

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА LO-ФОНОНАХ ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ВБЛИЗИ ЭКСИТОННЫХ УРОВНЕЙ $A_{n=2}$ И $B_{n=2}$

Л.Е. Семенова

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, sl@kapella.gpi.ru*

Представлены результаты теоретического исследования гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) света на LO-фононах в полупроводниках структуры вюртцита при двухфотонном возбуждении вблизи экситонных уровней $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$. С применением теории возмущений учитывалось влияние сложной валентной зоны. Рассмотрено резонансное ГКР в кристалле ZnO.

Ключевые слова: гиперкомбинационное рассеяние; полупроводник; экситон.

THE RESONANT SCATTERING OF LIGHT BY LO-PHONONS UNDER TWO-PHOTON EXCITATION NEAR THE $A_{n=2}$ AND $B_{n=2}$ EXCITON LEVELS

Ludmila Semenova

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia, sl@kapella.gpi.ru*

The theoretical treatment of the hyper-Raman scattering (HRS) of light by LO-phonons under two-photon excitation near resonance with the $A_{n=2}$ and $B_{n=2}$ exciton levels in the wurtzite semiconductors is given. These levels are assumed to be closely lying. Influence of the complex structure of the valence band on them was taken into account by the use of the perturbation theory. The resonant HRS was considered in a ZnO crystal. Rough estimations performed have shown that allowance made for the complicated structure of the valence band can lead to an added feature on the frequency dependence of the HRS cross section.

Keywords: hyper-Raman scattering; semiconductor; exciton.

Введение

Одним из методов исследования твердого тела является комбинационное рассеяние (КР) света. Гиперкомбинационное рассеяние (ГКР), которое происходит при поглощении двух фотонов, существенно дополняет возможности КР. Спектроскопия резонансного ГКР позволяет получать информацию не только о колебательной системе, но и об электронных переходах и механизмах рассеяния.

Представленная работа посвящена теоретическому исследованию ГКР света на продольных оптических (LO) фононах в полупроводниках структуры вюртцита при двухфотонном возбуждении вблизи экситонных уровней. В работах [1,2] было показано, что основной вклад в резонансное ГКР вносит последовательность про-

межуточных экситонных состояний s - p - s . Это ведет к росту интенсивности рассеяния при приближении удвоенной частоты возбуждающего излучения к резонансу с нижним $2p$ -экситонным уровнем.

О теоретическом исследовании ГКР вблизи $A_{n=2}$ уровня сообщалось в работе [3], где учитывалось с помощью теории возмущений влияние сложной структуры валентной зоны и анизотропии экситонной эффективной массы на волновые функции этого уровня. В некоторых кристаллах, например ZnO, уровни $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$ близко расположены [4]. В данной работе рассматривается ГКР вблизи экситонных уровней $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$ с учетом влияния на них сложной структуры верхней валентной зоны. Вследствие малости фотонных и фононных волновых векторов, предпо-

лагается, что в процессе рассеяния участвуют экситоны с волновым вектором $\mathbf{K}=0$. Рассматривается внутризонное фрелиховское экситон-фононное взаимодействие в приближении нулевого волнового вектора фонона.

Теоретическая модель

В полупроводниках A_2B_6 структуры вюртцита, как известно, на краю поглощения наблюдаются три экситонные серии, которые появляются в результате перехода электрона с валентной зоны v , расщепленной на три близко-лежащие подзоны, в зону проводимости c [5]. Волновые функции валентной зоны были получены в работе [6] и даны в работе [7]. Экситонные состояния достаточно подробно рассматривались в работе [8]. Пренебрегая обменным взаимодействием и влиянием анизотропии кристалла на эффективную массу экситона, систему уравнений для волновых функций относительного электронно-дырочного движения $\chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$ можно записать в виде [8, 9]:

$$\hat{H}_0 \chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) + \sum_{j'_h} \hat{V}_{j'_h j_h} \chi_{j_e j'_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = (E_\lambda - E_{j_e j_h}) \chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu_{j_e j_h}} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + U_{eh}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

и

$$\hat{V}_{j'_h j_h} = (1 - \delta_{j'_h j_h}) \times \left(-\frac{1}{m} \boldsymbol{\pi}_{j'_h j_h} \cdot \hat{\mathbf{p}} - D_{j'_h j_h}^{\beta\alpha} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \right). \quad (3)$$

Здесь $\hat{p}_\alpha = -i\hbar \partial / \partial r_\alpha$, $\boldsymbol{\pi}_{j'_h j_h}$ – матричный элемент оператора импульса, j_e и j_h обозначают состояния в зоне проводимости c и валентной зоне v соответственно, $U_{eh}(\mathbf{r})$ – энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки, $E_{j_e j_h} = E_{j_e} - E_{j_h}$, где E_j – энергия j -й зоны в центре зоны Бриллюэна. Параметры эффективных масс $D_{j'_h j_h}^{\alpha\beta}$ для $j'_h \neq j_h$ можно записать в виде [8]:

$$D_{j'_h j_h}^{\alpha\beta} = \frac{1}{m^2} \sum_n \frac{\pi_{j'_h n}^\alpha \pi_{nj_h}^\beta}{E_{j'_h n}}. \quad (4)$$

Ненулевые параметры $D_{j'_h j_h}^{\beta\alpha}$ можно определить для известной зонной структуры с помощью правил отбора.

Если пренебречь членами, связывающими различные подзоны ($\hat{V}_{j'_h j_h} = 0$), то система уравнений (1) сводится к отдельным водородоподобным уравнениям, решения которых хорошо известны.

В данной работе были рассмотрены близко расположенные уровни $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$. Влияние на них членов, связывающих подзоны A и B , учитывалось с применением теории возмущений. Соответствующие волновые функции $\chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$ были записаны в виде:

$$\chi_{j_e j_h}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell, m} a_{j_e j_h}^{(2\ell m)} \chi_{j_e j_h}^{(2\ell m)}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $\chi_{j_e j_h}^{(2\ell m)}(\mathbf{r})$ – водородоподобные волновые функции. Таким образом, были определены энергии и соответствующие им волновые функции нулевого приближения. В результате было получено два дополнительных уровня энергии E_1 и E_2 , которым соответствуют комбинации p -экситонных волновых функций A и B серий. Полученные выражения слишком громоздки и не приводятся здесь.

Резонансное ГКР

Резонансное однофотонное ГКР описывается в 4-м порядке теории возмущений. В рассматриваемых резонансных условиях основной вклад в ГКР вносят процессы, которые описываются как двухфотонный дипольный переход на уровень энергии $A_{n=2}$ или $B_{n=2}$, и непрямой переход в основное состояние. Далее учитываются только эти процессы рассеяния.

Так как двухфотонные дипольные переходы в экситоны s -типа, включают переходы в вышележащие зоны проводимости или более глубокие зоны валентности или слабо-запрещенные дипольные переходы [2,10-11], далее процессы ГКР,

включающие их, не учитываются. Предполагается, что при поглощении фотона происходит разрешенный дипольный переход в экситон, s -типа, а поглощение второго фотона сопровождается дипольным переходом между s - и p -экситонами одной серии.

В представленной работе рассматривается геометрия рассеяния, при которой возбуждающее излучение, поляризованное под углом $\pi/4$ к оси x , распространяется вдоль оптической оси, а рассеянный свет направлен вдоль оси y . В этом случае последовательность промежуточных экситонных состояний s - p - s вносит вклад в ГКР, если рассеянное излучение поляризовано вдоль оси x ($\epsilon_s||x$) [3].

В данной работе резонансное ГКР было рассмотрено с учетом полученных энергий и волновых функций нулевого приближения для $\epsilon_s||z$. Были выполнены приближенные оценки частотной зависимости сечения резонансного ГКР для кристалла ZnO, нижняя зона проводимости которого образована s -состояниями цинка, а верхняя валентная зона возникает из $2p$ состояний атома кислорода и расщеплена на три подзоны [11]. Исследованию последовательности расположения этих подзон посвящено несколько публикаций [13-16]. В работах [14-16] было показано, что верхняя подзона имеет симметрию Γ_9 .

При расчетах были использованы следующие параметры кристалла: $\hbar\omega_{LO} = 0.0728$ эВ [17], $E_{cv}^A = 3.4410$ эВ, $E_{cv}^B = 3.4434$ эВ, $R_A = 0.0631$ эВ, $R_B = 0.0504$ эВ [4], где $E_{cv}^{A,B}$ и $R_{A,B}$ – ширина запрещенной зоны и экситонный ридберг для двух верхних подзон. Приведенные массы экситона были получены с учетом эффективных масс электрона и дырки, данных в работе [17]. Матричные элементы $|P_{cv}|^2$ были вычислены при использовании приближения почти свободных электронов. Из измеренных в работе [15] сил осцилляторов, был найден коэффициент $q_7^2 \sim 0.13$, который определяет

часть волновых функций u_1 , преобразующихся по неприводимому представлению Γ_1 , в подзоне В. Подмешивание волновых функций u_6 , соответствующих представлению Γ_6 , в верхней подзоне А не учитывалось. При расчетах предполагалось, что основной вклад в $D_{j_h j_h}^{\alpha\beta}$ вносят члены, связанные с дипольными переходами в нижнюю зону проводимости c .

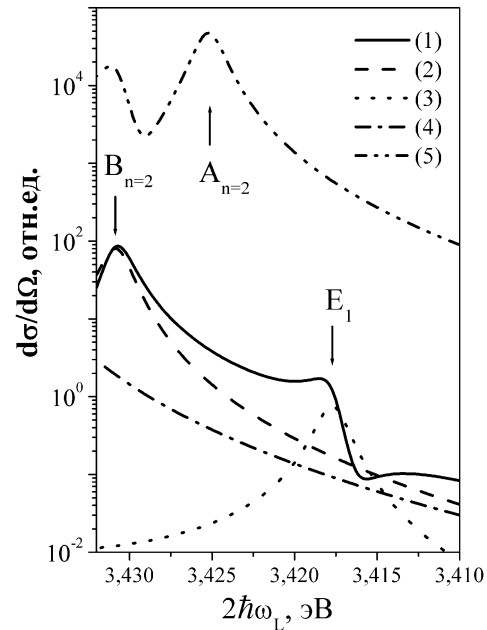


Рис. 1. Поперечное сечение резонансного ГКР света в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения

Fig. 1. The cross section of the resonant HRS of light as a function of the doubled energy of photons of exciting radiation

На рис. 1 показаны частотная зависимость сечения резонансного ГКР $d\sigma/d\Omega$ (кривая 1), вычисленная для кристалла ZnO, а также вклады процессов рассеяния, связанных с двухфотонными переходами на уровни энергии $B_{n=2}$, E_1 и E_2 (кривые 2, 3 и 4). Расчеты выполнены для ширины экситонных уровней $\Gamma = 0.001$ эВ. Как видно из рисунка, на частотной зависимости сечения рассеяния ($\epsilon_s||z$) при возбуждении вблизи уровня E_1 наблюдается особенность.

Для сравнения на рисунке показан также вклад процесса ГКР, включающего двухфотонные переходы на уровни $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$, при $\epsilon_s||x$, вычисленный для невозму-

щенных волновых функций (кривая 5).

Были выполнены оценки сечения ГКР в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения для различных ширин экситонных уровней Γ . Результаты представлены на рис. 2. Оценки показали, что особенность вблизи резонанса с уровнем E_1 заметна только при малых величинах Γ .

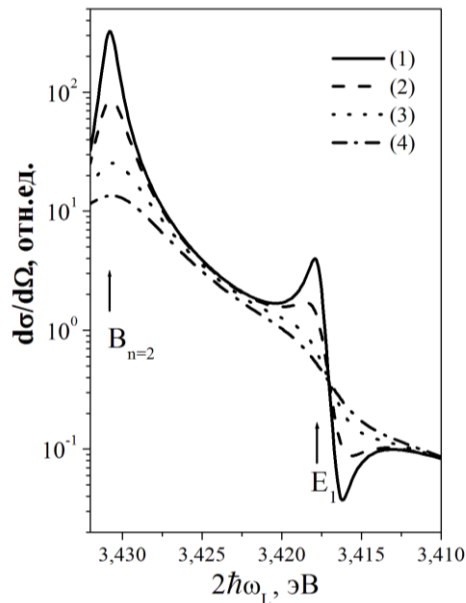


Рис. 2. Поперечное сечение резонансного ГКР света ($\epsilon_S||z$). Кривые (1), (2), (3) и (4) вычислены для $\Gamma=0.0005, 0.001, 0.002$ и 0.003 эВ соответственно
 Fig. 2. The cross section of the resonant HRS of light ($\epsilon_S||z$). Curves (1), (2), (3) and (4) were calculated for $\Gamma=0.0005, 0.001, 0.002$, and 0.003 eV, respectively

Заключение

В работе теоретически исследовано ГКР света на LO-фононах в полупроводниках структуры вюртцита при двухфотонном возбуждении вблизи резонанса с близко расположенными экситонными уровнями $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$. На примере кристалла ZnO показано, что учет влияния сложной структуры верхней валентной зоны на эти уровни может привести к особенностям на частотной зависимости сечения резонансного ГКР.

Библиографические ссылки/ References

1. Garcia-Cristobal A., Cantarero A., Trallero-Giner C., Cardona M. Resonant hyper-Raman scattering in semiconductors. *Phys. Rev. B* 1998; 58(16): 10443-

10451.
 2. Semenova L.E., Prokhorov K.A. Theoretical investigation of the resonant hyper-Raman scattering by optical phonons. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 2003; 123(5): 1048-1058.
 3. Semenova L.E. Theoretical investigation of the hyper-Raman scattering in hexagonal semiconductors under two-photon excitation near resonance with the $A_{n=2}$ exciton level. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018; 999: 012012.
 4. Mang A., Reimann K., Rubenacke St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun.* 1995; 94(4): 251-254.
 5. Reynolds D.C. Excitons in II-VI compounds. in book: Edited by Sol Nudelman and S.S. Mitra. Optical properties of solids. New York: Plenum Press, 1969. P. 239-286.
 6. Gutsche E., Jahne E. Spin-orbit splitting of the valence band of wurtzite type crystals. *Phys. Stat. Sol.* 1967; 19(2): 823-832.
 7. Lew Yan Voon L.C., Willatzen M., Cardona M., Christensen N.E. Terms linear in k in the band structure of wurtzite-type semiconductors. *Phys. Rev. B* 1996; 53(16): 10703-10714.
 8. Denisov M.M., Makarov V.P. Longitudinal and transverse excitons in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1973; 56(1): 9-59.
 9. Makarov V.P. On the theory of excitons in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1971; 44(2): 475-488.
 10. Mahan G.D. Theory of two-photon spectroscopy in solids. *Phys. Rev.* 1968; 170(3): 825-838.
 11. Rustagi K.C., Pradere F., Mysyrowicz A. Two-photon absorption in Cu_2O . *Phys. Rev. B* 1973; 8(6): 2721-2732.
 12. Ozgur U., Alivov Ya.I., Lui C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005; 98(4): 041301.
 13. Thomas D.G. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids* 1960; 15(1-2): 86-96.
 14. Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B., Litton C.W., Cantwell G., Harsch W.C. Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B* 1999; 60(4): 2340-2344.
 15. Gil B. Oscillator strengths of A, B, and C excitons in ZnO films. *Phys. Rev. B* 1999; 60(20): 201310.
 16. Hazu K., Chichibu S.F., Adachi S., Sota T. Valence-band-ordering of strain-free bulk ZnO single crystal identified by four-wave-mixing spectroscopy technique. *J. Appl. Phys.* 2012; 111(9): 093522.
 17. Hanada T. Basic properties of ZnO, GaN, and related materials. In: Yao T., Hong SK (eds) Oxide and Nitride Semiconductors. Advances in Materials Research, vol. 12, Springer, Bernil, Heifelberg, 2009. P. 1-19.