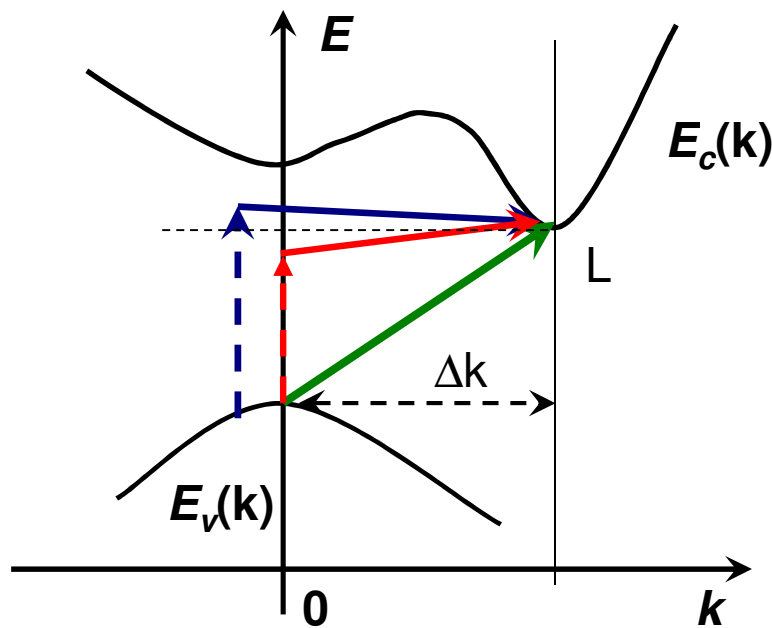


Podstawowa krawędź absorpcji dla przejść skośnych

Si, Ge, GaP, SiC,...



$k \neq k'$ – np. z udziałem fononów
- fonony przenoszą pęd i energię (niewiele energii w porównaniu z E_g)
- proces trójcząstkowy:

elektron + foton \pm fonon

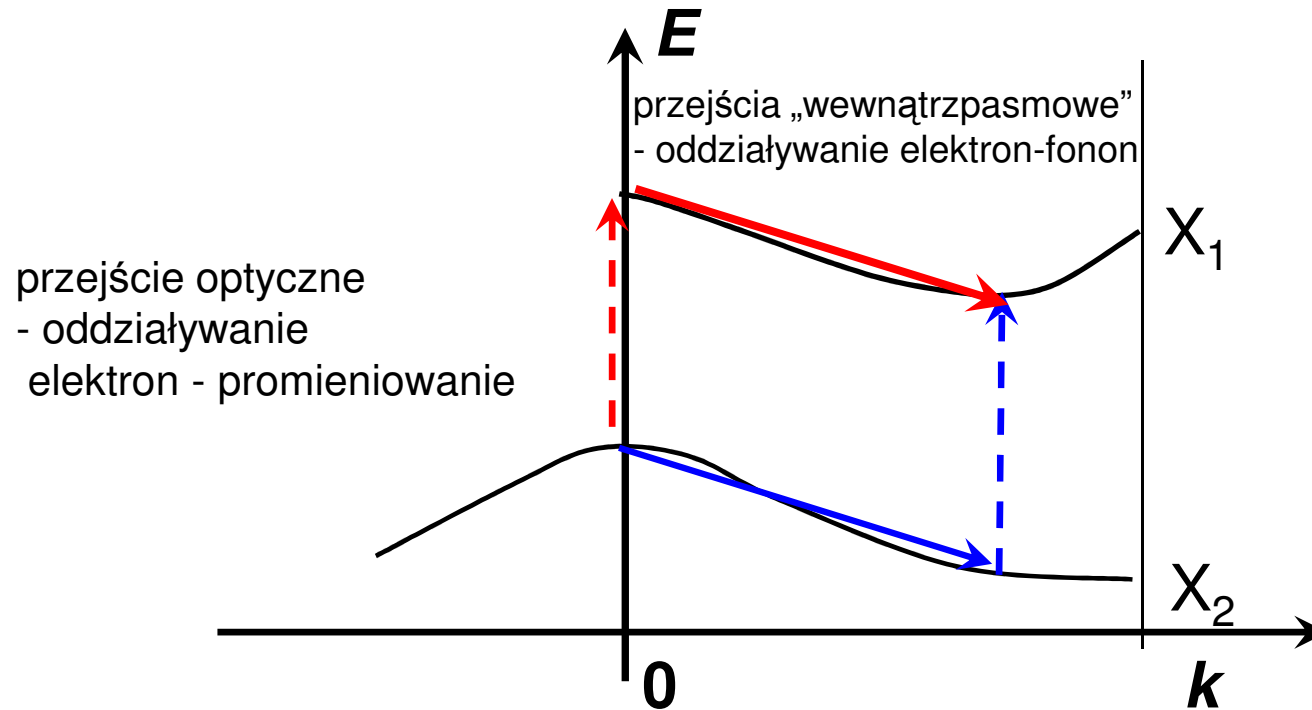
Zasada zachowania energii i pędu:

$$E_{el}(\vec{k}) \pm \hbar\omega_f + \hbar\omega = E_{el}(\vec{k}')$$

$$\hbar\vec{k} + \hbar\vec{q}_f = \hbar\vec{k}'$$

+ absorpcja fononu, - emisja fononu

Krzem – typowy półprzewodnik ze skośną przerwą



Należy rozważyć przejścia w dwóch etapach:

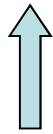
$$\sum_{k_v k_c} \left| \sum_i \frac{\langle f | H_{ef} | i \rangle \langle i | H_{eR} | 0 \rangle}{E_{0i} - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega \pm E_f)$$

H_{eR} - Hamiltonian oddziaływania elektron - fala elektromagnetyczna

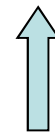
H_{ef} - Hamiltonian oddziaływania elektron-fonon

Krawędź absorpcji dla przejść skośnych:

$$\alpha(\omega) = D \left[\frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_f - E_g)^2}{e^{E_f/kT} - 1} + \frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_f - E_g)^2}{1 - e^{-E_f/kT}} \right]$$



Człon związany z absorpcją fononu



Człon związany z emisją fononu

$$n_f \sim \frac{1}{e^{E_f/kT} - 1}$$

$$(n_f + 1) \sim \frac{1}{1 - e^{-E_f/kT}}$$

emisja spontaniczna

emisja wymuszona

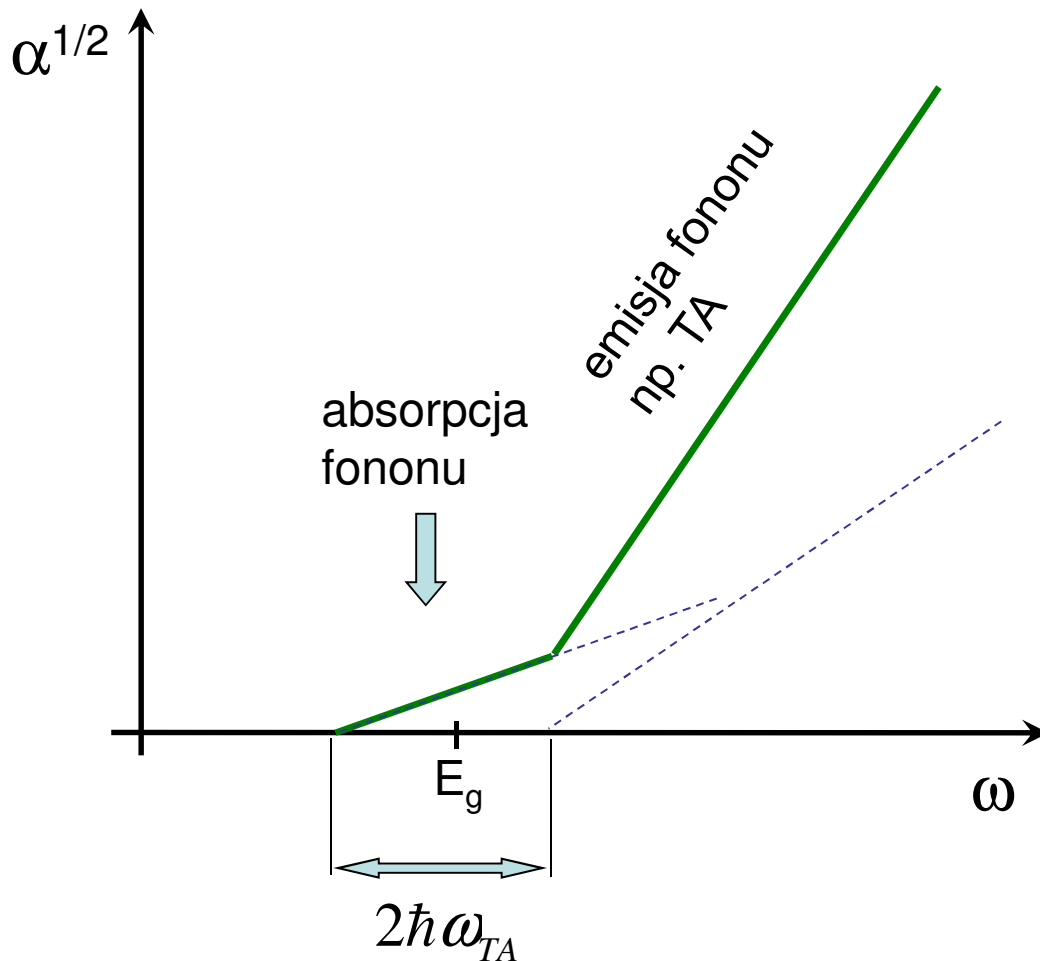
Typowo współczynniki absorpcji dla przejść skośnych:

$$\alpha(\omega) \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Si, Ge, SiC...

Głębokość wnikania światła (w obszarze przerwy energetycznej) dla półprzewodników z przerwą skośną jest większa niż dla struktur o przerwie prostej

Typowy kształt krawędzi absorpcji dla przejść skośnych (np. dla krzemu)



- można wyznaczyć E_g
- można ustalić jakie fonony biorą udział w przejściach absorpcyjnych
- przejścia skośne nie uwidaczniają się w widmie odbicia

Inna zależność od temperatury dla przejść z absorpcją i emisją fotonu – możliwość wyznaczenia E_g , E_f

Krawędź skośna jest w niskich temperaturach modyfikowana przez efekty ekscytonowe...

Krawędź absorpcji dla germanu

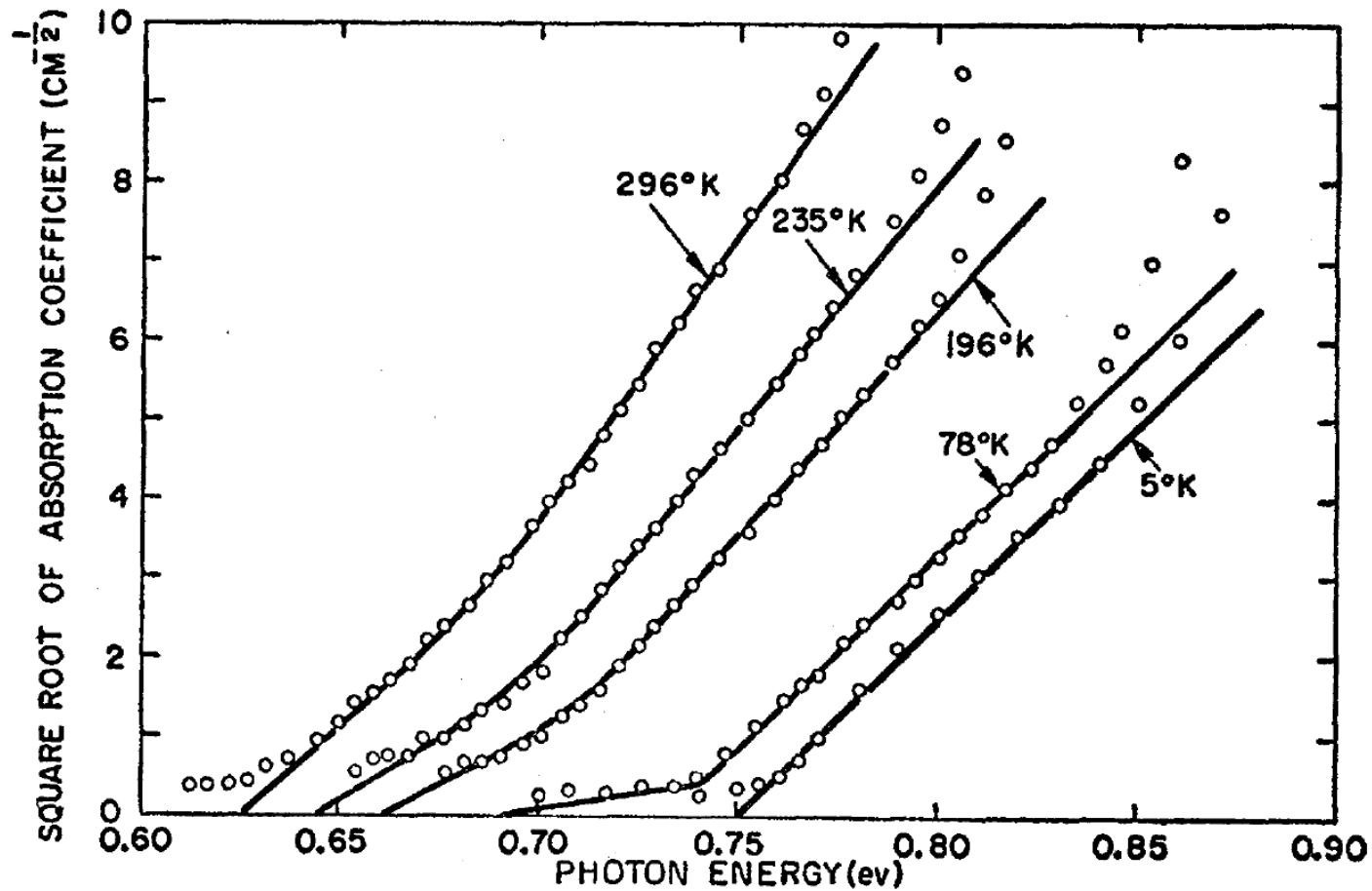


FIG. 6. Dependence of absorption coefficient on photon energy for pure Ge at various temperatures.

R. Braunstein, A. R. Moore, and F. Herman Phys. Rev. **109**, 695 (1958)

Krawędź absorpcji dla krzemu

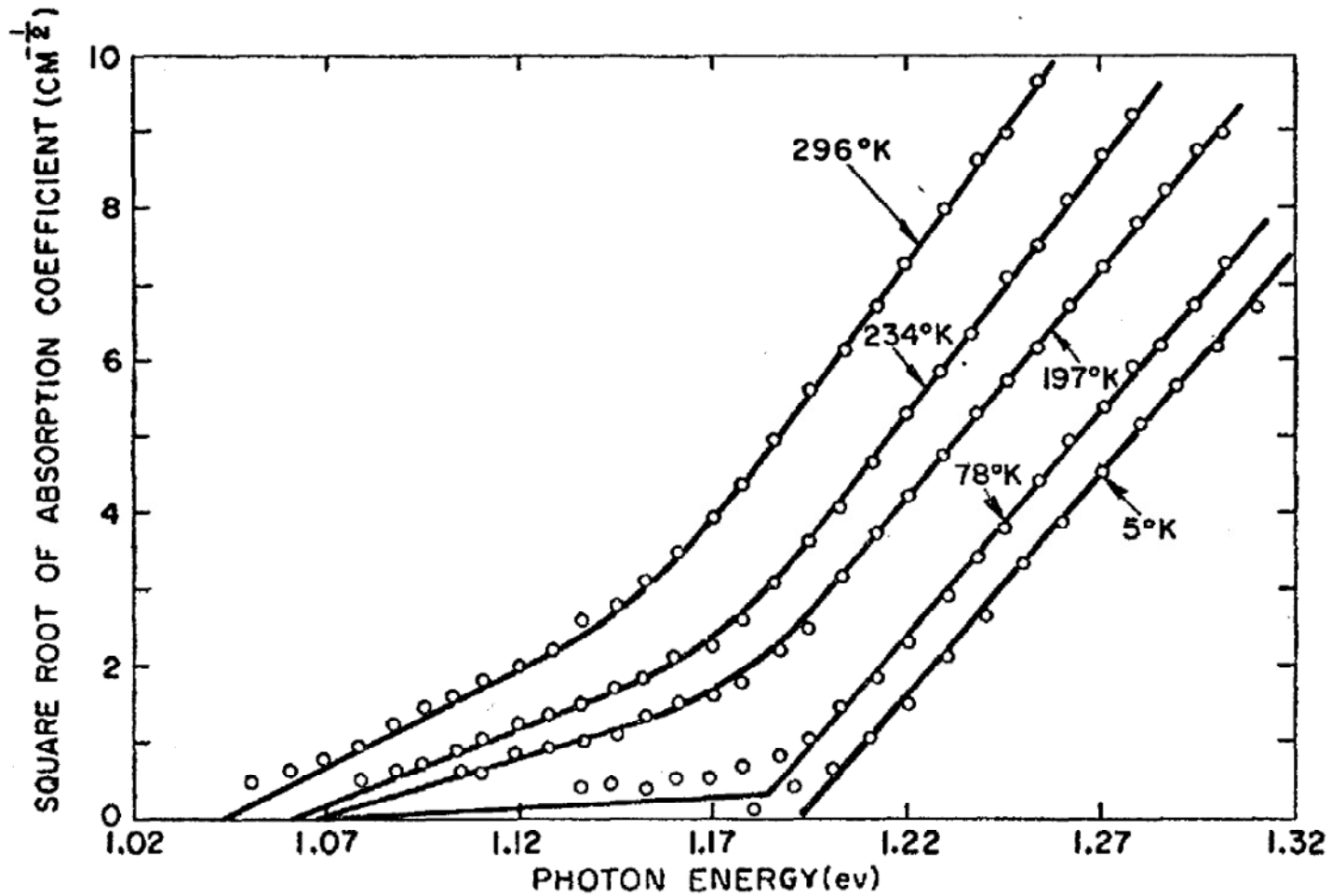


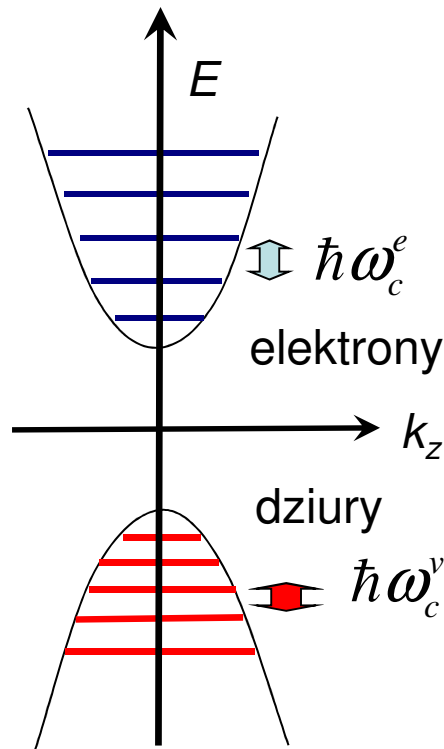
FIG. 7. Dependence of absorption coefficient on photon energy for pure Si at various temperatures.

R. Braunstein, A. R. Moore, and F. Herman Phys. Rev. **109**, 695 (1958)

Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na przejścia w obszarze krawędzi absorpcji

Rozważaliśmy już poprzednio pojedyncze pasmo (**paraboliczne**) w zewnętrznym polu magnetycznym

Korzystając z formalizmu masy efektywnej zapisywaliśmy pełną funkcję falową jako część „blochowska” i funkcje oscylatora harmonicznego



$$\Psi_n = u_{\mu k} \varphi_n$$

funkcja Blocha

funkcja oscylatora
harmonicznego

$$E_{n_z}^c = \frac{\hbar^2 k_{zc}^2}{2m_c^*} + (n + 1/2)\hbar\omega_c^c \pm \frac{1}{2} g_c^* \mu_B B$$

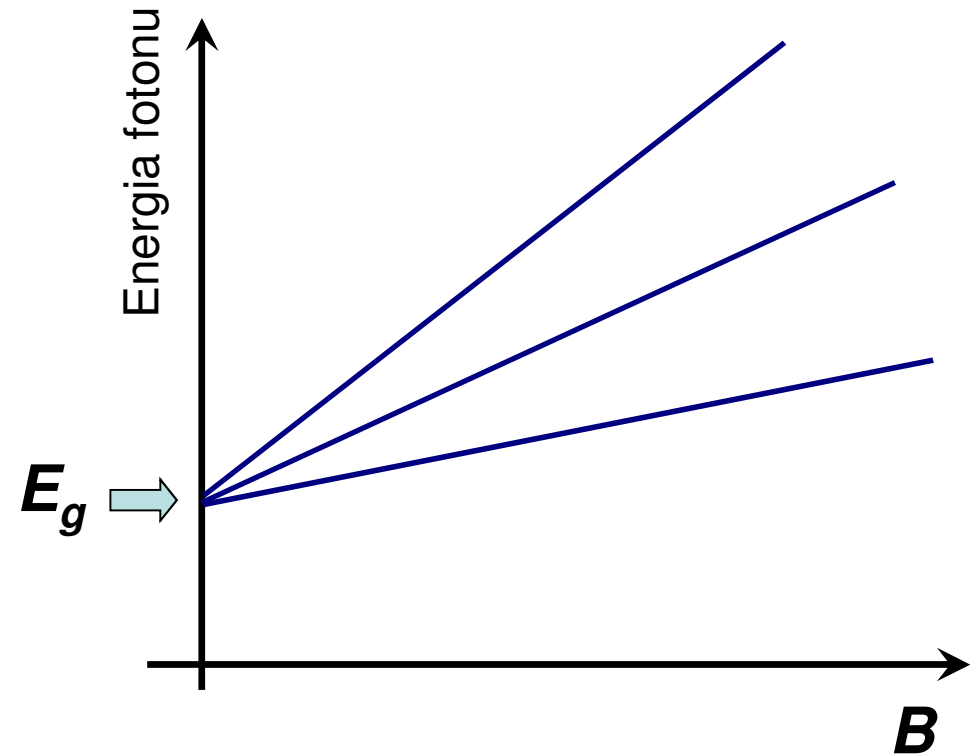
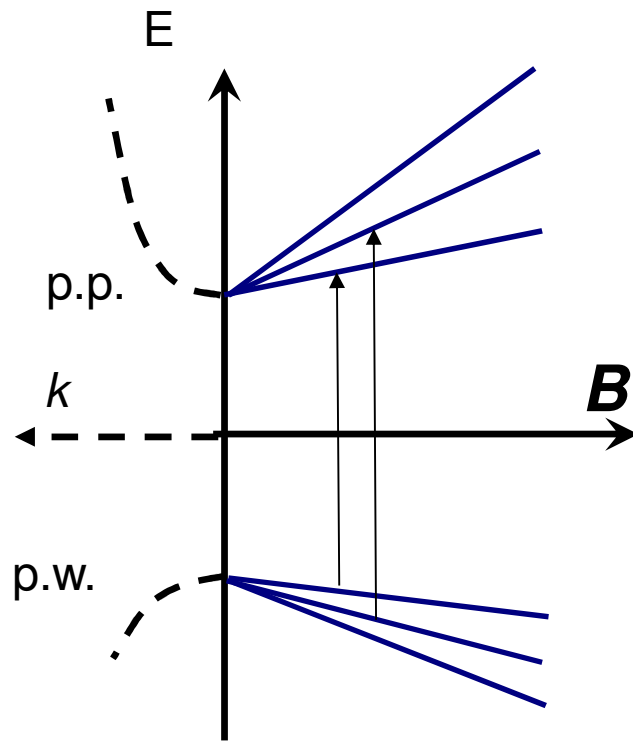
φ_n^c - funkcje oscylatorów elektronowych

$$E_{n_z}^v = \frac{\hbar^2 k_{zv}^2}{2m_v^*} + (n + 1/2)\hbar\omega_c^v \pm \frac{1}{2} g_v^* \mu_B B$$

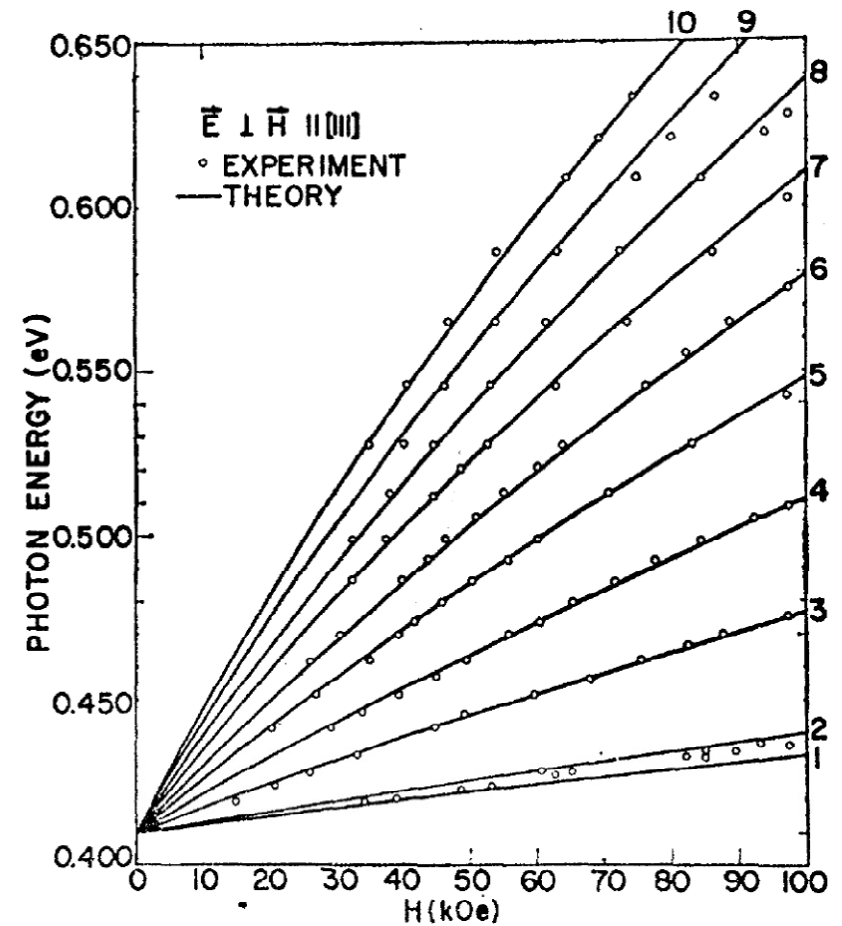
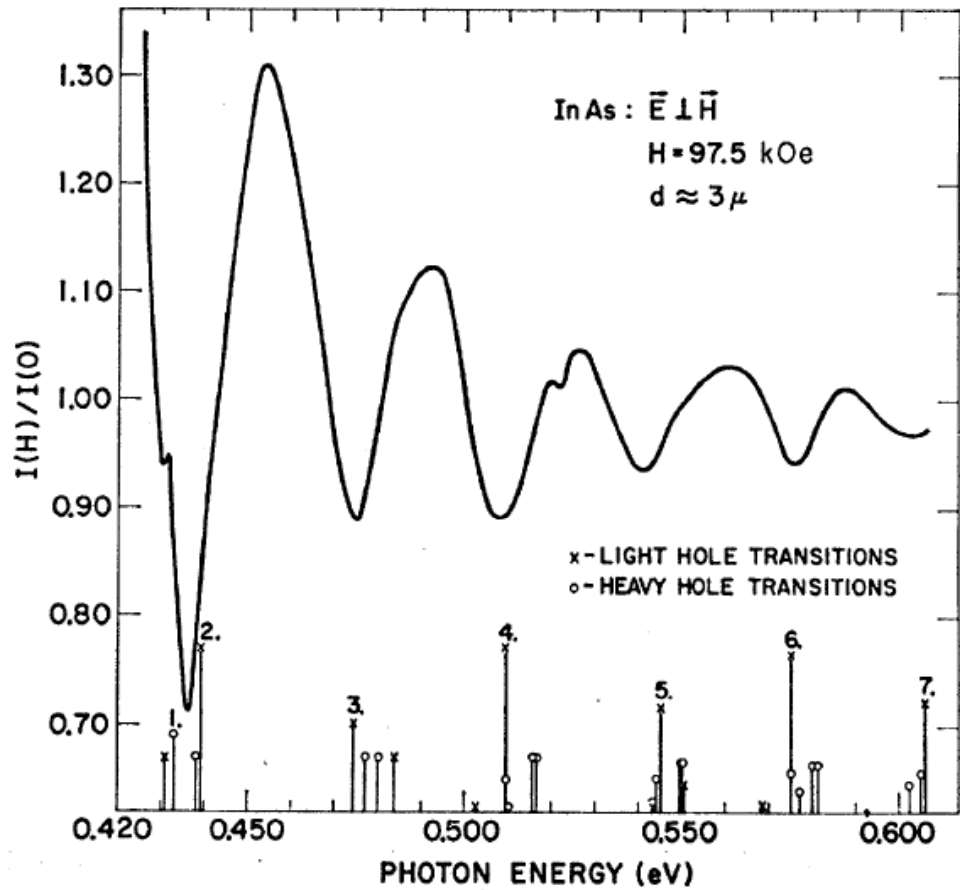
φ_n^v - funkcje oscylatorów dziurowych

Obserwowane widma przejść międzypasmowych odzwierciedlają punkty osobliwe gęstości stanów pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego.

Reguły wyboru określone przez elementy macierzowe **pełnych** funkcji falowych obydwu pasm w polu magnetycznym.



Magneto transmisja(absorpcja) międzypasmowa - InAs



$E_{g,,}$, Δ_{SO} , parametry pasma walencyjnego

C. R. Pigeon, D. L. Mitchell, R. N. Brown, Phys. Rev **154**, 737 (1967)

Magneto-transmisja

- można wyznaczyć E_g
- różne konfiguracje (Faraday'a, Voigta)
- nachylenia związane z kombinacjami częstości cyklotronowych i czynników Landego

Magneto-odbicie

- zbliżone energie przejść inny kształt widma niż dla transmisji

Między-pasmowy efekt Faradaya

Dla danej energii fotonu mamy inne przejścia dla polaryzacji σ^- oraz σ^+



$$n_+ \neq n_-$$



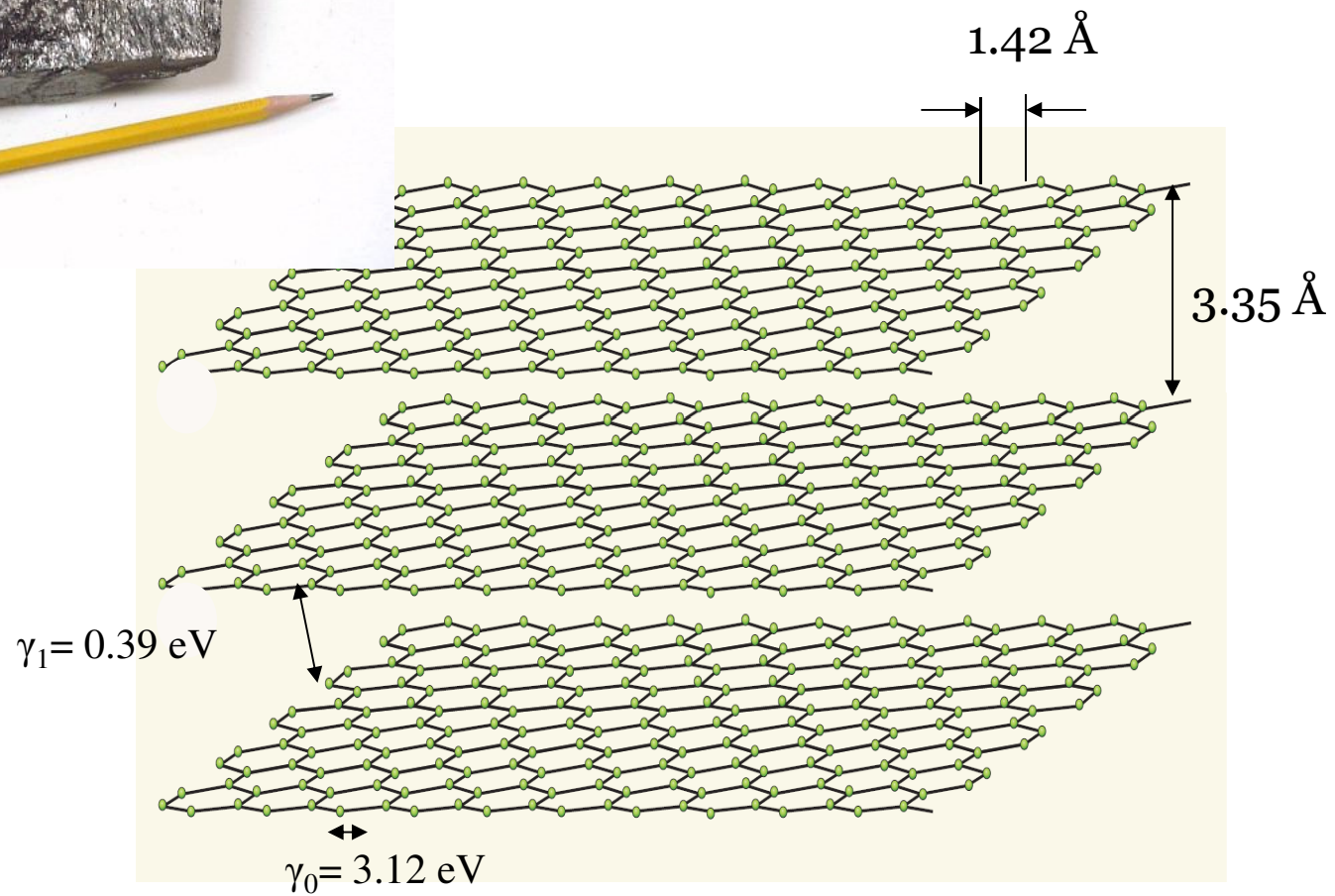
Skreślenie płaszczyzny polaryzacji

$$\hbar\omega > E_g$$

$$\Theta \sim (n^+ - n^-)$$

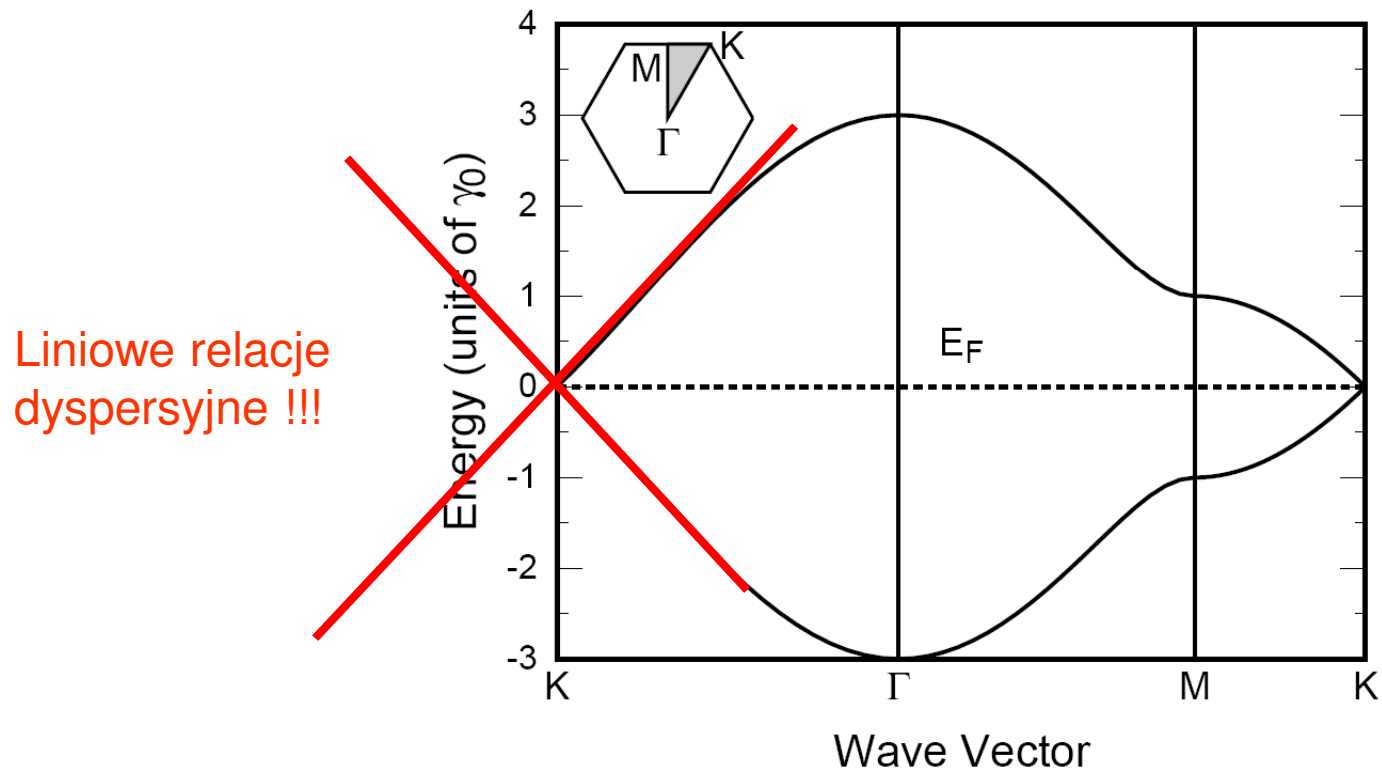
Grafen – system dwuwymiarowy z liniową
zależnością $E(k)$

Grafit



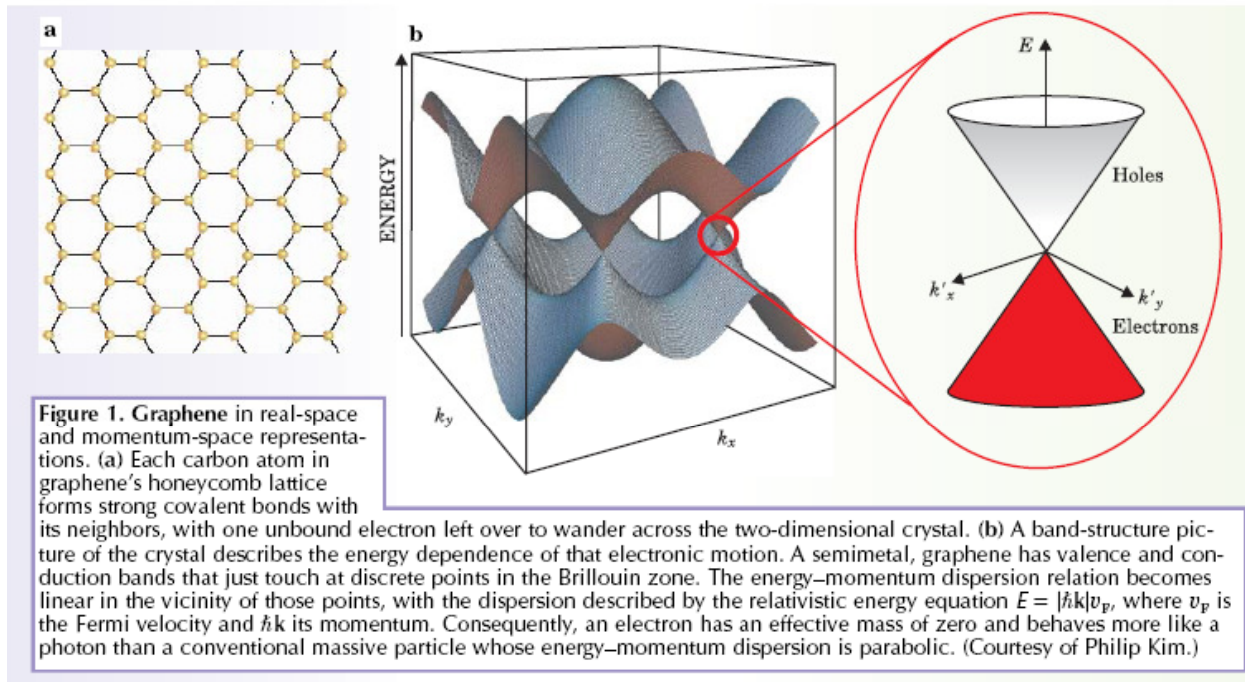
Struktura pasmowa grafenu

P.R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947)



T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. (2005)

Struktura pasmowa grafenu



© 2006 American Institute of Physics, S-0031-9228-0601-320-2

January 2006 Physics Today 21

Relatywistyczne fermiony Diraca o zerowej masie spoczynkowej...

$$c \rightarrow \tilde{c} \approx c/300$$

$$\hat{H} = \tilde{c} \cdot \hat{\sigma} \cdot \vec{p}$$

$$E = \pm \tilde{c} \cdot |\vec{p}|$$

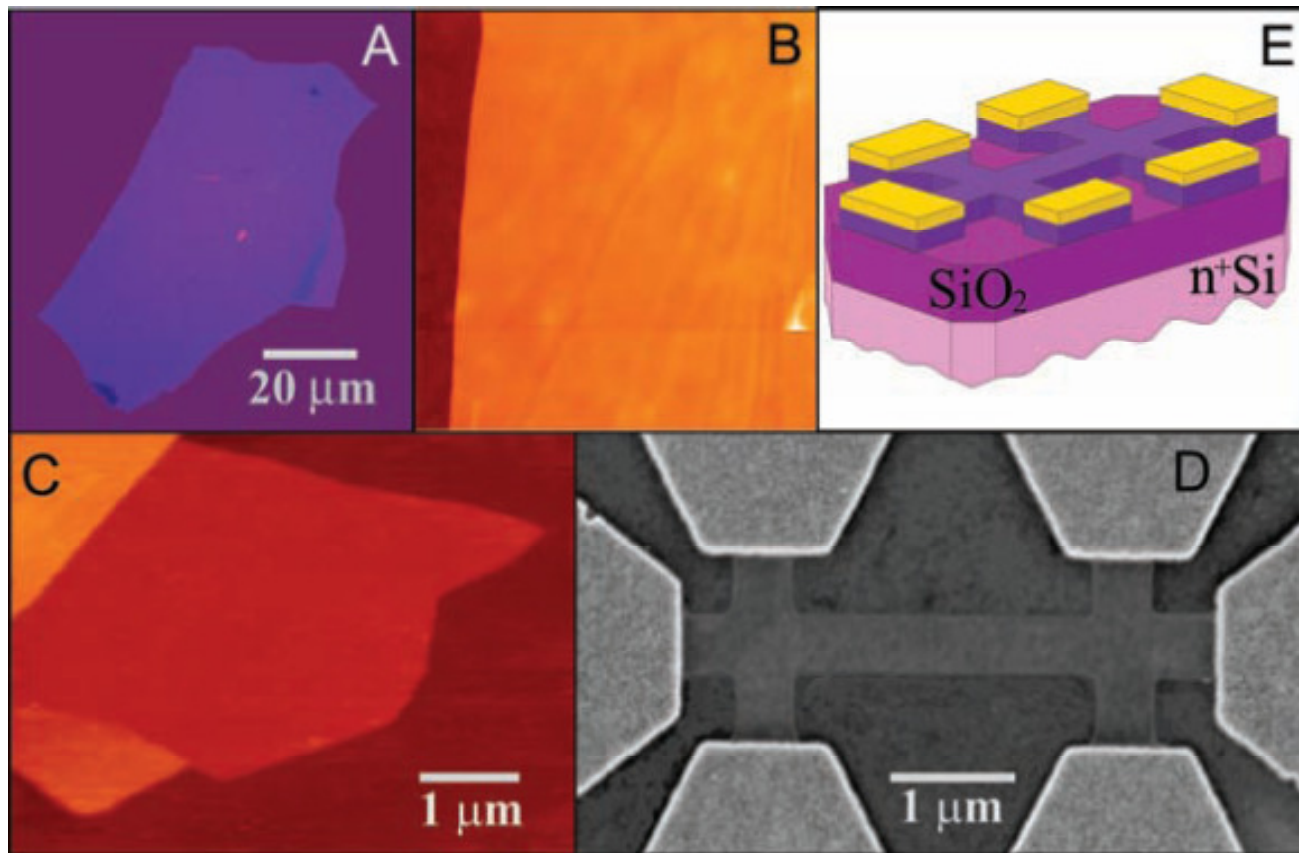
$$\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Metoda taśmy klejącej....

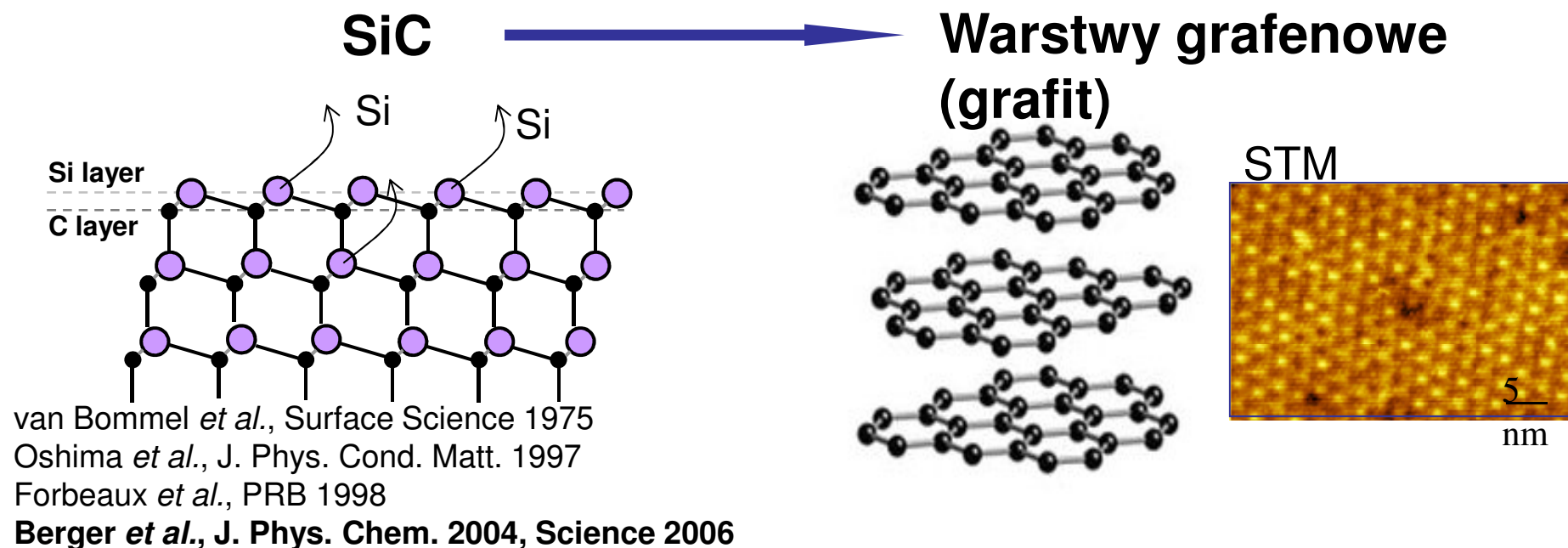


płatki z kilku warstw
Rozmiary $\sim 10 \mu m$

K. Novoselov, A. Geim *et al.* Science (2004)

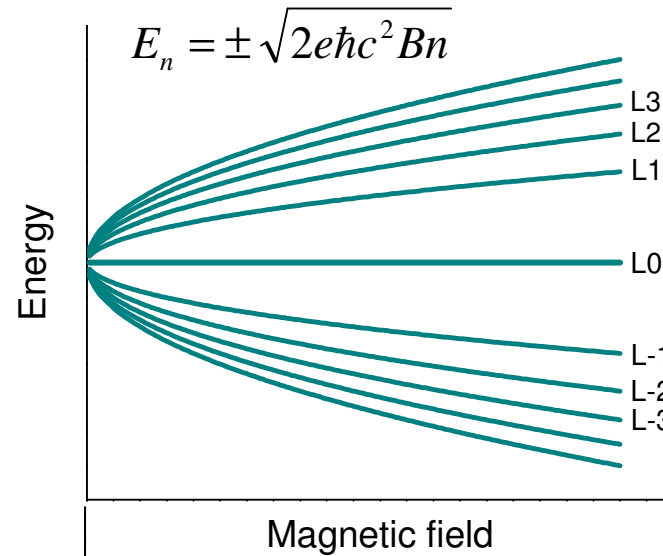
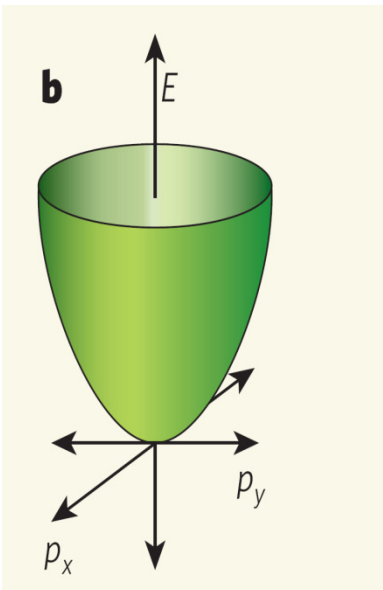
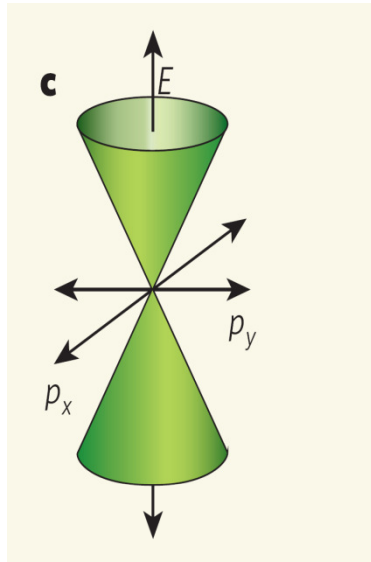
Otrzymywanie grafenu (oraz wielowarstwowych struktur węglowych)

Wyrzwanie of 4H- or 6H- SiC
w wysokich temperaturach
w próżni



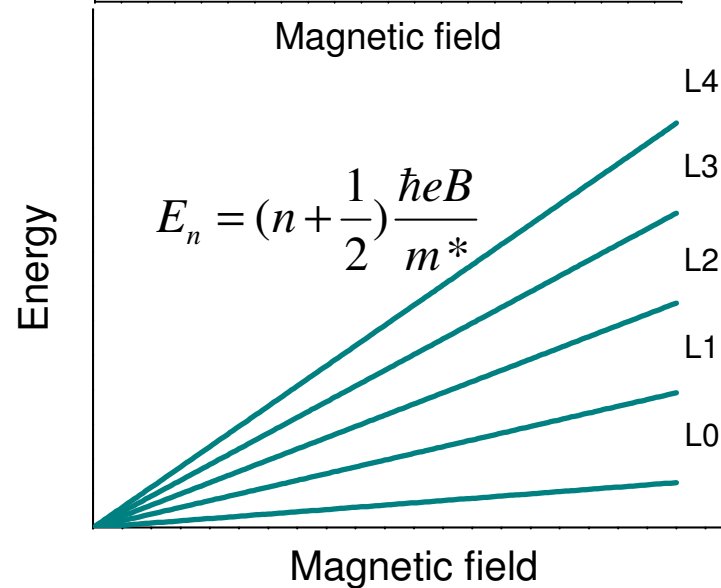
ITME, Warszawa - wygrzewanie SiC w reaktorze do epitaksji węglika krzemu:
J. Borysiuk *et al.* J.Appl. Phys. **105**, 023503 (2009)
W. Strupinski *et al.* Materials Science Forum **615-617**, 199-202(2009)

Poziomu Landaua dla systemu z dyspersją paraboliczną i liniową



$$E_{n+1} - E_n = \sqrt{2e\hbar c^2 B} (\sqrt{n+1} - \sqrt{n})$$

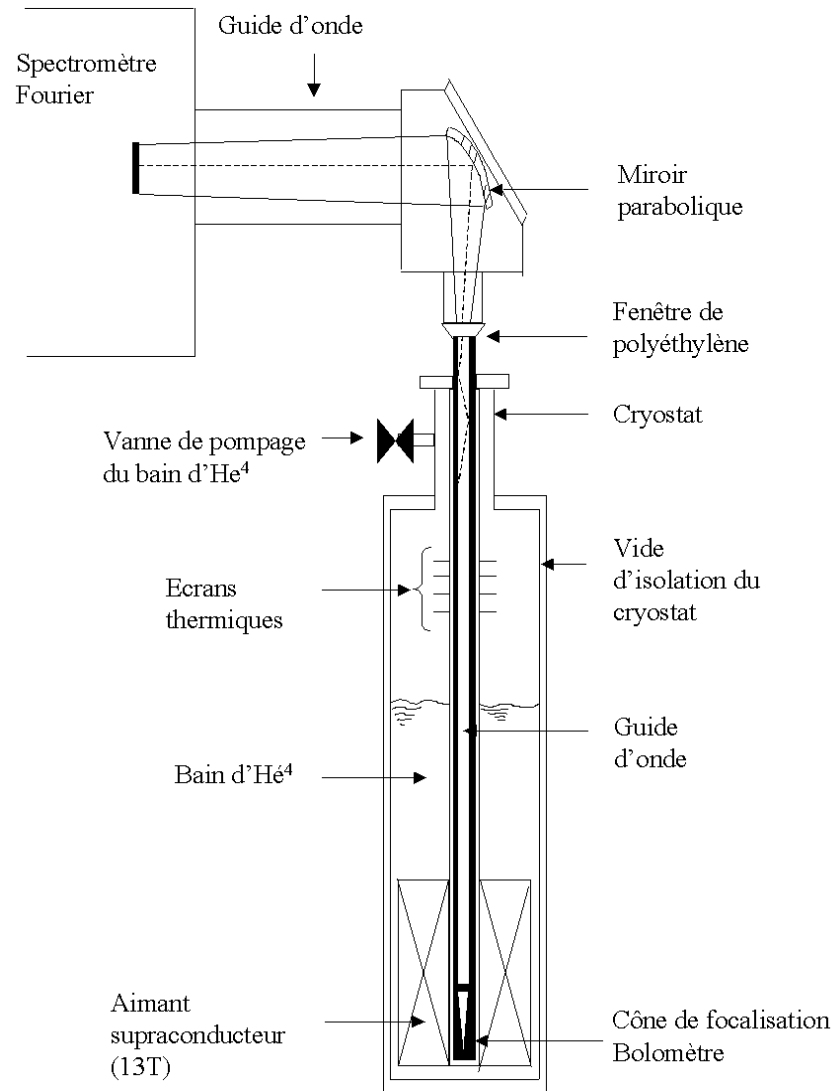
Absorpcja w dalekiej Podczerwieni??



$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar e B}{m^*}$$

Rezonans cyklotronowy...

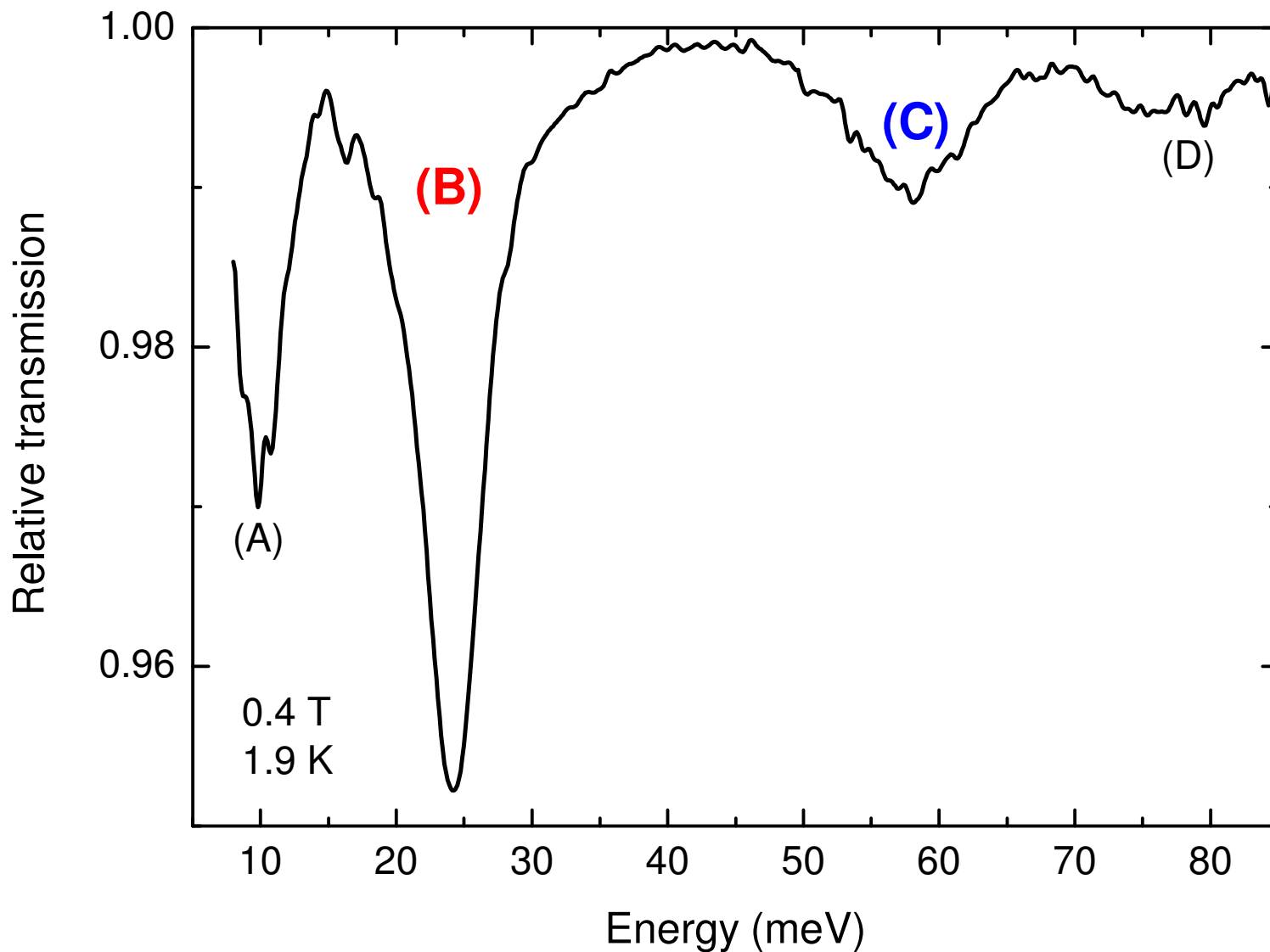
Magneto-absorption w dalekiej podczerwieni



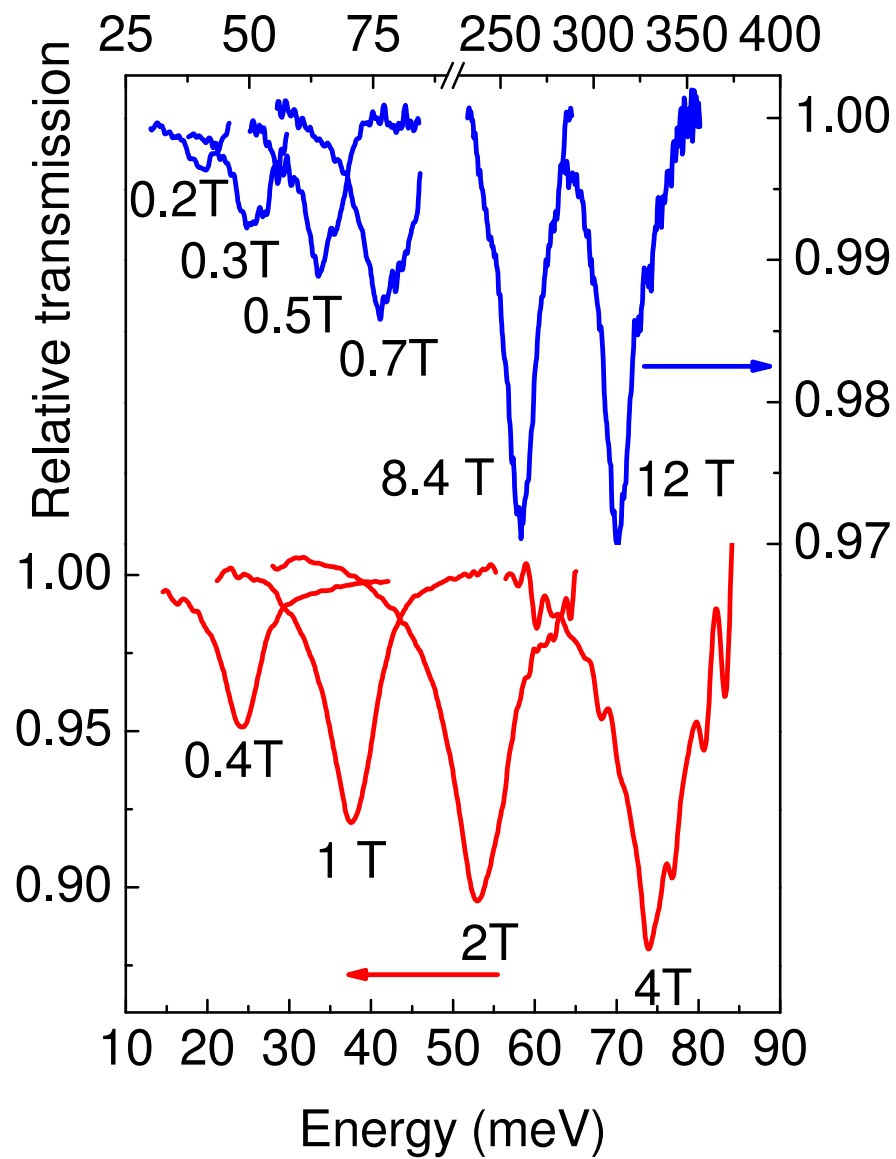
GHMFL, Grenoble

M. Sadowski et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 266405 (2006)

Typowe widmo transmisji w polu magnetycznym

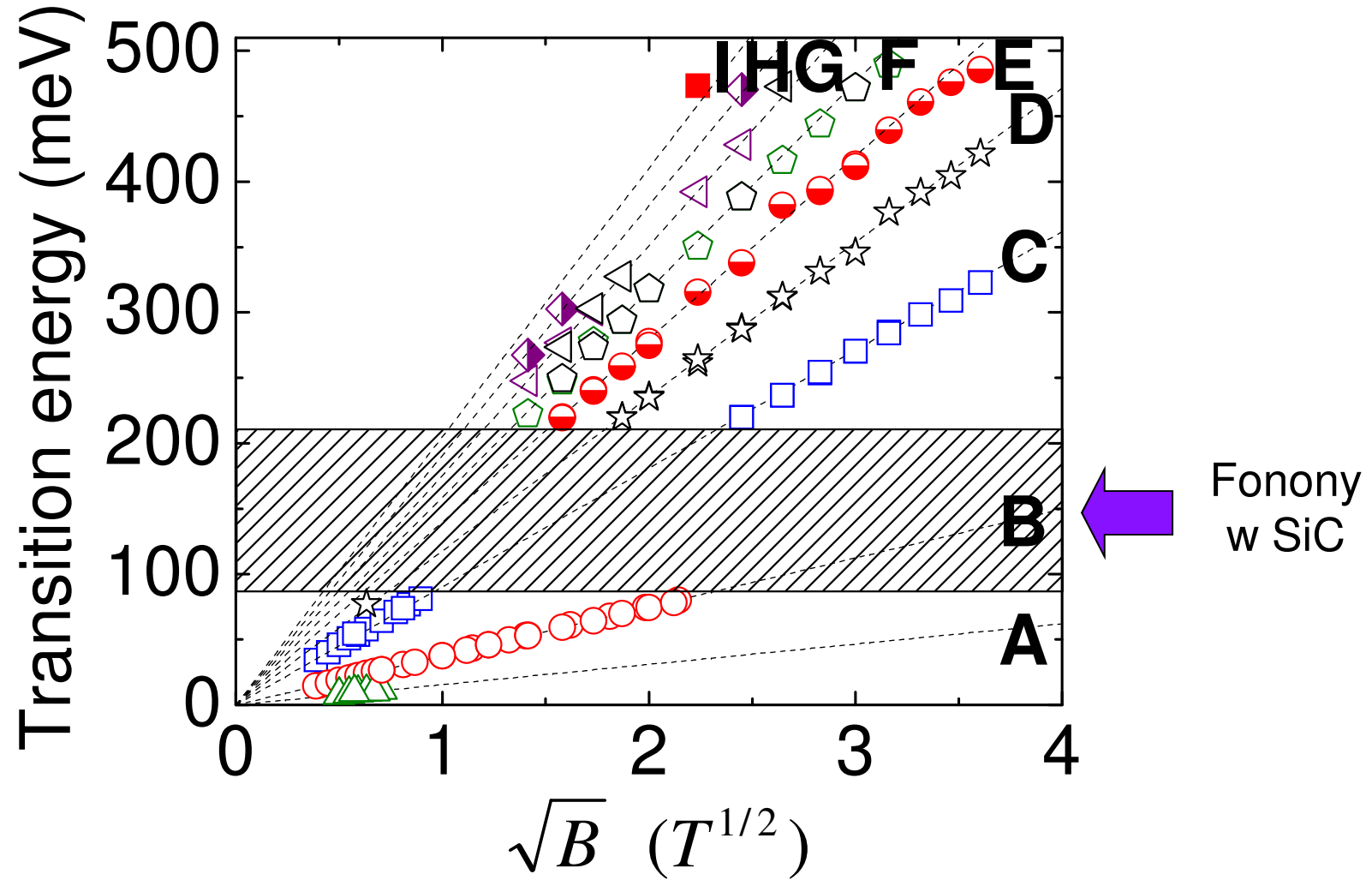


M. Sadowski et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 266405 (2006)

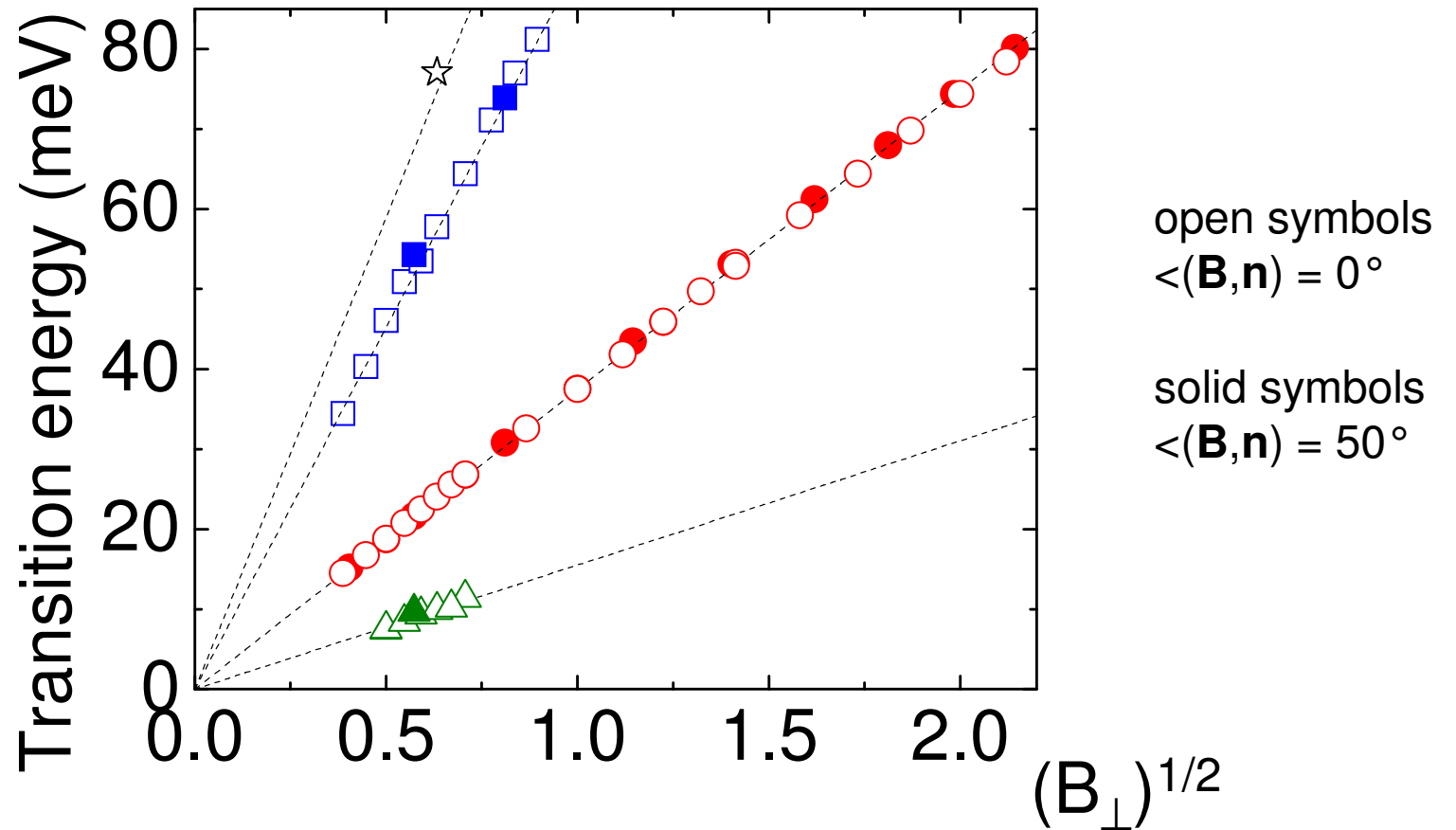


M. Sadowski, Grenoble (2006)

Absorpcja w dalekiej podczerwieni



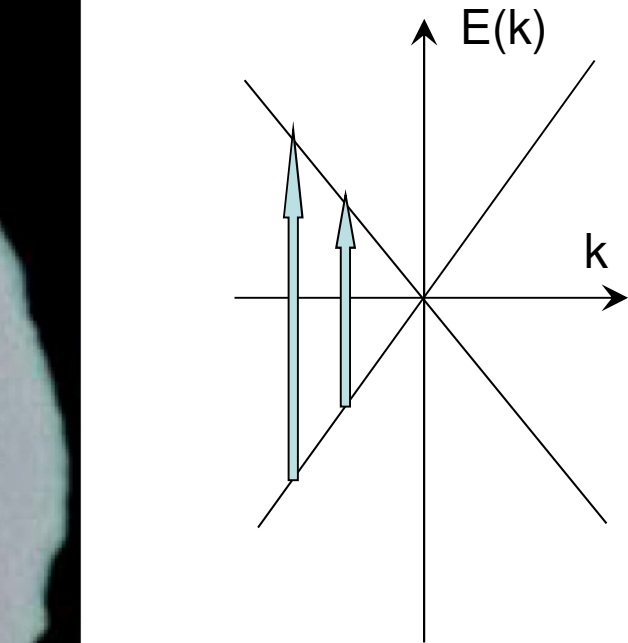
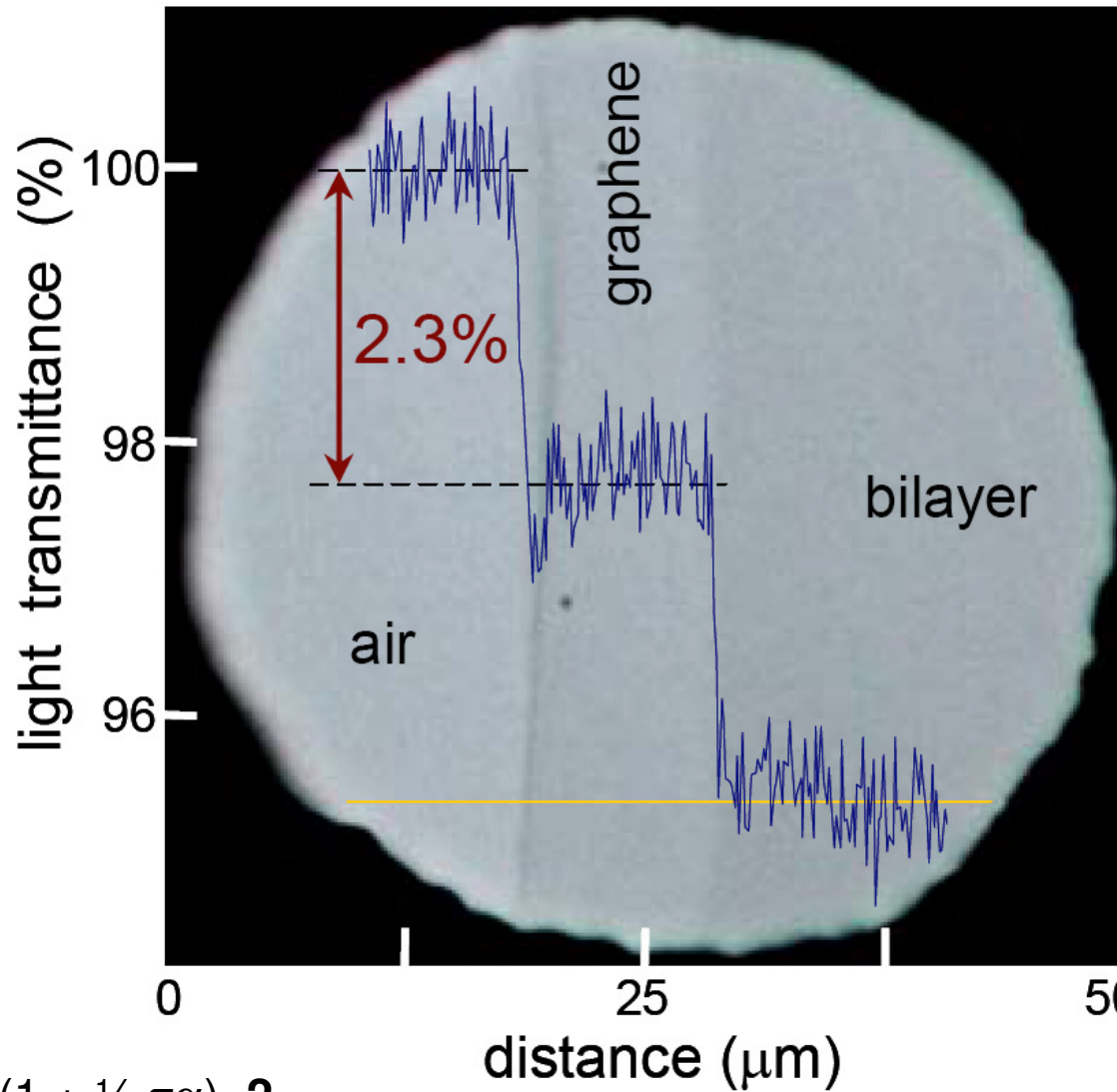
Zależność kątowa energii przejść – sprawdzenie



Dwuwymiarowy system z liniową zależnością energii od pędu!!!!

M. Potemski i inni (Grenoble)

Transmisja w świetle widzialnym



Stała łączna gęstość stanów J !!!



Stała wartość współczynnika absorpcji!

$$T = (1 + \frac{1}{2} \pi \alpha)^{-2}$$

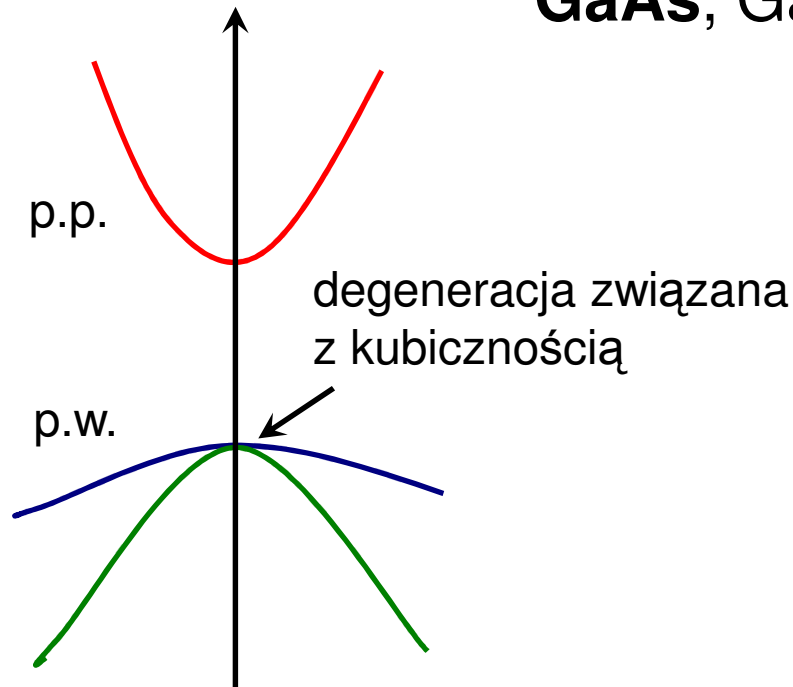
$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 1/137,036$$

Źródło: *Science* **320**, 1308 (2008))

Wracamy do typowych
półprzewodników...

Realna struktura pasmowa

GaAs, GaP, InP, PbS, Ge, Si, GaN, ZnO,



Dwa niezdegenerowane pasma sferyczne i paraboliczne nie występują...
Zwykle:

- pasma niezdegenerowane ale elipsoidalne i wielodolinowe (związki ołowiu, struktura NaCl)
- pasmo walencyjne zdegenerowane jak we wszystkich materiałach o strukturze blendy cynkowej

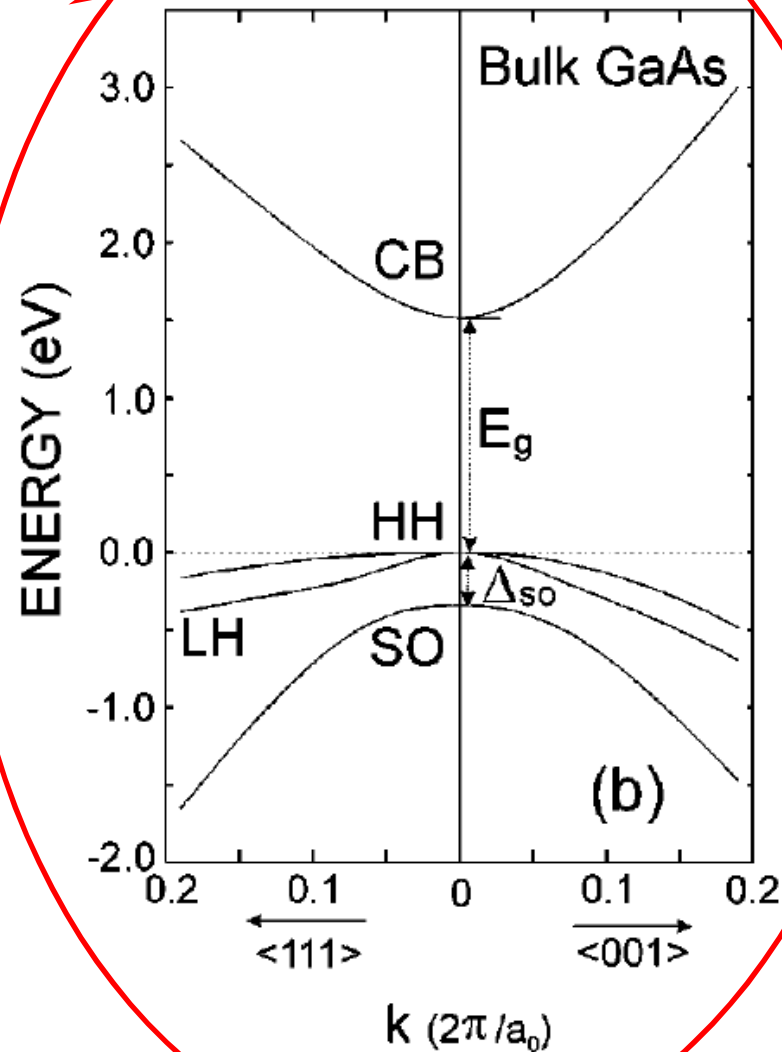
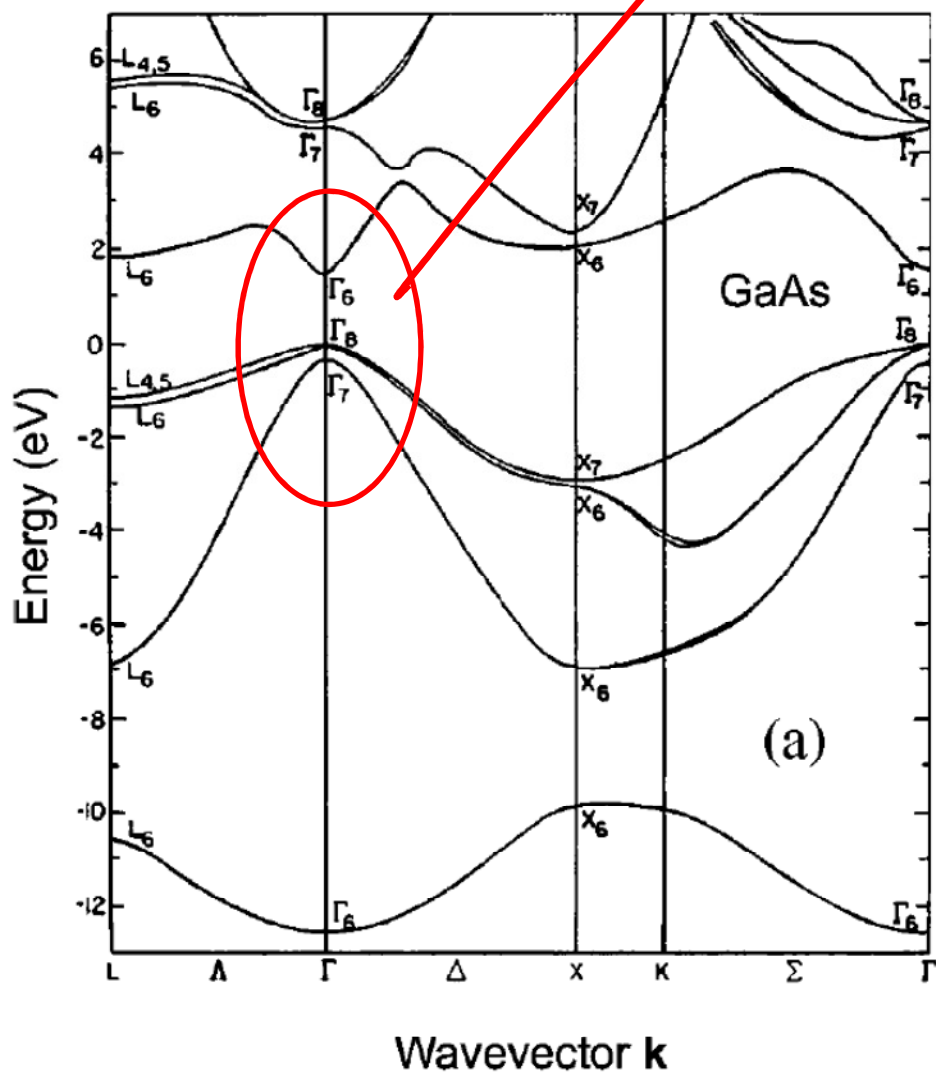
Struktura w polu magnetycznym staje się bardzo skomplikowana.

Pole magnetyczne w ogólności usuwa degenerację – wyróżniony kierunek

$$E_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_y^2)} \right]$$

A, B, C – zależą od elementów macierzowych oddziaływania z innymi pasmami

GaAs



GaN, ZnO, CdS...

Dla półprzewodników o strukturze wurcytu degeneracja pasma walencyjnego w pobliżu $k=0$ jest zniesiona (bez pola magnetycznego)

$$E_A - E_{B,C} = \frac{1}{2} \left[(\Delta_1 + 3\Delta_2) \mp \sqrt{(\Delta_1 - \Delta_2)^2 + 8\Delta_3^2} \right]$$

Δ_1 - rozszczepienie krystaliczne,
 Δ_2 oraz Δ_3 - parametry rozszczepienia spinowo-orbitalnego,

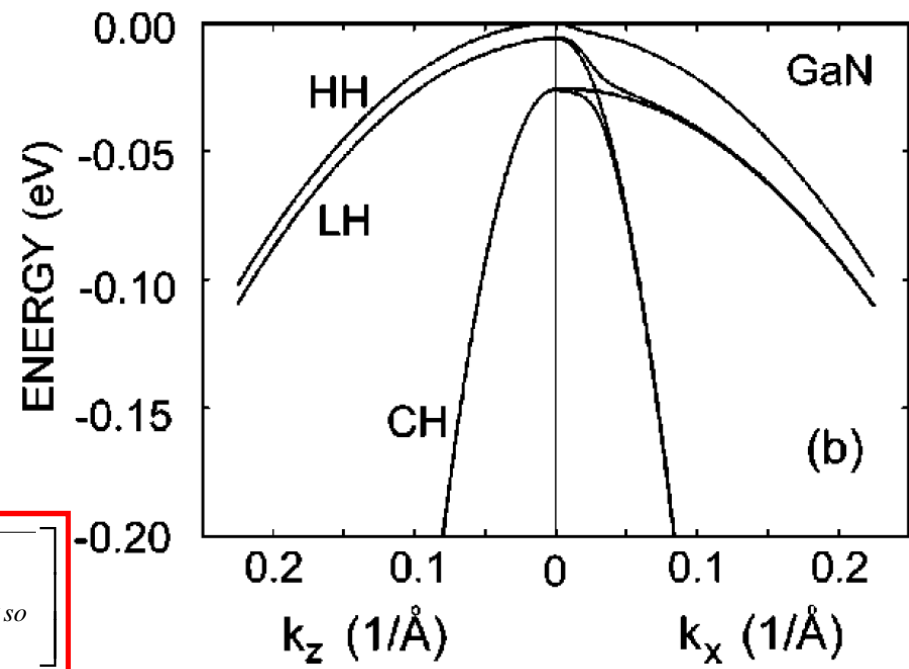
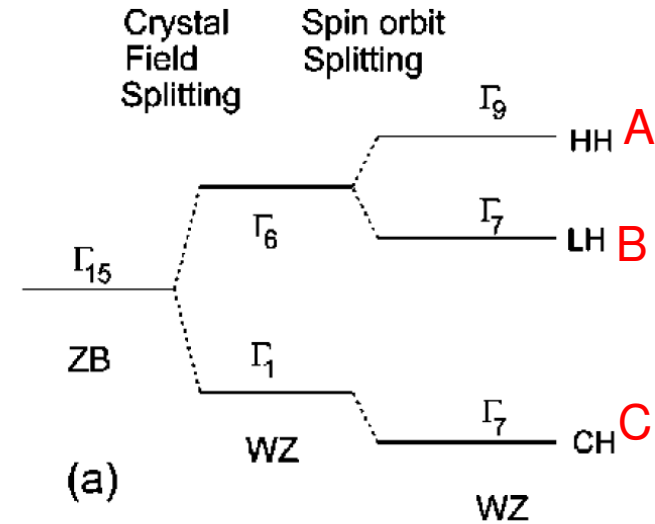
Przybliżenie kwazi-kubiczne

$$\Delta_1 = \Delta_{cr}, \quad \Delta_2 = \Delta_3 = \frac{1}{3} \Delta_{so}$$

Δ_{cr} - rozszczepieniem krystaliczne,
 Δ_{so} - rozszczepienie spinowo-orbitalne



$$E_A - E_{B,C} = \frac{1}{2} \left[(\Delta_{cr} + \Delta_{so}) \mp \sqrt{(\Delta_{cr} + \Delta_{so})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{cr} \Delta_{so}} \right]$$



Efekty ekscytonowe

Przybliżenie jednoelektronowe – rozważamy tylko jeden elektron w potencjale krystalicznym, w którym jest zawarte oddziaływanie z innymi elektronami.

Ekscyton – kwazicząstka powstająca w wyniku oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem i dziurą (analog atomu wodoru)

Wykraczamy poza przybliżenie jednoelektronowe!

Frenkiel (1931 r.) – nie każdej absorpcji światła odpowiada pobudzenie elektronowemu odpowiada fotoprzewodnictwo (pojawienie się swobodnych elektronów)

Rozważmy
elektron o masie efektywnej m_e^* i wektorze położenia \vec{r}_e
oraz
dziurę o masie efektywnej m_h^* i wektorze położenia \vec{r}_h

w półprzewodniku o stałej dielektrycznej \mathcal{E} (wymaga komentarza...)

Równanie Schrödingera dla elektronu i dziury (eksycyonu)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$$

Wprowadzamy:

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad \text{- wektor położenia środka masy układu elektron - dziura}$$

$$\vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad \text{- wektor położenia elektronu względem dziury}$$

W nowych współrzędnych równanie Schrödingera przyjmuje postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \right] \Psi(\vec{R}, \vec{\rho}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{\rho})$$

gdzie: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad M = m_e^* + m_h^* \quad \text{(masa całego eksycyonu)}$

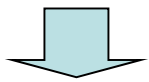
$\nabla_{\vec{R}}^2$, $\nabla_{\vec{\rho}}^2$ - operatory Laplace'a w zmiennych \vec{R} , $\vec{\rho}$

Proponuje my rozwiązanie w postaci iloczynu (metoda rozdzielania zmiennych):

$$\Psi(\vec{R}, \vec{\rho}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{\rho})$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera dostajemy”

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\chi(\vec{R})} \nabla_{\vec{R}}^2 \chi(\vec{R}) - \frac{1}{\varphi(\vec{\rho})} \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{\rho}}^2 \varphi(\vec{\rho}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \varphi(\vec{\rho}) \right] = E'$$



$$E' = W + E$$

$$1) -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \chi(\vec{R}) = W\chi(\vec{R})$$



Fala płaska z
wektorem falowym

$$k = \frac{\sqrt{2MW}}{\hbar}$$

$$2) -\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{\rho}}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \right] \varphi(\vec{\rho}) = E\varphi(\vec{\rho})$$



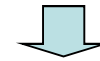
**Problem
wodoropodobny!**

Zamiast masy elektronu* mamy masę zredukowaną elektron-dziura.

Promień bohrowski ekscytonu:

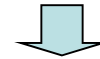
$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \left(\frac{m_0}{\mu} \right) \epsilon = 0.53 \cdot \left(\frac{m_0}{\mu} \right) \epsilon \quad (\text{\AA})$$

Ekscytony o dużych promieniach



Ekscytony Waniera-Motta

Ekscytony małych promieniach



Ekscytony Frenkla

Energie własne (dla ruchu względnego):

$$E_n = -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{\mu}{m_0 \epsilon^2} \right) \frac{1}{n^2} = R^* \frac{1}{n^2} = Ry \left(\frac{\mu}{m_0 \epsilon^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

Energia kinetyczna środka masy (ruch całego ekscytonu): $W = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$

Funkcja falowa ekscytonu:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{\rho}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{\rho}) = A \exp(i\vec{K}\vec{R}) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

R_{nl} – stowarzyszone wielomiany Laguera

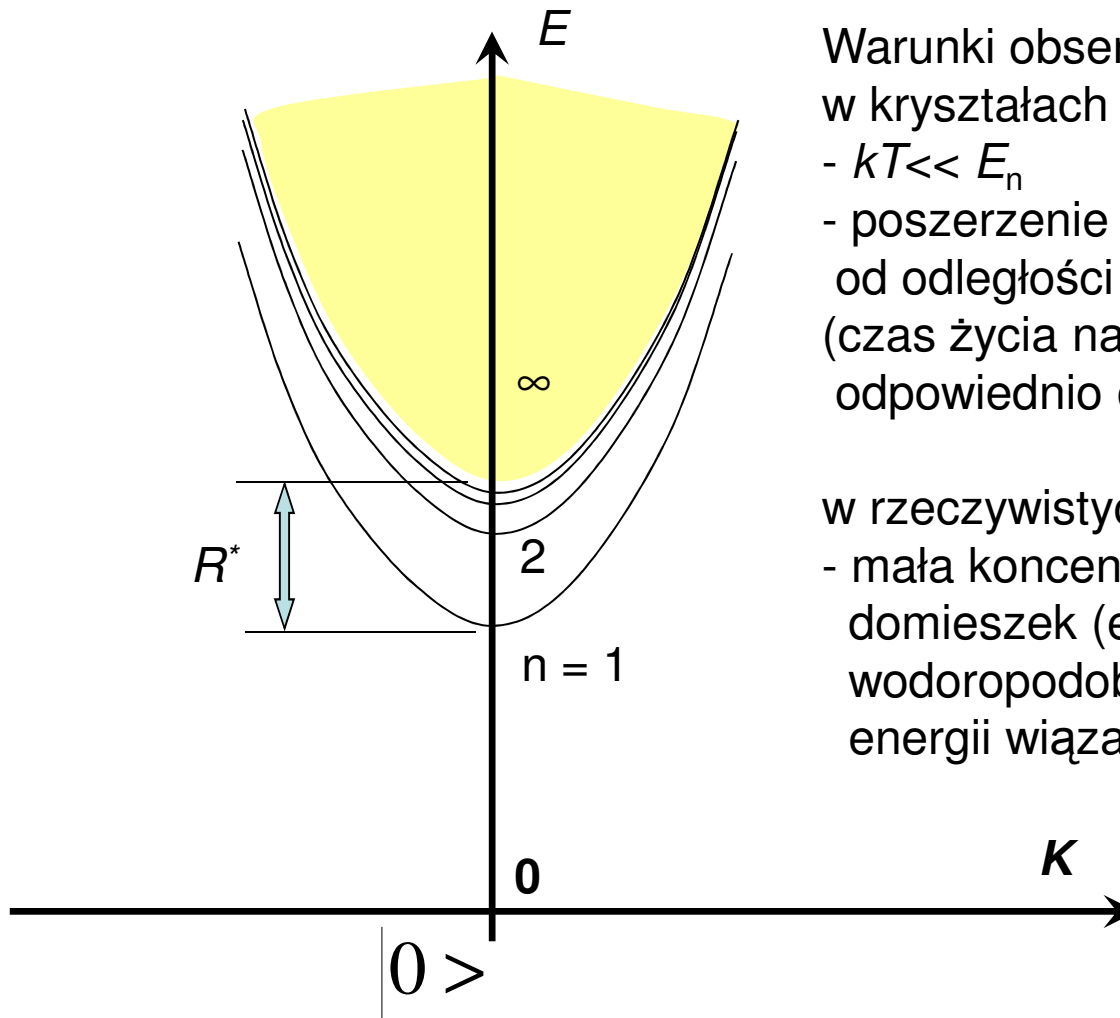
Y_{lm} – harmoniki sferyczne

l, m – orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa

Znamy funkcje falowe, znamy energie stanów – możemy wyznaczyć siły oscylatora dla różnych przejść ekscytonowych, a zatem i współczynniki absorpcji...

Energia całkowita ekscytynu:

$$E_{nml} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2}$$



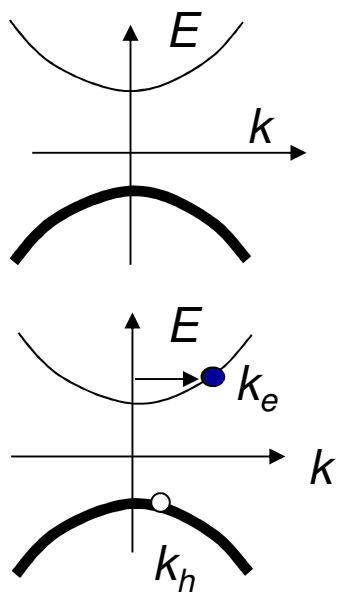
Warunki obserwacji ekscytonów
w kryształach idealnych

- $kT \ll E_n$
- poszerzenie poziome mniejsze od odległości pomiędzy stanami (czas życia na stanie ekscytonowym odpowiednio długi)

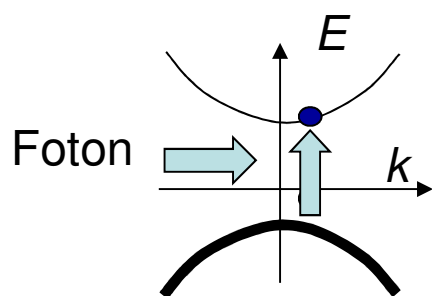
w rzeczywistych kryształach:

- mała koncentracja płytkich domieszek (energia domieszek wodoropodobnych jest bliska energii wiązania ekscytynu)

Wzbudzenia kryształu w języku jedoelektronowym

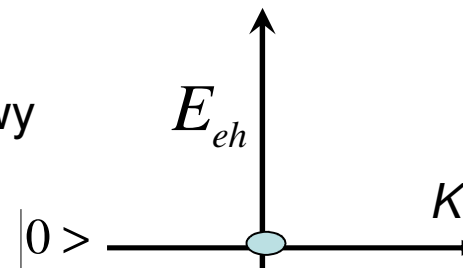


brak

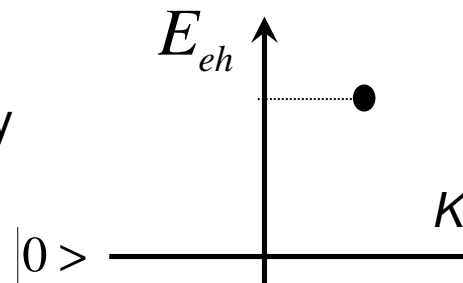


Wzbudzenia kryształu w języku dwucząstkowym

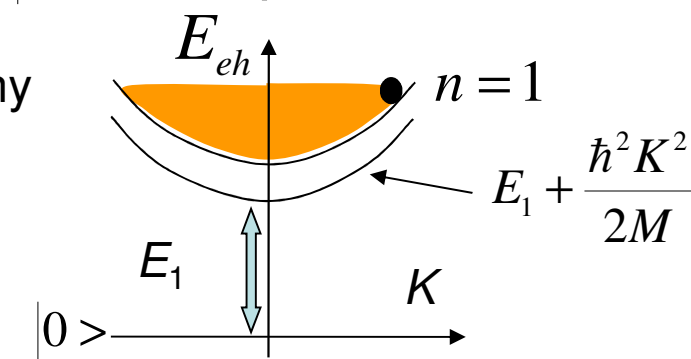
Stan podstawowy



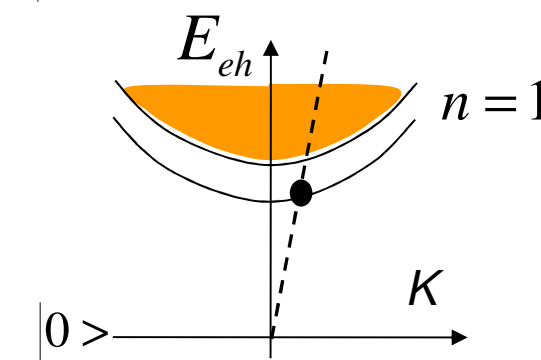
Stan wzbudzony



Stan skorelowany elektron-dziura (ekscyton)

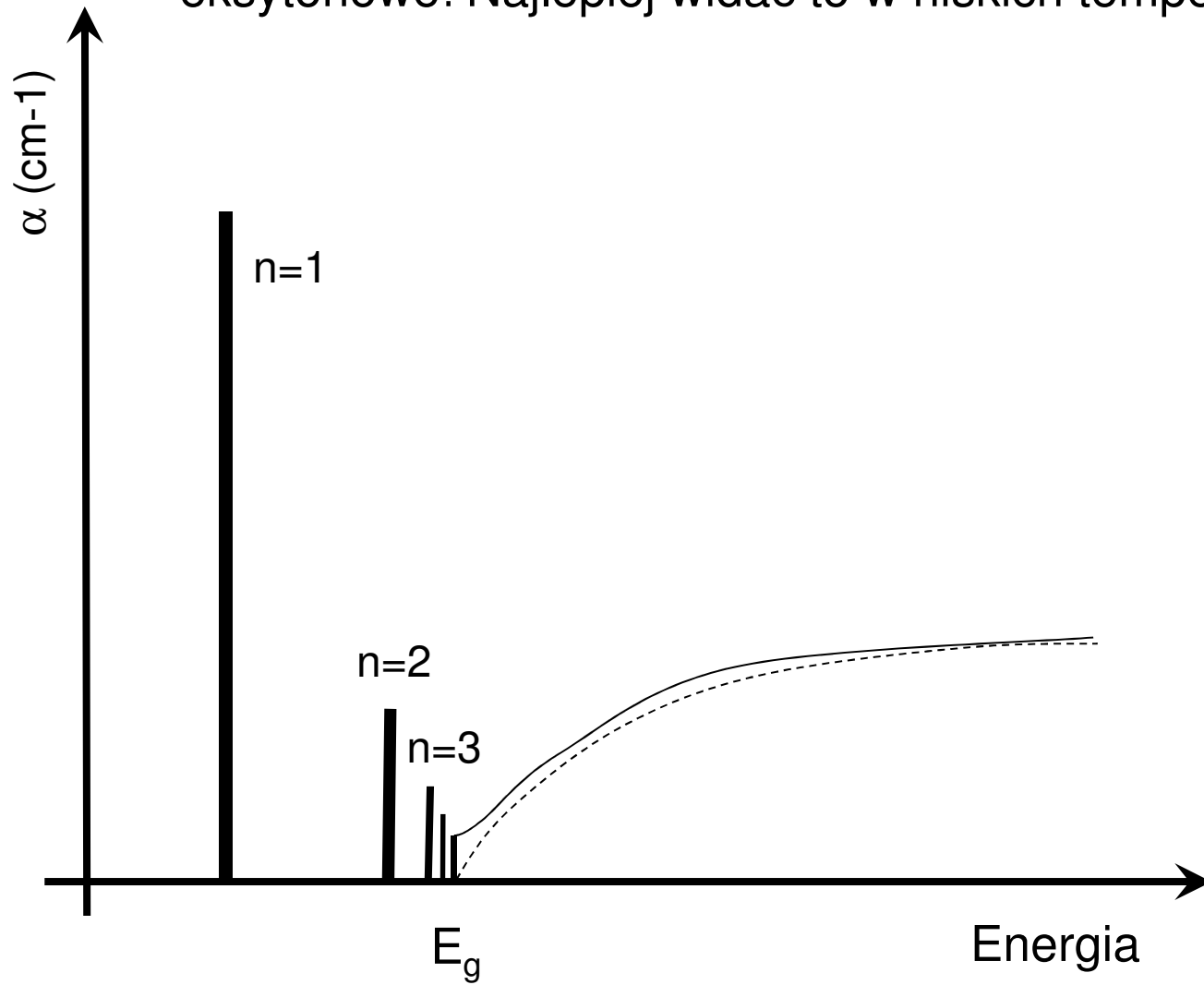


Absorpcja optyczna



**Polariton
ekscytonowy**

Krawędź absorpcji jest silnie modyfikowana przez przejścia ekscytonowe! Najlepiej widać to w niskich temperaturach.



Absorpcja ekscytonowa w GaAs

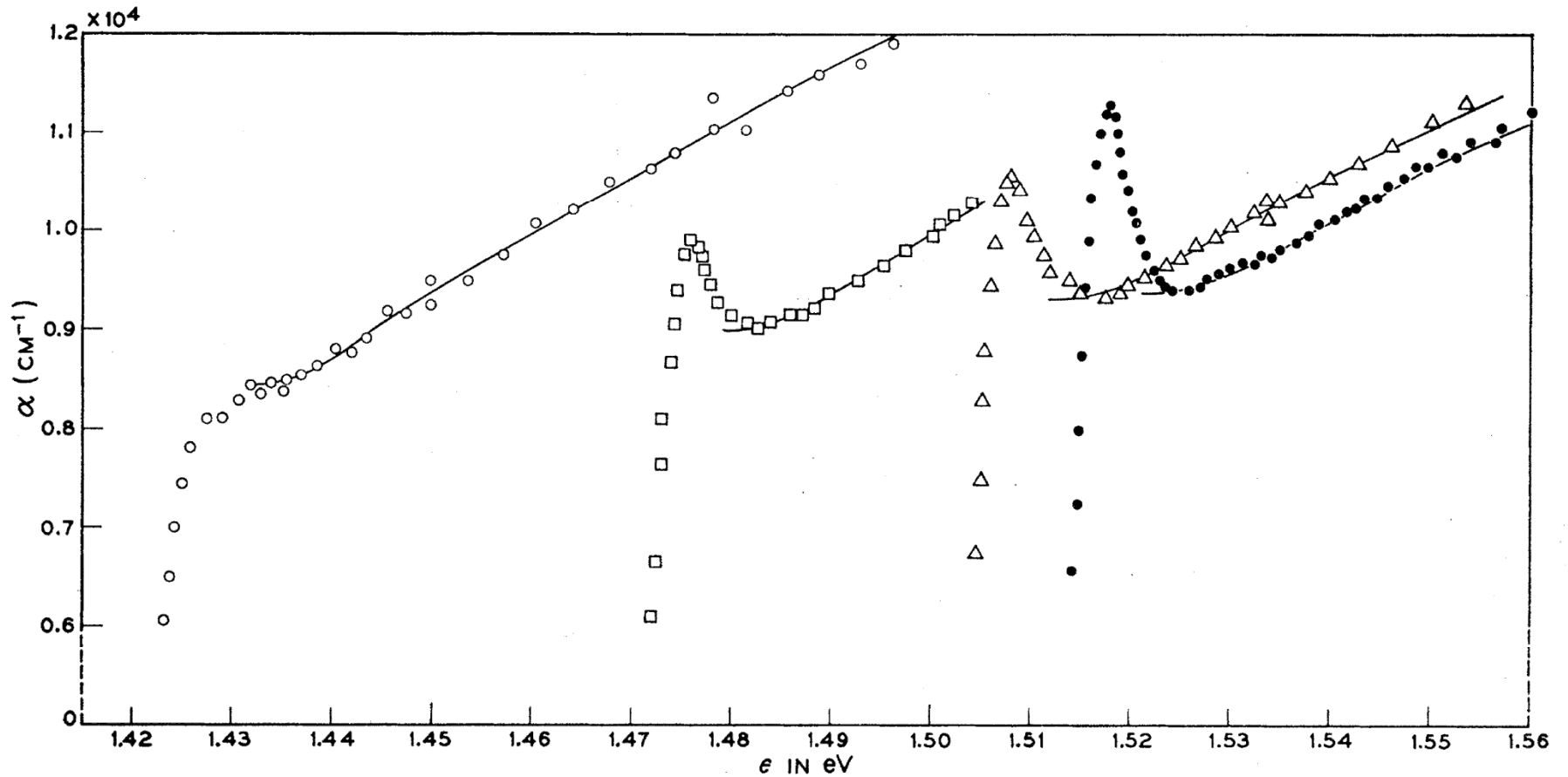


FIG 3 Exciton absorption in GaAs; ○ 294°K, □ 186°K, Δ90°K, ● 21°K.

M. D. Sturge Phys. Rev. **127**, 768 (1962)

Ekscytony w Cu₂O

Cu₂O – przerwa prosta wzbroniona

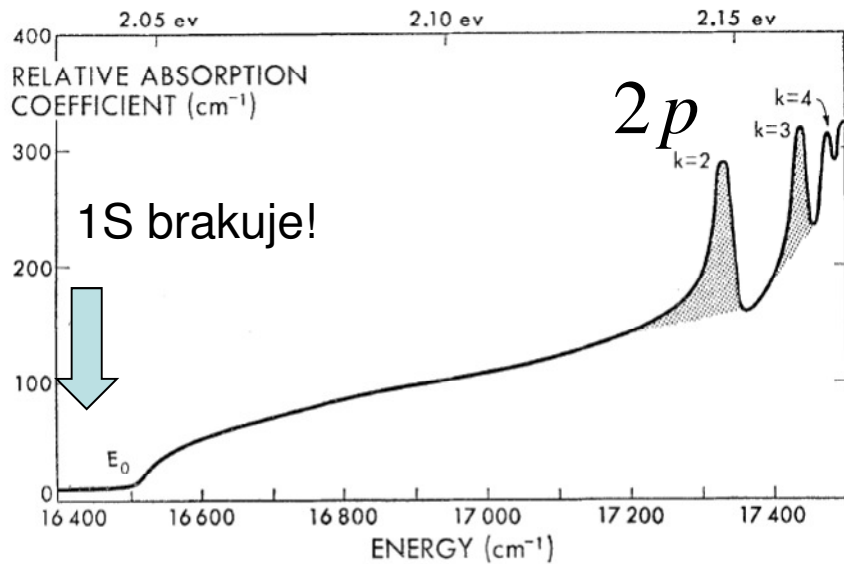


FIG. 2. Relative absorption coefficient as a function of photon energy in cm⁻¹ of Cu₂O at 4.2°K.

$$\alpha_n \sim \frac{n^2 - 1}{n^5} \quad \text{Przejście wzbronione dla } n=1$$

$$E_n = (2.166 - 0.097/n^2) eV \quad n = 2, 3, \dots$$

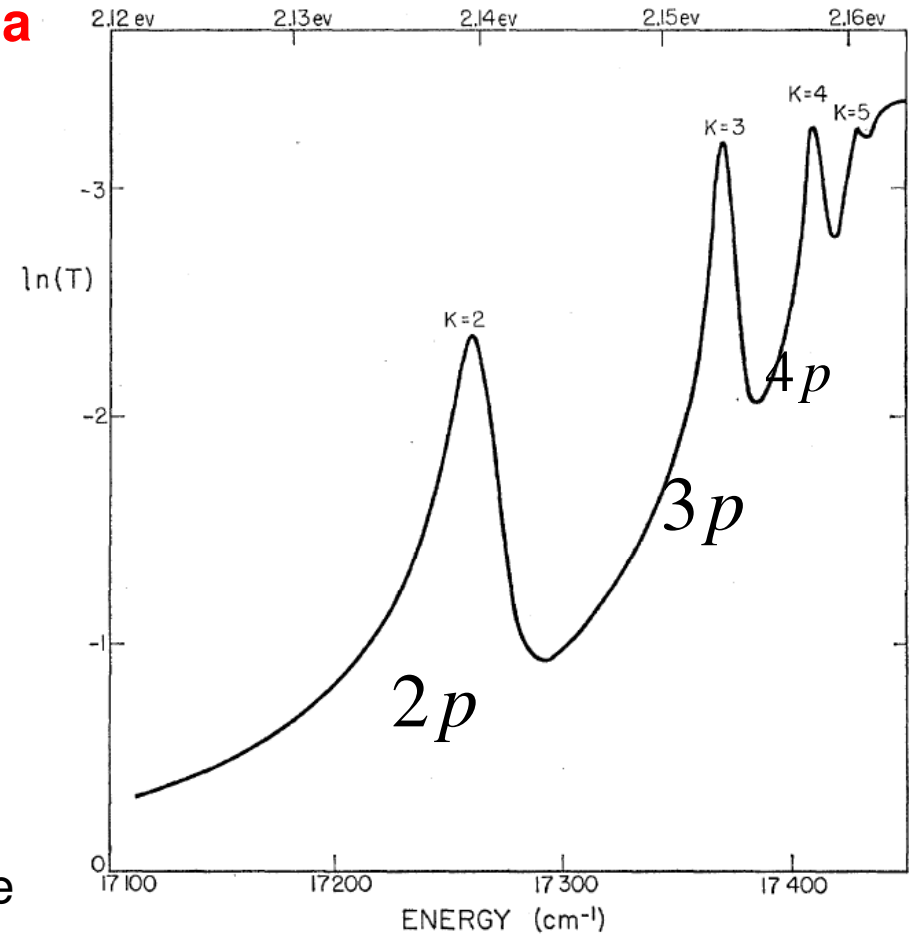


FIG. 6. The logarithm of the transmission as a function of photon energy of a Cu₂O sample at 77°K, showing the details of the yellow series of exciton lines.

P. Baumeister, Phys. Rev **121**, 359 (1963)

Transmisja ekscytonowa w GaN

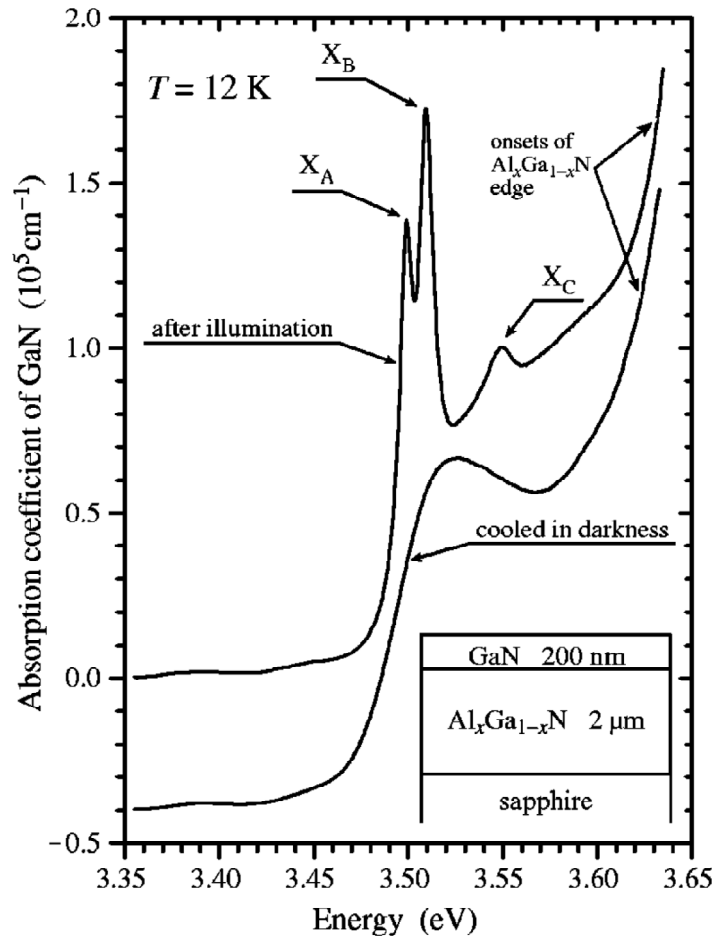


FIG. 1. Two spectra of the fundamental absorption edge of GaN measured in the same GaN/AlGaN heterostructure at the same temperature of 12 K. The broad one was measured after the sample had been cooled in darkness from 300 to 12 K. The sharp one was measured after the sample had been illuminated at the low temperature. The broad spectrum was shifted by $-0.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ for clarity of presentation.

Problemy:

- pola elektryczne (np. wokół dyslokacji),
- niejednorodne naprężenia

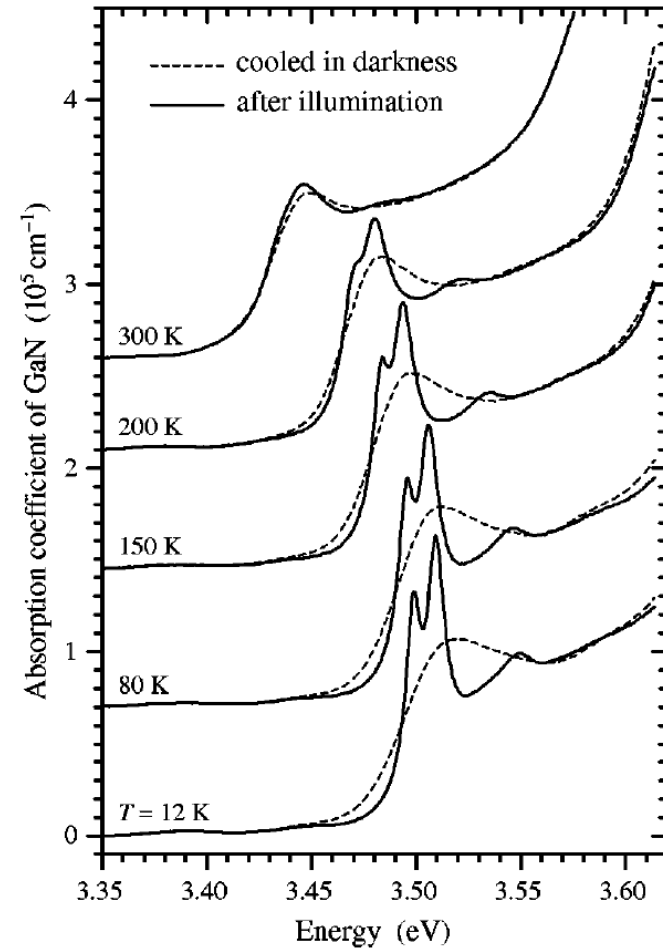
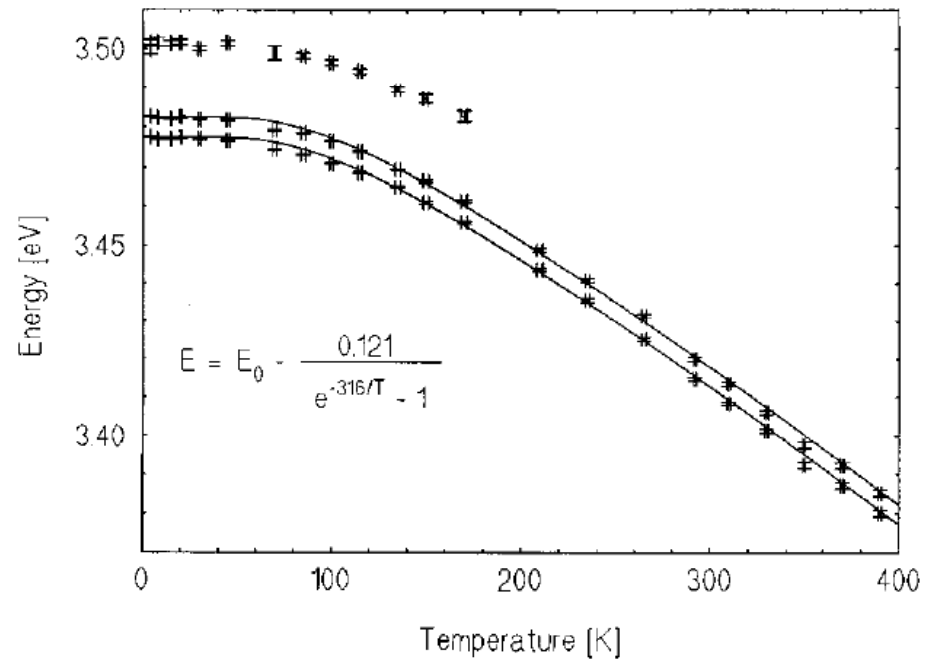
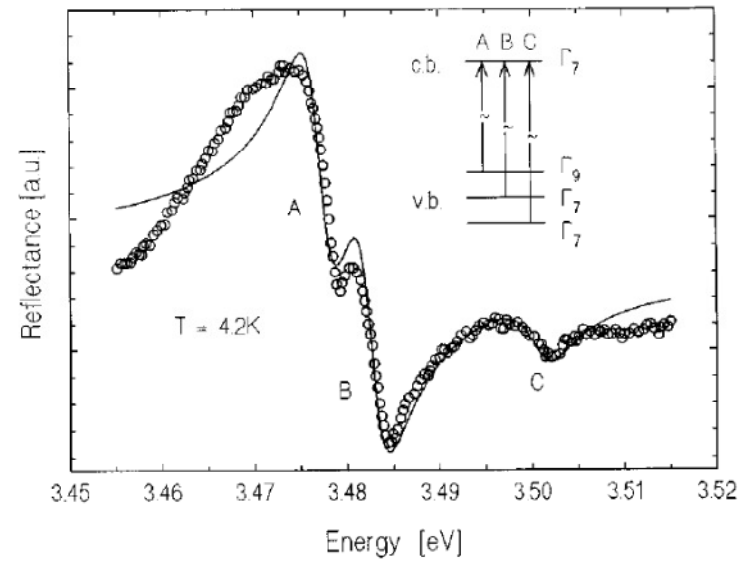
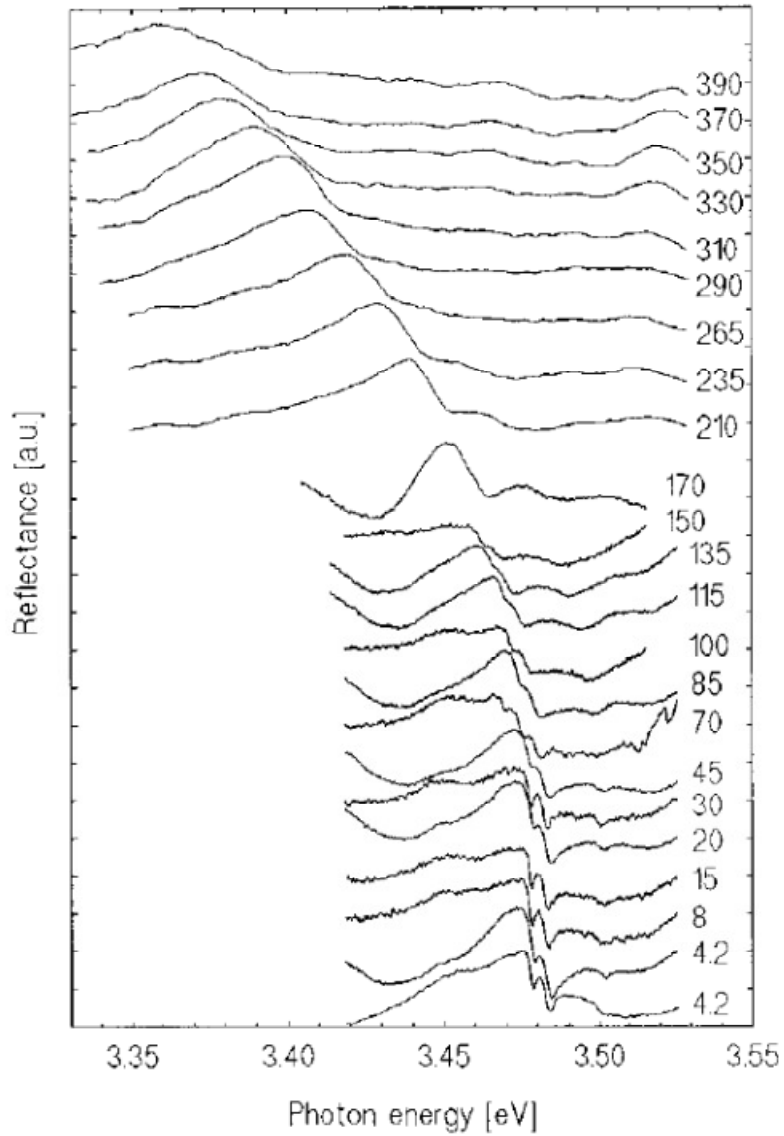


FIG. 2. Light-induced metastable narrowing of the fundamental absorption edge of GaN measured in a GaN/AlGaN heterostructure at five different temperatures between 12 and 300 K. The spectra were shifted vertically for clarity of presentation.

Pierwsze pomiary odbicia na próbkach homoepitaksyjnych GaN



K. Korona et al. APL **69**, 788 (1996)

$E_A, E_B, E_C, \Delta_{SO}, \Delta_{CF}$

Polariton ekscytonowy

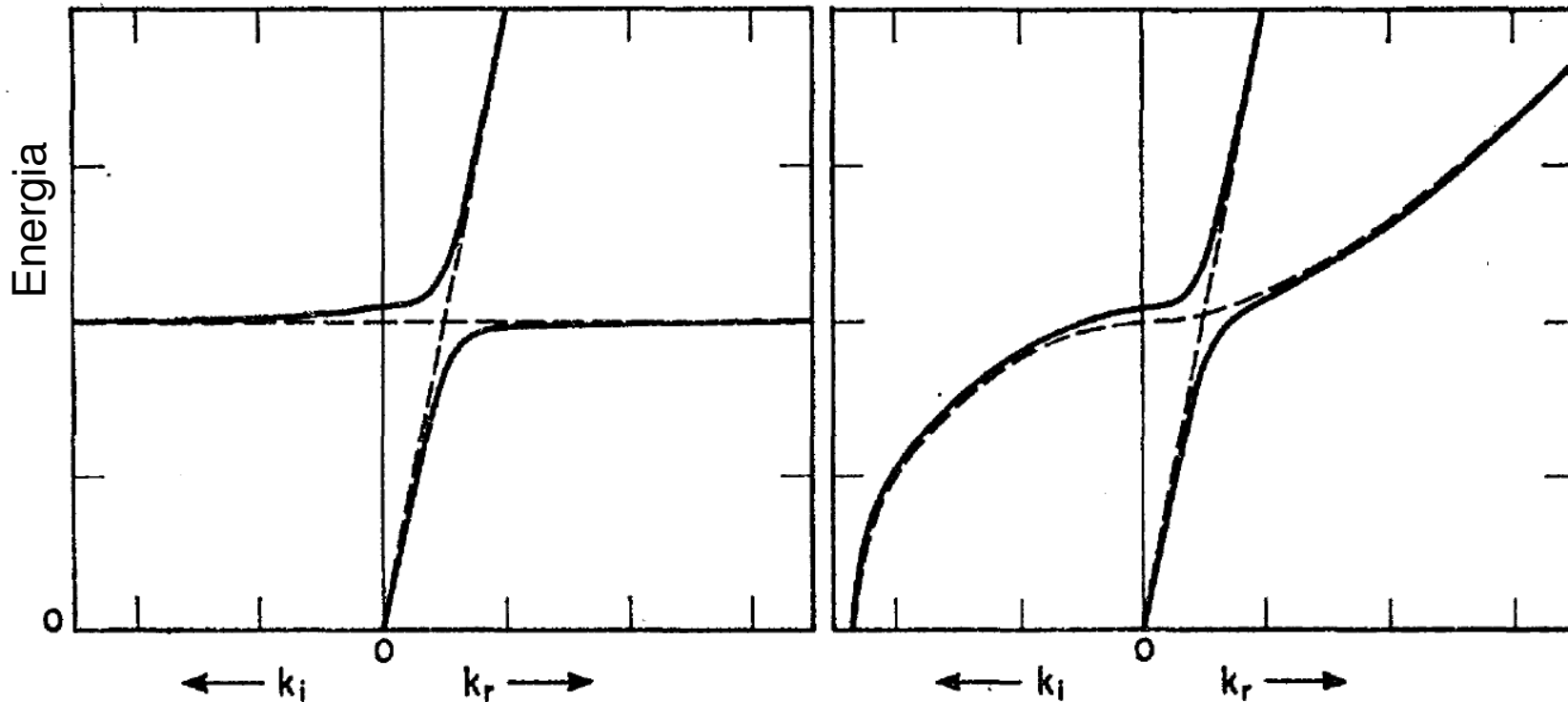
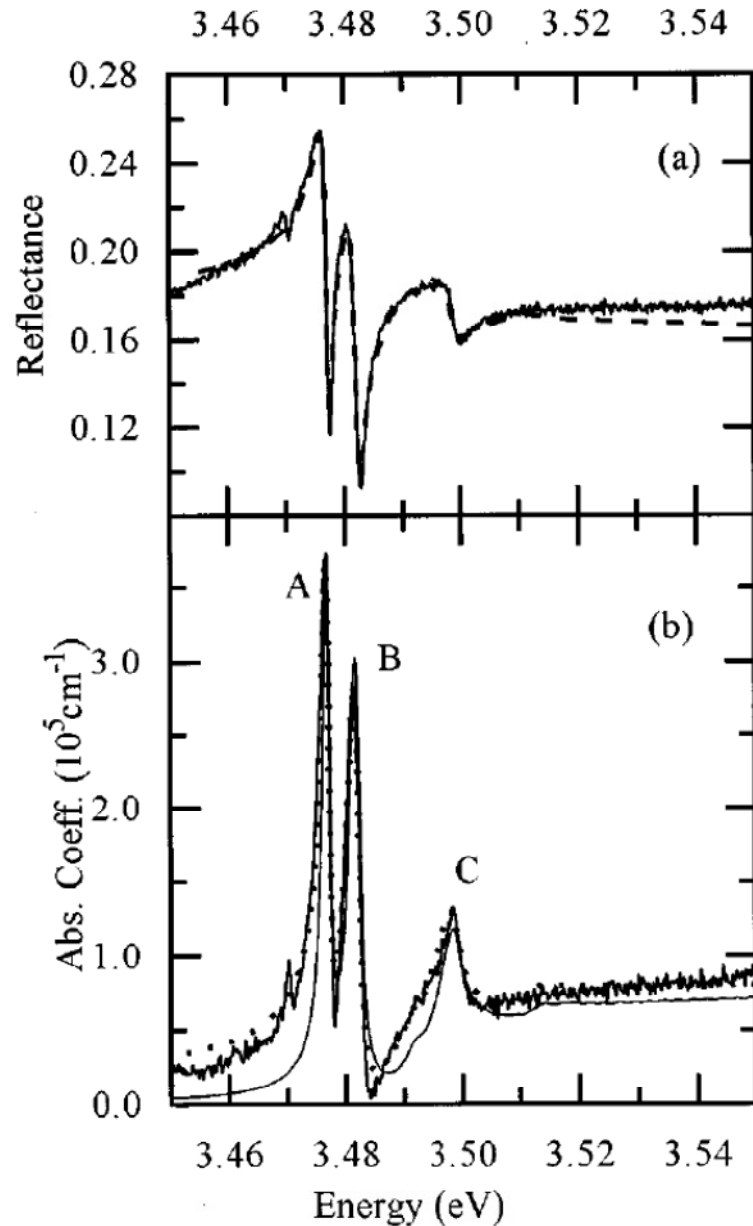
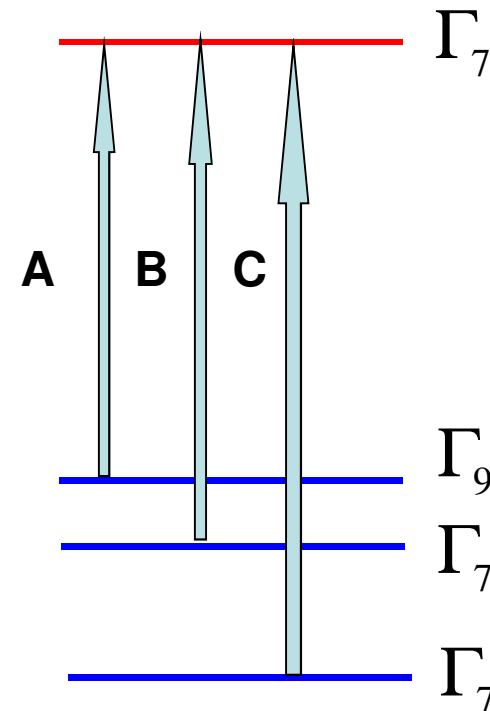


FIG. 2. The frequency wave-vector dispersion relation for the transverse normal modes of light coupled to a classical dielectric (graph at left) and a dielectric having spatial resonance dispersion (at right). No damping is included. The normal mode wave vectors are in either case either purely real or purely imaginary, and are plotted to the right or left accordingly. The dashed lines show the dispersion relations for $\alpha_0 = \text{zero}$; the solid lines for a finite α_0 . Parameters have been chosen to display clearly the differences between the models.

Analiza polaritonowa widm odbicia w GaN



W widmie odbiciowym pojawiły się struktury odpowiadające trzem rodzajom ekscytonów swobodnych w GaN



Polaritony w GaN

$$\omega_X = \omega_{TX} + \frac{\hbar k^2}{2M},$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \omega_X^2 P = \omega_X^2 \alpha_X E - \gamma_X \frac{\partial P}{\partial t},$$

$$\epsilon^* \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - c^2 \Delta E = -4\pi \frac{\partial^2 P}{\partial t^2},$$

E – pole elektryczne fotonu

P – wkład do polaryzacji pochodzący od ekscytonów

ϵ^* - stała dielektryczna ośrodka

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_0^* + \sum_{n=2}^{\infty} f_n \frac{\omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\delta\omega} + \int_{E_{\text{gap}}}^{E_{\text{max}}} f_s \frac{\omega_s^2 ds}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\delta\omega}.$$

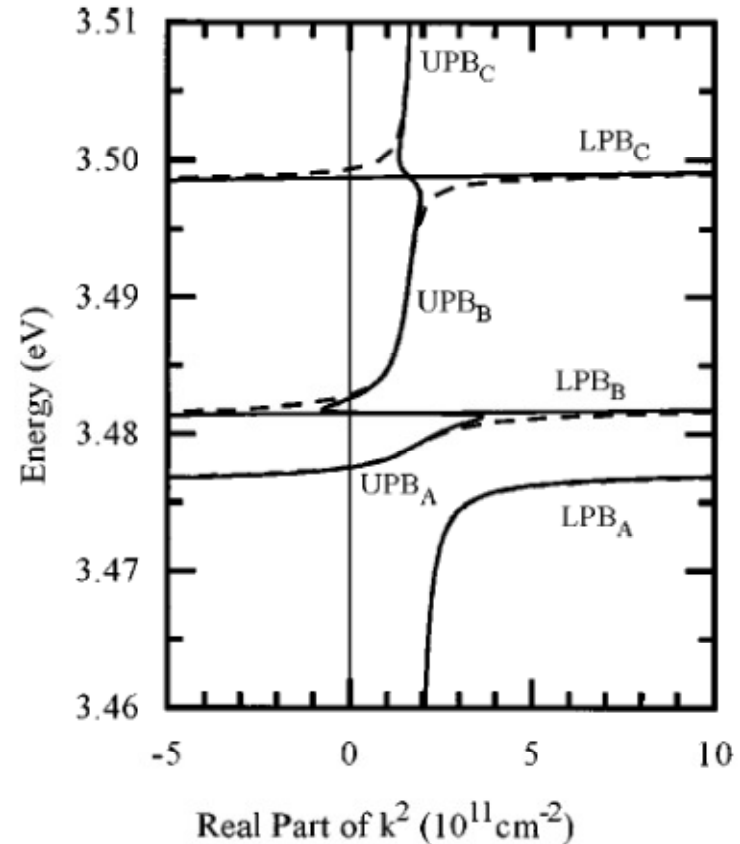
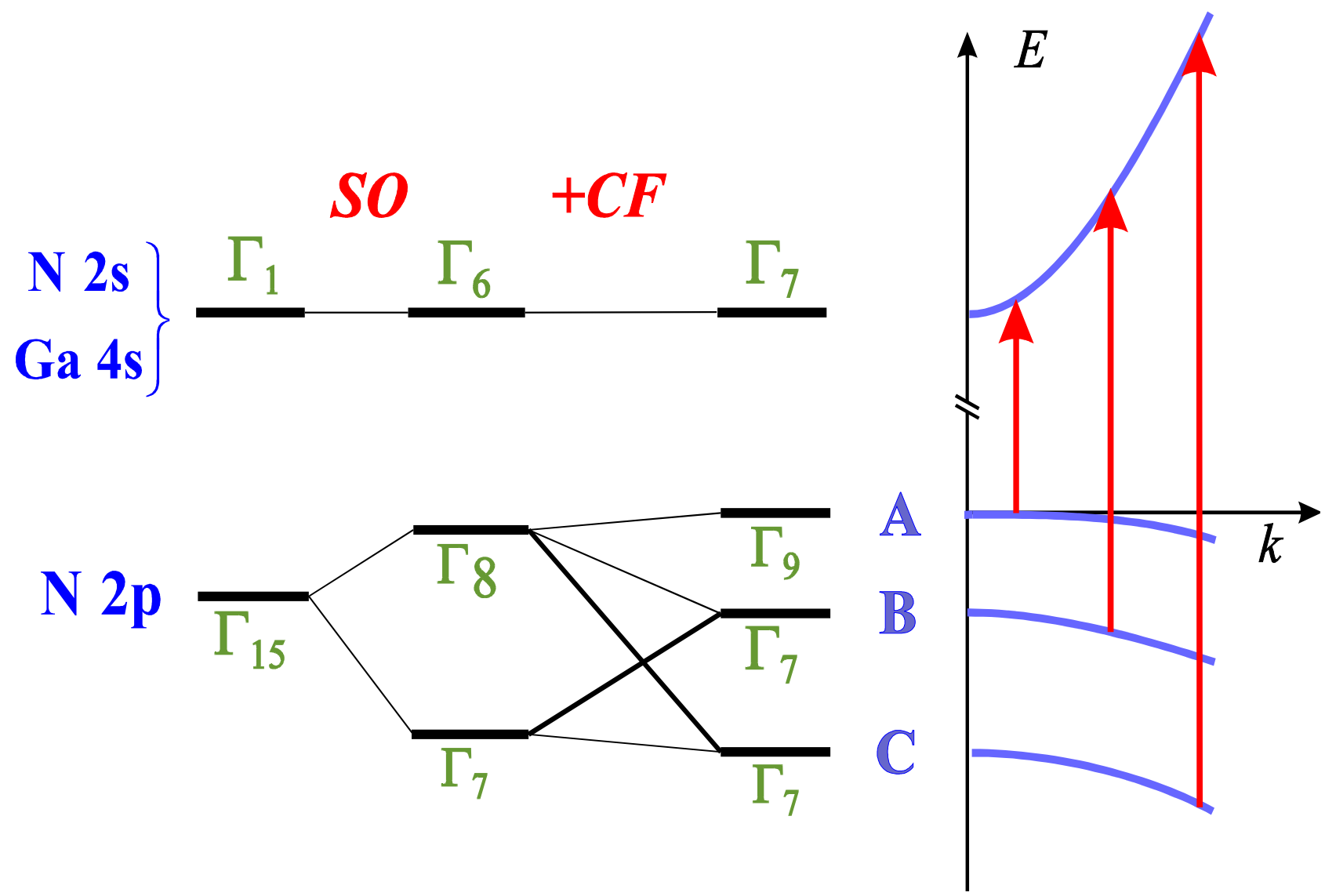


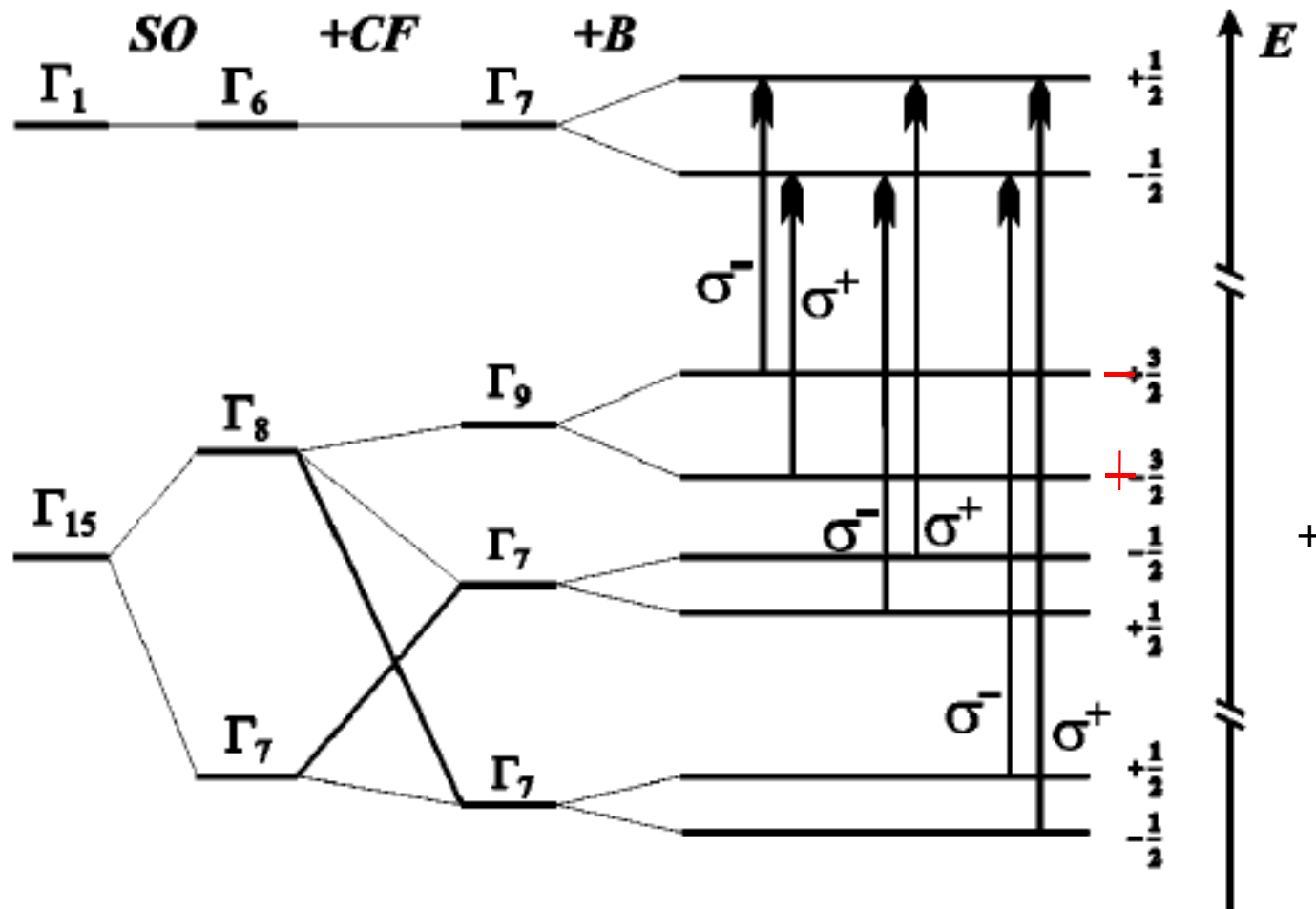
FIG. 1. Solid line: the calculated polariton dispersion curves of GaN. Four branches arising from photon coupling with A , B , and C excitons are labeled: LPB_X for the lower polariton branch of exciton X , and UPB_X for the upper polariton branch of exciton X . Three exciton lines originate from the crystal-field and spin-orbit splitting of the valence band. For comparison, curves calculated for $\gamma_X=0$ are plotted with a dashed line.

R. Stępniewski et al. PRB 56, 15151 (1997)

Struktura pasmowa GaN



Schemat rozszczepień w polu magnetycznym pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego w GaN ($k=0$)



Umożliwia identyfikację symetrii stanów pasmowych!

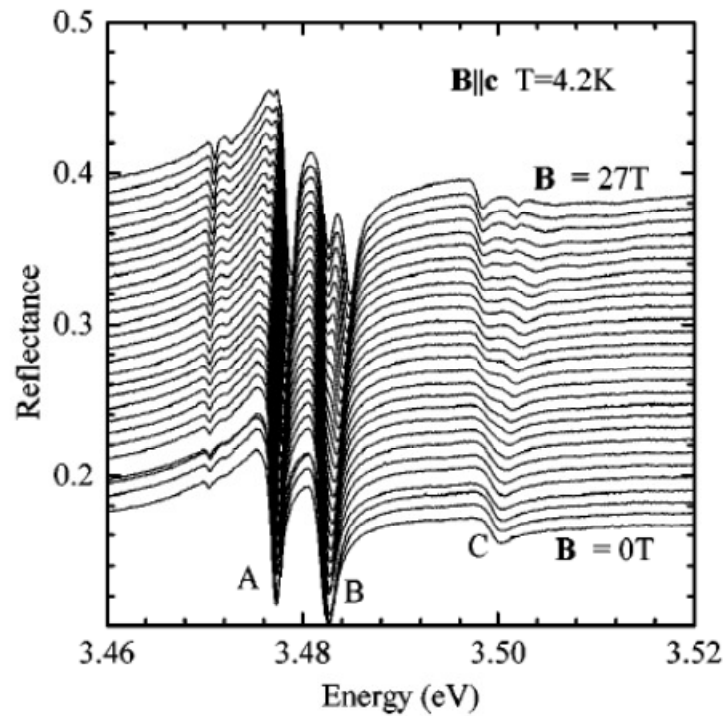
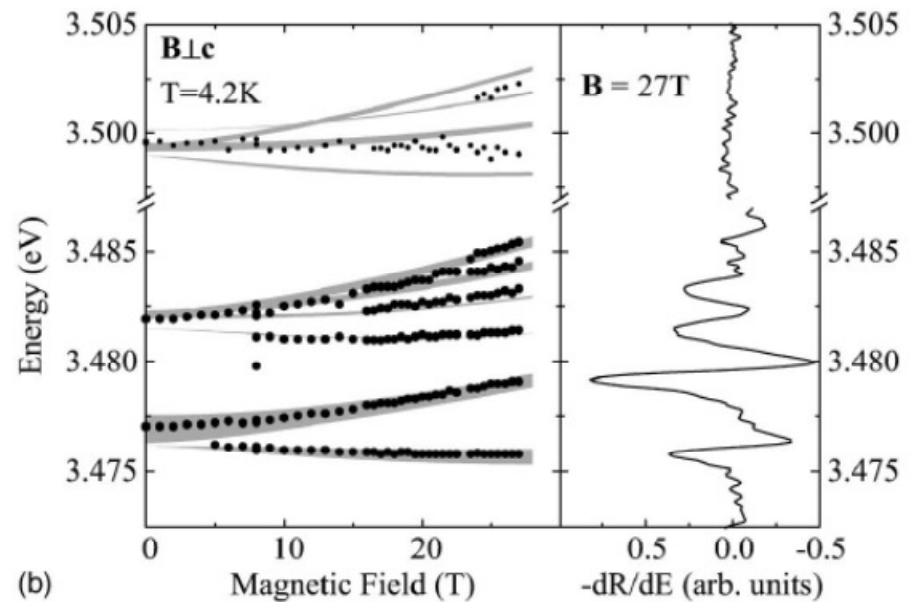
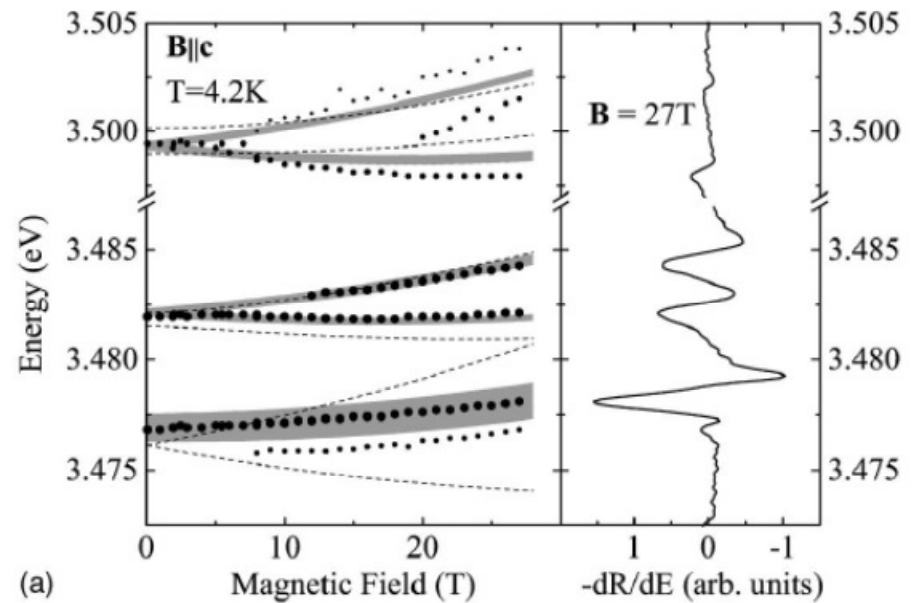


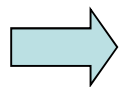
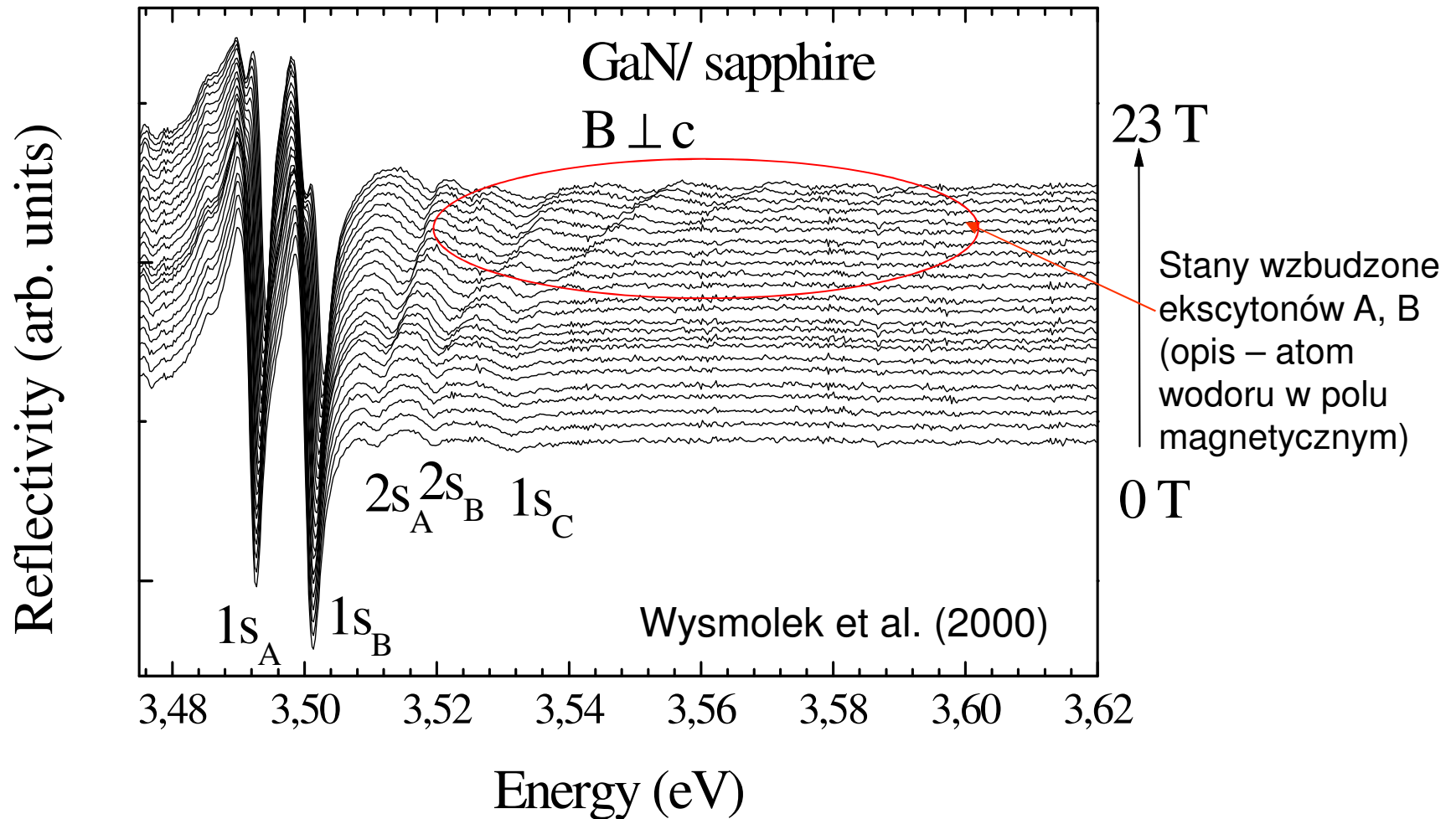
FIG. 1. Magnetorefectance spectra of GaN measured in magnetic fields up to 27 T applied along the c axis of the wurtzite crystal. For clarity, subsequent spectra are shifted vertically.

- symetria stanów ekscytonowych
- parametry pasmowe (wzorzec GaN)



R. Stepniewski et al. PRB **60**, 4438 (1999)

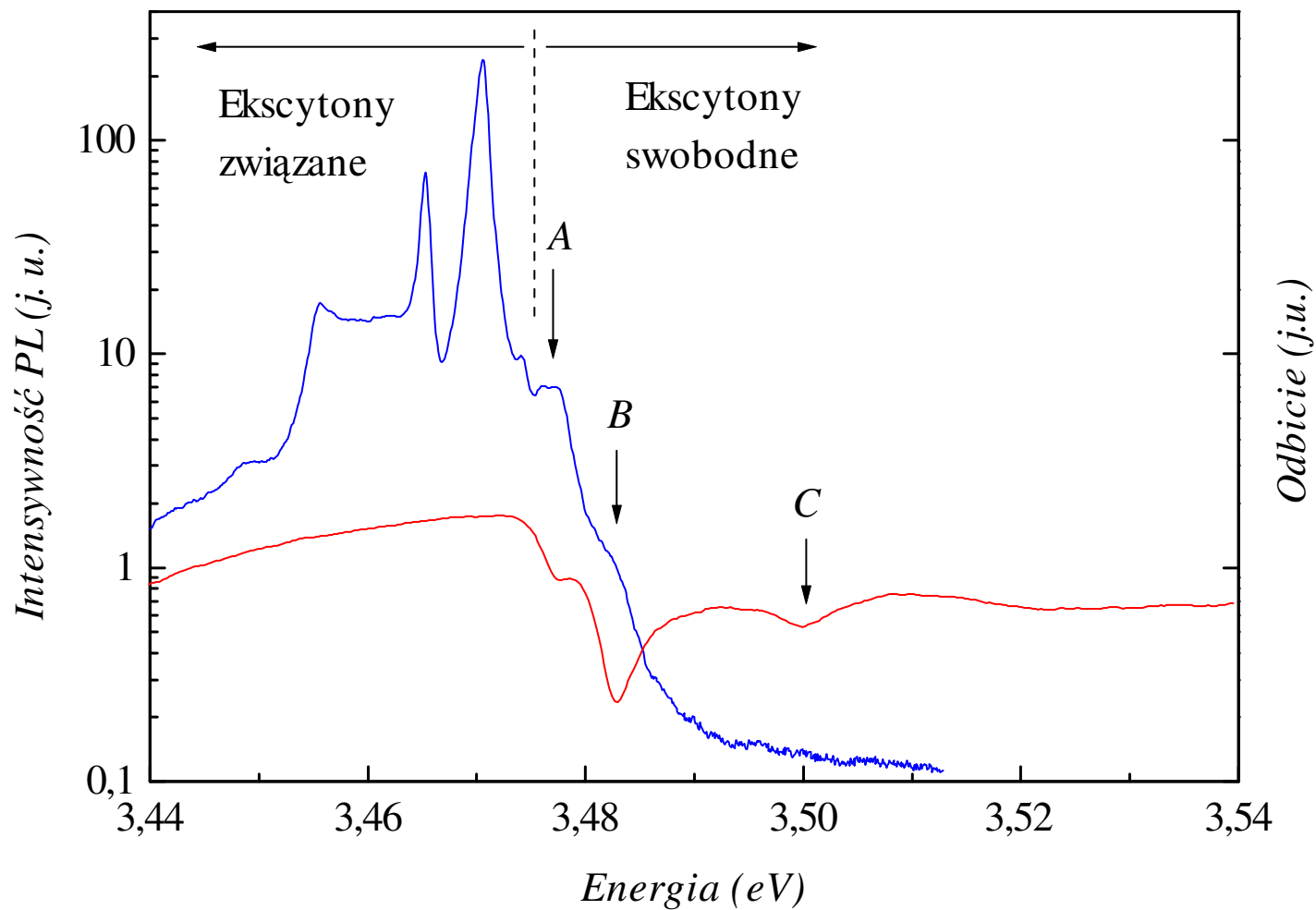
GaN na Al₂O₃ – naprężony, inne wzajemne położenia ekscytonów A, B, C



Parametry naprężonego GaN

	Δ_{cf} (meV)	Δ_{so} (meV)	g_e	κ	Δ_{ex} (meV)
GaN/GaN	10.3±0.1	17.7	1.95	-0.37	-0.84
GaN/ Al ₂ O ₃	30.1±0.1	±0.2	±0.02	±0.01	±0.05

Porównanie luminescencji i odbicia w GaN



Ekscytony swobodne lepiej widać w absorpcji i odbiciu...
Ekscytony związane dominują w luminescencji...

Przejścia ekscytonowe

Obserwacja: wysokiej jakości próbki o niewielkiej koncentracji domieszek i defektów

- **ekscytony swobodne**

- dobrze widoczne w absorpcji, odbiciu, fotoprzewodnictwie
- słabo widoczne w luminescencji (problem z odebraniem pędu przez foton)

- **ekscytony związane**

- słabo widoczne w absorpcji, odbiciu (mała liczba domieszek)
- dobrze widoczne w luminescencji (pęd ekscytonu przejmowany jest przez domieszkę, nie ma problemu z emisją fotonu, w wyniku zderzeń ekscytony tracą energię i wiążą się w domieszkami tworząc kompleksy ekscytonowe)