilon \gamma_1' / (e^2 m_0)$ ,  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость объемного кристалла,  $\bar{\Delta} = \Delta_{SO} / \mathcal{R}$  — безразмерное спин-орбитальное расщепление зоны  $\Gamma_7^+$  и  $\Gamma_8^+$ ,  $\gamma_1' = \gamma_1 + m_0/m_e$ ,  $\mu = (6\gamma_3 + 4\gamma_2)/(5\gamma_1')$ ,  $m_e$  — масса свободного электрона,  $\gamma_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — параметры Латтинжера. По-

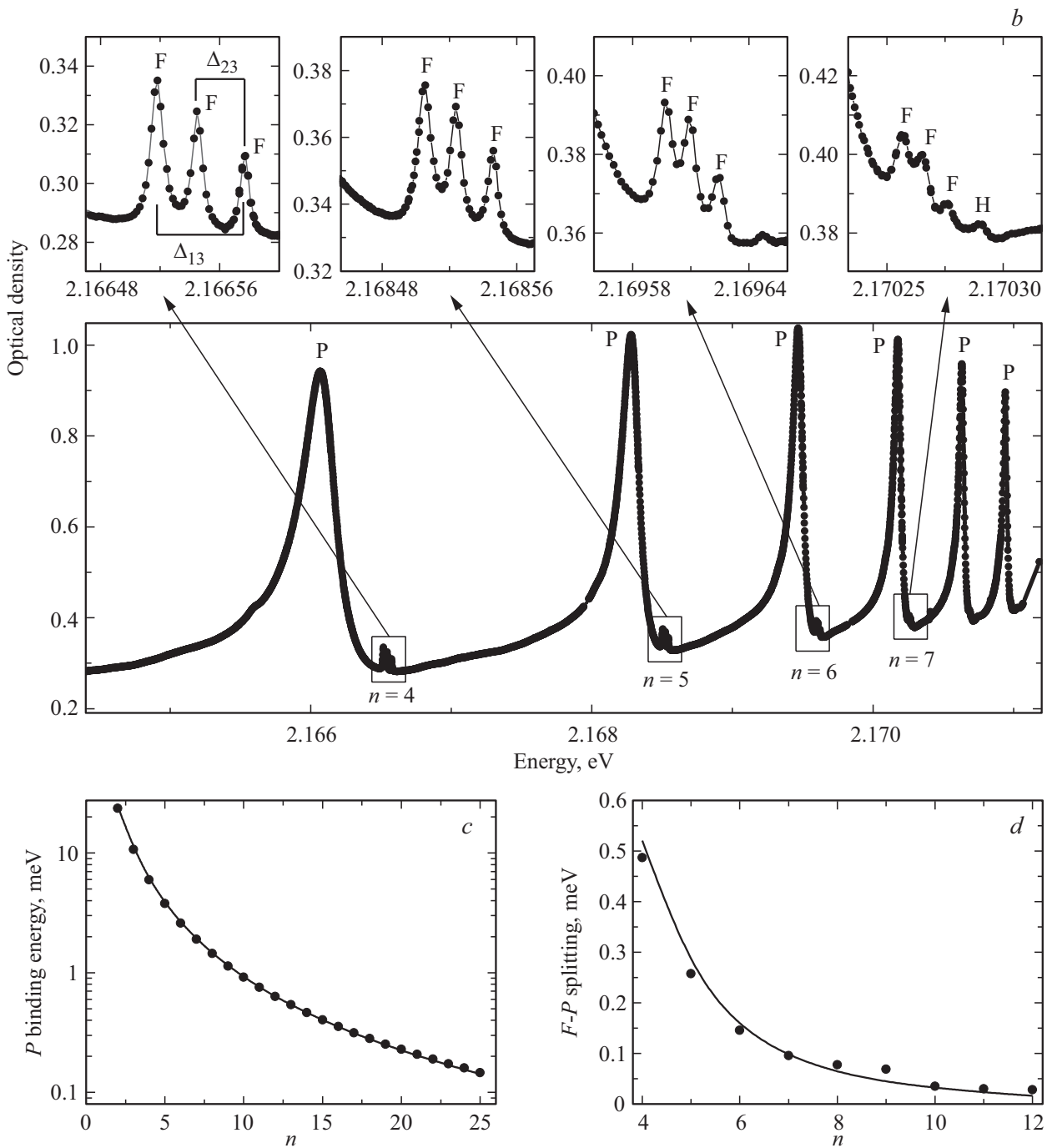


Рис. 2 (продолжение).

следний член в (1) учитывает кубическую симметрию кристалла

$$\mathcal{H}_c = \frac{\delta}{3\hbar^2} \left( \sum_{k=\pm 4} [P^{(2)} \times I^{(2)}]_k^{(4)} + \frac{\sqrt{70}}{5} [P^{(2)} \times I^{(2)}]_0^{(4)} \right),$$

$$\delta = (\gamma_3 - \gamma_2)/\gamma'_1. \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) введены неприводимые тензоры второго ранга  $P^{(2)}$  и  $I^{(2)}$ , составленные из произведений

компонент оператора импульса  $p_\alpha p_\beta$  и углового момента  $I_\alpha I_\beta$ , соответственно,  $\alpha, \beta = x, y, z$ .

На рис. 2, c и d показаны зависимости энергии связи P-состояний, а также расщепления между P-состоянием и центром триплета, связанного с F-состояниями. Для расчета использовались параметры из работы [16] без дополнительных подгоночных параметров. Как видно из рисунка, расчет дает хорошие согласие с экспериментом. Для описания тонкой структуры F-состояний был проведен расчет с одним подгоночным параметром  $\delta$ , харак-

теризующим гофрировку валентной зоны. Сравнение с экспериментом позволило оценить значение параметра, определяющего гофрировку валентной зоны  $\delta \approx -0.1$ . Таким образом, получается, что  $\delta$  имеет знак, противоположный знаку в распространенных материалах Si, Ge, GaAs, однако это согласуется с расчетами микроскопическими методами [25] и с оценками параметров Латтинжера, выполненными в 1980-е годы на основе спектроскопии диамагнитных эффектов на экситонах и циклотронного резонанса в  $\text{Cu}_2\text{O}$  [26,27]. В первом расчете тонкой структуры  $F$ -экситонов в закиси меди [7] была допущена неточность, в результате чего состояния  $F$ -экситонов с большой и малой силой осциллятора были перепутаны. В работе [10] приведен уточненный расчет тонкой структуры возбужденных состояний экситона и показано, что наблюдаемые в эксперименте положения связанных с  $F$ -стояниями линий можно описать несколькими комбинациями параметров  $\mu$  и  $\delta$ . На наш взгляд, требуются дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования, в том числе детальные измерения сил осцилляторов  $F$ -экситонов, чтобы окончательно решить вопрос о параметризации валентной зоны в  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Отметим, что расщепление состояний экситона с разным угловым моментом, например  $P$ - и  $F$ - состояний, является проявлением сложной структуры валентной зоны, в то время как тонкая структура  $F$ -состояний является следствием кубической симметрии материала.

### 3. Скейлинг параметров экситонных состояний

Кратность вырождения уровней экситона в рамках водородоподобной модели возрастает как квадрат номера уровня  $n$  [28], поэтому детальное описание тонкой структуры высоковозбужденных состояний экситона представляет большую и часто не оправданную вычислительную сложность. Другим подходом является выявление общих закономерностей, в частности законов, согласно которым масштабируются свойства экситонных состояний с изменением номера уровня, его главного квантового числа. На наличие скейлинговых закономерностей указывает аналогия с атомной физикой, где показано, что экранировка кулоновского потенциала может быть включена в описание ридберговских атомов в виде простой модели квантовых дефектов, где энергия состояний с квантовыми числами  $n$  и  $l$  (без внешних полей сферическая симметрия атома приводит к вырождению состояний по магнитному квантовому числу) [12]

$$E_{nl} = \frac{\mathcal{R}}{(n - \delta_{n,l})^2} \approx \frac{\mathcal{R}}{n^2} + \frac{2\delta_l \mathcal{R}}{n^3}. \quad (3)$$

Здесь  $\delta_{n,l}$  — квантовый дефект, который, как правило, мал по сравнению с единицей и слабо зависит от  $n$ . Таким образом, в частности, поправки к энергиям состояний масштабируются как  $1/n^3$ . В работе [15] было отмечено, что с определенными ограничениями

модель (3) применима и к экситонным состояниям в закиси меди, хотя природа квантовых дефектов существенно отличается от атомной. К отклонениям от водородоподобной серии состояний экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  приводит в основном сложная структура валентной зоны закиси меди, обусловленная спин-орбитальной связью, а также обменное взаимодействие между электроном и дыркой.

Анализ квантовых дефектов и скейлинговых закономерностей для экситонных состояний в закиси меди был выполнен в [29]. Для построения теоретической модели скейлинга параметров экситонных состояний использовалась теория возмущений. В качестве невозмущенного взят гамильтониан водородоподобной системы

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (4)$$

где  $\mu$  — приведенная масса экситона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Энергия связи экситонных состояний с главным квантовым числом  $n \geq 4$  оказывается  $\lesssim 5 \text{ meV}$ , что много меньше спинового расщепления валентной зоны  $\Delta_{SO} = 134 \text{ meV}$ . Это делает возможным для состояний с  $n \geq 4$  учитывать сложную структуру валентной зоны по теории возмущений, где поправки описываются следующим эффективным гамильтонианом:

$$\hat{H}_d = \mathcal{A}p^4 + \frac{e^2}{\epsilon r^3} [\mathcal{B}_e(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}_e) + \mathcal{B}_h(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}_h)] + C\delta(\mathbf{r})(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{s}_h). \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое описывает непараболичность валентной зоны, второе — спин-орбитальное взаимодействие, третье — короткодействующее обменное взаимодействие между электроном и дыркой,  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}_e$ ,  $\mathcal{B}_h$ ,  $C$  — константы. В этом разделе мы отвлекаемся от кубической симметрии кристалла и используем сферическое приближение. Анализ в [29] показал, что все вклады в  $\hat{H}_d$  масштабируются с главным квантовым числом как  $n^{-3}$ , что делает возможным ввести по аналогии с атомной физикой для экситонов понятие квантового дефекта. Тогда энергия связи состояния с главным квантовым числом  $n$  и орбитальным квантовым числом  $l$  описывается формулой (3). Анализ показывает, что основной вклад в величину квантового дефекта дает непараболичность валентной зоны. Теоретическая оценка для величины

$$\delta_l \approx \frac{8\gamma_2^2}{m_0^2 \Delta_{SO} \mathcal{R}(l+1)} \left( \frac{\hbar}{a_B} \right)^4. \quad (6)$$

находится в хорошем согласии с экспериментом [29]. Подчеркнем, что несмотря на схожесть математического описания квантовых дефектов для экситонов и ридберговских атомов, происхождение их различно. Для атомов наличие квантового дефекта связано главным образом с экранировкой потенциала ядра внутренней электронной оболочкой, в то время как для экситонов эффективный квантовый дефект — следствие сложной структуры валентной зоны.

Для экситонов изучается скейлинг с главным квантовым числом следующих величин [29]:

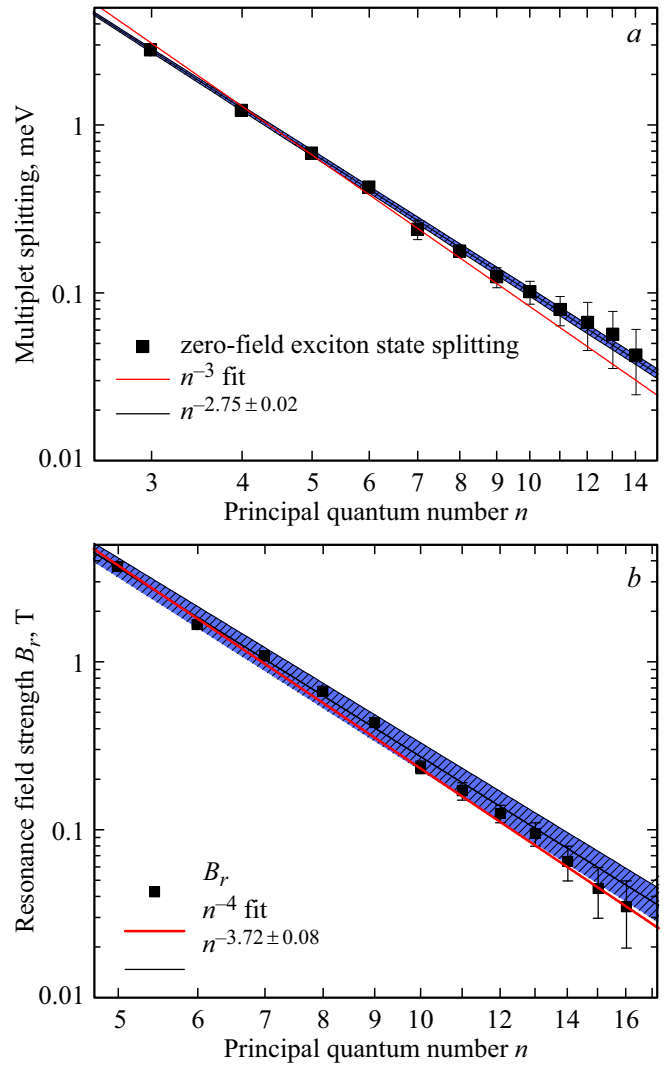
- ширина мультиплета с заданным главным квантовым числом в отсутствие внешних полей;
- в магнитном поле — величина поля перехода к магнитоэкситону;
- величина магнитного поля, при котором происходит первый резонанс между соседними мультиплетами;
- в электрическом поле — величина поля, при котором происходит первый резонанс между соседними мультиплетами;
- энергия антипересечения мультиплетов в электрическом поле;
- поляризуемость экситонных состояний;
- величина электрического поля ионизации.

В качестве примера на рис. 3, *a* показана зависимость от главного квантового числа  $n$  ширины мультиплета, состоящего из состояний с заданным главным квантовым числом [в теории эта ширина определяется по порядку величины вторым слагаемым в (3)], а на рис. 3, *b* — величины магнитного поля, при котором происходит резонанс между соседними мультиплетами. На рисунках символы показывают экспериментальные данные с учетом погрешности, сплошная кривая — подгонка со скейлинговой зависимостью, полученной из теоретической модели, заштрихованная область — подгонка экспериментальных данных степенной функцией со свободной степенью с учетом погрешности.

Как видно из формулы (3), используемая модель предсказывает зависимость ширины мультиплета  $\sim n^{-3}$ , фит экспериментальных данных дает зависимость  $n^{-2.75 \pm 0.02}$ , при этом кривая  $\sim n^{-3}$  лежит в пределах экспериментальной погрешности. Такая скейлинговая зависимость полностью повторяет соответствующую зависимость для ридберговских атомов, за исключением атома водорода, в котором состояния в нулевом поле вырождены по величине орбитального момента. Экспериментальная зависимость для величины магнитного поля, в котором происходит первый резонанс между соседними мультиплетами, дает зависимость  $B_r \sim n^{-3.72 \pm 0.08}$ . В рамках водородоподобной модели величину поля резонанса можно оценить следующим образом. При достаточно больших  $n$  работает оценка  $\langle r^2 \rangle_{nlm} = \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \propto n^4$ , тогда энергия в магнитном поле может быть оценена как

$$E_{nl} \approx -\frac{1}{n^2} + mB + A_l n^4 B^2, \quad (7)$$

где  $A_l$  — константа, зависящая от орбитального квантового числа  $l$ . Так как резонанс происходит между состояниями с  $m = n - 1$  и  $m = -n$ , то квадратичным по магнитному полю диамагнитным вкладом можно пренебречь, и мы получаем скейлинговую зависимость  $B_r \sim n^{-4}$ , которая, как видно из рисунка, лежит в пределах экспериментальной погрешности. Для ридберговских атомов скейлинговая зависимость иная:  $B_r \sim n^{-6}$ , что связано с тем, что из-за иных правил отбора



**Рис. 3.** Зависимость (а) ширины мультиплета, состоящего из состояний с заданным главным квантовым числом, и (б) величины магнитного поля, при котором происходит резонанс между соседними мультиплетами, от главного квантового числа  $n$ . Символы показывают экспериментальные данные с учетом погрешности, сплошная кривая — подгонка со скейлинговой зависимостью, полученной из теоретической модели, заштрихованная область — подгонка экспериментальных данных степенной функцией со свободной степенью с учетом погрешности.

при однофотонных переходах из  $s$  состояния можно получить состояния только с малым  $m = 0, \pm 1$ . При этом, напротив, главным является диамагнитный вклад в (7). Также был прослежен переход от кулоновского экситона к магнитоэкситону, когда электрон и дырка занимают свои уровни Ландау и квантуются независимо. Анализ экспериментальных данных, полученных в [29], показывает, что экспериментальные значения поля перехода  $B_c \propto 1/n^3$ . Это соотношение легко получить из сопоставления расщепления между соседними мультиплетами  $\sim \mathcal{R}/n^3$  и циклотронной энергии  $\hbar|e|B/\mu c$ . От-

метим, что детальные расчеты (см., например, [30–32]) приводят к более жесткой оценке на поле  $B'_c \propto n^{-2}$ . В таких полях  $B \gtrsim B'_c$  движение вдоль магнитного поля становится, по существу, одномерным. Второй переход при  $B \gtrsim B'_c$  для ридберговских экситонов в закиси меди пока не обнаружен в эксперименте. Однако, как продемонстрировано в экспериментах [33], для состояний с большими  $n$  в магнитных полях реализуется квантовый хаос. В литературе обсуждаются разные механизмы возникновения хаоса [33–35].

#### 4. Экситоны в электрических полях

Уже в ранних работах [14,36–42], последовавших за пионерской статьей Е.Ф. Гросса и Н.А. Каррьева, были выполнены исследования влияния внешних электрических и магнитных полей, а также упругих деформаций кристалла на спектр экситонов в закиси меди. Одним из ярких электрооптических явлений, обнаруженных на экситонах  $\text{Cu}_2\text{O}$ , было наблюдение оптической анизотропии кубического кристалла, связанной с проявлением квадрупольных переходов [43]. Ряд основных особенностей экситонных спектров и эффекта Штарка на экситонах в закиси меди был понят в 1970-е годы [37], однако развитие экспериментальных методик оптической спектроскопии с высоким разрешением и значительное продвижение в расчетах экситонных состояний открыли возможности количественного описания спектров экситонов в электрических полях.

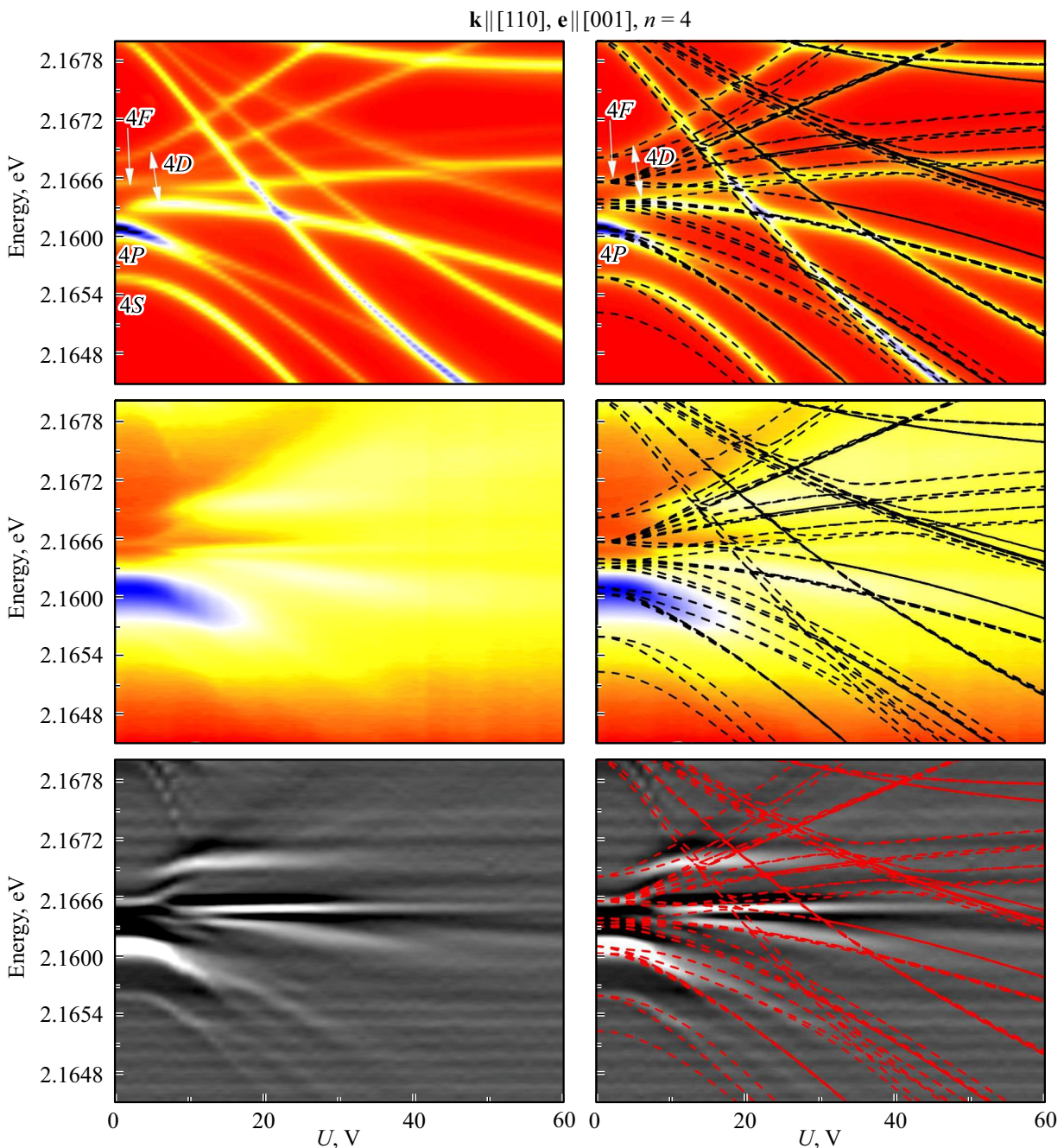
Электрическое поле, как известно, смешивает состояния экситона с огибающими волновыми функциями относительного движения противоположной четности (с орбитальным квантовым числом, отличающимся на единицу), что делает оптически активными в дипольном приближении четные состояния,  $S-$ ,  $D-$  и т.д., неактивные в нулевом поле. Наличие сложной валентной зоны, спин-орбитального взаимодействия, обменного взаимодействия, кубической симметрии кристалла, и т.д., приводит к богатой тонкой структуре экситонных состояний в электрическом поле [8,9,37]. При этом мультиплеты, сформированные состояниями с разными главными квантовыми числами  $n$ , вообще говоря, нельзя рассматривать независимо: как отмечалось в разделе 3 для  $n \geq 3$ , расщепление между соседними состояниями оказывается достаточно малым, чтобы электрические поля, необходимые для пересечения состояний, происходящих из соседних мультиплетов, были легко достижимы в лабораторных условиях. Кроме того, в электрическом поле очень ярко проявляются отличия экситонных состояний от водородоподобной модели. Как хорошо известно [28], для кулоновского потенциала и параболических зон уравнение Шредингера относительного движения зарядов при наличии электрического поля допускает разделение переменных в параболической системе координат, это приводит к независимым сериям уровней от мультиплетов с различными  $n$ . Отклонения

от водородоподобной модели приводят к антипересечению состояний (см. выше, а также [8,29]). Более того, в электрическом поле, вообще говоря, пропадает дискретный спектр состояний относительного движения, происходит ионизация экситонов. Параметрически поля, в которых проявляются антипересечения мультиплетов и ионизация экситонов, отличаются (их величины масштабируются с главным квантовым числом как  $1/n^5$  и  $1/n^4$ ), поэтому есть область полей, в которых эффектами ионизации можно пренебречь, а тонкая структура экситонных уровней уже очень богата.

В работе [8] были представлены результаты подобного экспериментального и теоретического исследования эффекта Штарка для экситона в закиси меди для состояний с  $n = 3 - 5$  в геометрии на пропускание. Для приложения электрического поля образец помещался в плоский конденсатор так, что электрическое поле было направлено вдоль оптической оси системы:  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{k}$ , в противоположность ранним работам [14,36,37], в которых использовалась геометрия  $\mathbf{F} \perp \mathbf{k}$ . Результаты были получены для двух образцов, в обоих случаях внешнее электрическое поле было приложено вдоль нормали образца:  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{k} \parallel [001]$ , для данной ориентации две ортогональные линейные поляризации света  $\mathbf{e} \parallel [100]$  и  $\mathbf{e} \parallel [010]$  эквивалентны, и  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$ , для которой поляризации света  $\mathbf{e} \parallel [001]$  и  $\mathbf{e} \parallel [0\bar{1}0]$  в кристалле с группой симметрии  $O_h$  оказываются неэквивалентны.

Для теоретического описания экспериментальных результатов, полученных при изучении эффекта Штарка для экситона, была использована модель, сформулированная в разд. 3, которая учитывает расщепление состояний экситона с разными значениями орбитального квантового числа в нулевом поле. Спин-орбитальное и обменное взаимодействие, эффекты кубической симметрии кристалла, а также взаимодействие с электрическим полем учитывались по теории возмущений, описывающие их константы являлись подгоночными параметрами. Положения уровней энергии в нулевом поле были взяты из эксперимента. В расчете учтены все состояния экситона с  $n = 1 - 6$ , в том числе смешивание между состояниями, происходящим из мультиплетов с различными главными квантовыми числами. Анализ результатов показал существенную зависимость спектра экситона в электрическом поле как от ориентации электрического поля относительно кристаллических осей, так и от поляризации света в случае  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$ .

В качестве примера на рис. 4 показаны экспериментальные данные и результаты расчета для состояния с  $n = 4$  для геометрии  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$  и  $\mathbf{e} \parallel [001]$ , при которых наблюдается максимальное число спектральных линий, так как в этом случае разрешены также квадрупольные переходы. При этом  $S-$  и  $D-$  экситоны, которые смешиваются уже в нулевом электрическом поле, оказываются оптически активными [16]. Как видно из рисунка, результаты расчета хорошо описывают экспериментальные данные. При приложении электрического поля экситонные состояния расщепляются и сдвигаются.



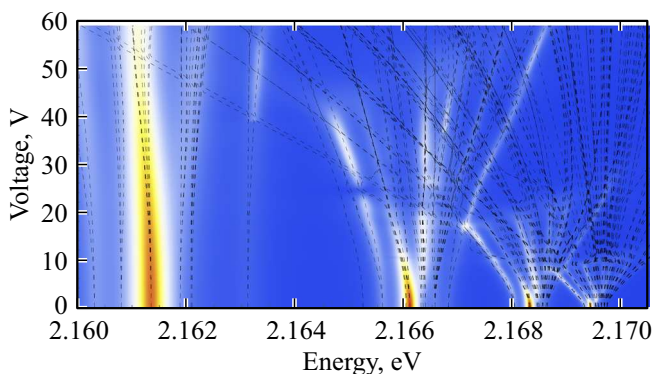
**Рис. 4.** Спектр поглощения в интервале энергий, соответствующих экситону с  $n = 4$  для геометрии  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$  и поляризации света  $\mathbf{e} \parallel [001]$ . Верхние панели — результаты расчета, средние — результаты эксперимента, нижние — вторая производная от измеренного спектра. На правых панелях штриховыми кривыми показаны собственные состояния экситона без учета правил отбора [8].

Из рисунка также можно видеть, что при некотором приложенном напряжении происходит сближение верхних состояний с  $n = 4$  и нижних состояний с  $n = 5$ .

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, показывают, что помимо штатовских сдвигов и сложных антипересечений уровней, в достаточно сильных электрических полях линии экситонов резко уширяются и практически пропадают из спектра. Это есть свидетельство эффекта ионизации экситона: в сильном

электрическом поле электрон и дырка могут туннелировать под барьером, сформированным кулоновским притяжением и внешним полем. Расчет спектра поглощения экситонов с учетом эффекта ионизации является исключительно сложной задачей, для этого, как правило, используется квазиклассическое приближение [28]. В полупроводниках с „разрешенным“ междузонным оптическим переходом задача об электропоглощении с учетом экситонного эффекта была решена Меркуло-





**Рис. 5.** Рассчитанный спектр пропускания окиси меди в геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{F} \parallel [001]$ ,  $\mathbf{e} \parallel [100]$  для энергий вблизи состояний экситона с номерами  $n = 3-6$ .

вым [44] и несколько более общим методом (позволяющим корректно найти коэффициент поглощения в области междузонных переходов в континуум) Ароновым и Иоселевичем [45]. Ионизация  $P$ -экситонов изучалась в последующей работе [46]. В этих статьях использовалась водородоподобная модель, а эффектами сложной структуры зон пренебрегалось. Отметим, что фактически параллельно с этим велись расчеты ионизации атома водорода, решение для состояний с произвольными  $n$  и  $l$  было получено С.Ю. Славяновым [47]. Учет отклонений спектра от водородоподобной серии исследовался, насколько нам известно, лишь для атомов в модели квантовых дефектов (см., например, [48]). Расчет спектров пропускания кристалла окиси меди в экситонной области спектра с учетом эффекта ионизации выполнен в [49] в модели квантовых дефектов. Спектр пропускания в геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{F} \parallel [001]$ ,  $\mathbf{e} \parallel [100]$  представлен на рис. 5. Видна сложная структура состояний и резкие модуляции интенсивности при пересечении ионизованных и еще не ионизованных состояний. Также расчет показывает, что внутри данного мультиплета состояние с большей энергией ионизируется в больших полях. Это связано с тем, что в таких состояниях эффективный дипольный момент направлен против электрического поля, а поэтому частицы оказываются дальше от туннельного барьера. Результаты расчетов подтверждаются экспериментальными данными [29,49].

## 5. Заключение

Оксид меди является классическим полупроводником, где экситонные эффекты изучаются уже более полувека. Развитие экспериментальных методик и вычислительных средств открыло возможности изучать высоковозбужденные состояния экситона, физические свойства которых существенно отличаются от хорошо исследованного основного и нескольких нижних уровней. Последние исследования экситонных эффектов в  $\text{Cu}_2\text{O}$  позволили не только уточнить ряд параметров этого материала, но

и привели к открытию новых явлений, включая квантовый хаос экситонных состояний в магнитных полях, скейлинговые закономерности экситонных параметров и неожиданную стабильность возбужденных состояний к внешнему полю.

Автор выражает признательность М. Ассману, М. Байеру, М.М. Глазову, Д. Фрелиху, Ю. Хекоттеру за ценные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Excitons / Ed. E.I. Rashba, M.D. Sturge. North-Holland, Amsterdam (1982).
- [2] C.F. Klingshirn. Semiconductor Optics. Springer, Berlin, (2012). 849 p.
- [3] E.L. Ivchenko. Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. Alpha Science, Harrow UK (2005). 427 p.
- [4] H. Haug, S.W. Koch. Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors. 5th ed. World Scientific, Singapore (2009).
- [5] A. Baldereschi, N. Lipari. Phys. Rev. B **8**, 2697 (1973).
- [6] A. Baldereschi, N.O. Lipari. Phys. Rev. B **9**, 1525 (1974).
- [7] J. Thewes, J. Heckötter, T. Kazimierzuk, M. Aßmann, D. Fröhlich, M. Bayer, M.A. Semina, M. M. Glazov. Phys. Rev. Lett. **115**, 027402 (2015).
- [8] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Aßmann, M. Bayer, M.A. Semina, M.M. Glazov. Phys. Rev. B **95**, 035210 (2017).
- [9] S. Zielińska-Raczyńska, D. Ziemkiewicz, G. Czajkowski. Phys. Rev. B **94**, 045205 (2016).
- [10] F. Schweiner, J. Main, M. Feldmaier, G. Wunner, C. Uihlein. Phys. Rev. B **93**, 195203 (2016).
- [11] F. Schweiner, J. Main, G. Wunner, M. Freitag, J. Heckötter, C. Uihlein, M. Aßmann, D. Fröhlich, M. Bayer, Phys. Rev. B **95**, 035202 (2017).
- [12] T.F. Gallaher. Rydberg Atoms. Monographs on Molecular and Chemical Physics. University Press, Cambridge (2005).
- [13] Е.Ф. Гросс, Н.А. Карпов. ДАН СССР **84**, 471 (1952).
- [14] E.F. Gross. Nuovo Cimento Suppl. **3**, 672 (1956).
- [15] F. Schöne, S.-O. Krüger, P. Grünwald, H. Stolz, S. Scheel, M. Aßmann, J. Heckötter, J. Thewes, D. Fröhlich, M. Bayer. Phys. Rev. B **93**, 075203 (2016).
- [16] C. Uihlein, D. Fröhlich, R. Kenklies. Phys. Rev. B **23**, 2731 (1981).
- [17] T. Kazimierzuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz, M. Bayer. Nature (London) **514**, 343 (2014).
- [18] M. Altarelli, N.O. Lipari. Phys. Rev. B **7**, 3798 (1973).
- [19] E.O. Kane. Phys. Rev. B **11**, 3850 (1975).
- [20] R. Benchamekh, F. Raouafi, J. Even, F.B.C. Larbi, P. Voisin, J.-M. Jancu. Phys. Rev. B **91**, 045118 (2015).
- [21] O. Roslyak, J.L. Birman. Solid State Commun. **145**, 29 (2008).
- [22] O. Roslyak, J.L. Birman. Phys. Rev. B **75**, 245309 (2007).
- [23] S. Zielińska-Raczyńska, G. Czajkowski, D. Ziemkiewicz. Phys. Rev. B **93**, 075206 (2016).
- [24] F. Schweiner, J. Ertl, J. Main, G. Wunner, C. Uihlein. Phys. Rev. B **96**, 245202 (2017).
- [25] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, R.A. Evarestov. Phys. Rev. B **56**, 7189 (1997); M. French, R. Schwartz, H. Stolz, R. Redmer. J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 015502 (2009).
- [26] С.В. Гастев, Н.С. Соколов. ФТТ **22**, 976 (1980); ФТТ **27**, 416 (1985).

- [27] Н.Л. Яковлев, Н.С. Соколов. ФТТ **28**, 1998 (1986).
- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика: нерелятивистская теория. Наука, М. (1974).
- [29] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Avmann, M. Bayer, M.A. Semina, M.M. Glazov. Phys. Rev. B **96**, 125142 (2017).
- [30] А.Г. Жилич, Б.С. Монозон. ФТП **8**, 3559 (1966).
- [31] Р.П. Сейсян. *Спектроскопия диамагнитных экситонов*. Наука, М. (1984).
- [32] Р.П. Сейсян. Диамагнитные экситоны в полупроводниках ФТТ **58**, 833 (2016).
- [33] M. Avmann, J. Thewes, D. Fröhlich, M. Bayer. Nature Mater. **15**, 741 (2016).
- [34] F. Schweiner, J. Main, G. Wunner. Phys. Rev. Lett. **118**, 046401 (2017).
- [35] F. Schweiner, J. Main, G. Wunner. Phys. Rev. E **95**, 062205 (2017).
- [36] V.T. Agekyan, B.S. Monozon, I.P. Shirypov. Phys. Status Solidi B **66**, 359 (1974).
- [37] V.T. Agekyan. Phys. Status Solidi A **43**, 11 (1977).
- [38] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя, Н.М. Рейнов. ДАН СССР **97**, 57 (1954); ДАН СССР **99**, 527 (1954).
- [39] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя, П.П. Павинский. ЖТФ **27**, 2177 (1957).
- [40] Е.Ф. Гросс. Успехи физических наук **63**, 575 (1957).
- [41] Е.Ф. Гросс, А.А. Каплянский. ФТТ **2**, 2968 (1960).
- [42] Е.Ф. Гросс. Успехи физических наук **76**, 433 (1962).
- [43] Е.Ф. Гросс, А.А. Каплянский. ФТТ **2**, 379 (1960).
- [44] И.А. Меркулов. ЖЭТФ **66**, 6, 2314 (1974).
- [45] А.Г. Аронов, А.С. Иоселевич. ЖЭТФ **74**, 3, 1043 (1978).
- [46] И.П. Аршев. ФТТ **21**, 765 (1979).
- [47] С.Ю. Славянов. Применение метода эталонных задач к возмущениям кулоновского поля. В сб.: Проблемы математической физики. Изд-во ЛГУ, 4 (1970).
- [48] В.Д. Мур, В.С. Попов. ЖЭТФ **94**, 125 (1988).
- [49] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Avmann, M. Bayer, M.A. Semina, M.M. Glazov. Dissociation of Rydberg excitons by an electric field to be published.

Редактор Ю.Э. Кутаев