Краткие сообщения по физике № 9 сентябрь 1971

К ТЕОРИИ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

М. М. Денисов, В. П. Макаров

1. Продольные экситоны в кубических кристаллах в однофотонном поглощении (ОФП), как известно, не проявляются (см., например, /1/). Недавно группа Фрелиха /2/ сообщила о наблюдении продольных экситонов в спектре двухфотонного поглощения (ДФП) в кристалле CuCl *). Для выяснения природы наблюдаемых экситонов в /2/ используется эффект Зеемана.

В настоящей работе ДФП в кубических кристаллах исследуется теоретически, исходя из самых общих соображений симметрии, без привлечения какой-либо модели электронных состояний. Получены поляризационные зависимости ДФП при возбуждении продольных (LE) и поперечных (TE) экситонов. Показано, что природа наблюдаемых в ДФП экситонов может быть установлена по поляризационной зависимости ДФП, без использования каких-либо внешних статических полей (например, магнитного поля, как в /2/). В частности, ДФП в CuCl, наблюдавшееся в первой работе группы Фрелиха /4/, связано как мы увидим ниже, с возбуждением LE.

2. Пусть в кристалле имеется два монохроматических пучка света $\{\omega_i, \vec{q}_i, \vec{e}_i\}$, где ω_i - частота, $\vec{q}_i$ - волновой вектор, $\vec{e}_i$ - вектор поляризации света, $i = 1,2$. Из общей теории двухквантовых переходов сле-

---

*) В обозначении точечных групп (кристаллических классов) и неприводимых представлений мы следуем /3/.

дует, что вероятность одновременного поглощения квантов $\{\omega_1, \vec{q}_1, \vec{e}_1\}$ и $\{\omega_2, \vec{q}_2, \vec{e}_2\}$ в кристалле, находящемся в основном состоянии $|o\rangle$, пропорциональна в дипольном приближении следующему выражению:*)

$$\sum_{\lambda=1}^{s} \left| \langle \lambda \vec{K}_{12} | (\vec{e}_1 \cdot \hat{\vec{\Pi}}) \hat{\Lambda}_2 (\hat{\vec{\Pi}} \cdot \vec{e}_2) + (\vec{e}_2 \hat{\vec{\Pi}}) \hat{\Lambda}_1 (\hat{\vec{\Pi}} \cdot \vec{e}_1) | o \rangle \right|^2. \quad (1)$$

Здесь s – кратность вырождения экситонного уровня в $\vec{K}_{12} = K\vec{n}_{12} \to 0$, $\vec{n}_{12} = \dfrac{\vec{q}_1 + \vec{q}_2}{|\vec{q}_1 + \vec{q}_2|}$, $\hat{\vec{\Pi}} = \sum_{a=1}^{N} \hat{\vec{\pi}}_a$, где $\hat{\vec{\pi}}$ – оператор импульса электрона при учете спин-орбитального взаимодействия, N – полное число электронов в кристалле. Следуя /5/, мы ввели операторы

$$\hat{\Lambda}_i = \sum_{\lambda} \int \frac{|\lambda \vec{K}\rangle \langle \lambda \vec{K}|}{E_o + \hbar\omega_i - E_\lambda(\vec{K})} d\vec{K}, \qquad (2)$$

где $\vec{K}$ – волновой вектор электронов, ограниченный зоной Бриллюэна, E_o – энергия основного состояния кристалла, λ – квантовые числа, вместе с $\vec{K}$ составляющие полный набор квантовых чисел, характеризующих возбужденные (экситонные) состояния кристалла при пренебрежении электрон-фотонным взаимодействием, суммирование по λ распространяется на все экситонные состояния кристалла.

Свяжем систему координат $\{x,y,z\}$ с кубическими осями кристалла. Пусть $\vec{\psi} \equiv \{\psi_x, \psi_y, \psi_z\}$ – три экситонные функции в $\vec{K} = 0$, преобразующиеся по векторному представлению Γ_v. Тогда волновые функции LE(s=1) и TE(s=2) можно представить в виде /6/

$$\psi_{LE} = \vec{n} \cdot \vec{\psi}, \quad \psi_{TE}^{(j)} = \vec{t}_j \cdot \vec{\psi}, \quad \vec{n} = \vec{K}/|\vec{K}|, \quad t_j \vec{n} = 0, \quad \vec{t}_j \vec{t}_{j'} = \delta_{jj'}, \qquad (3)$$

---

*) Зависимость интенсивности ДФП от направлений $\vec{q}_i$ и $\vec{e}_i$ в кубических кристаллах целиком определяется выражением (1).

$$j, j' = 1,2.$$

Используя (1) и (3) с $\vec{n} = \vec{n}_{12}$ и учитывая, что $|0\rangle$ и $\hat{\Lambda}_i$ преобразуются по единичному представлению, получаем поляризационную зависимость интенсивности ДФП при переходах $|0\rangle \to LE$ и $|0\rangle \to TE$. Результаты приведены в таблице. Для сокращения записи введен вектор $\vec{E}_{12} \equiv \{E^x_{12}, E^y_{12}, E^z_{12}\}$ с компонентами $E^x_{12} = e_{1y}e_{2z} + e_{1z}e_{2y}$, $E^y_{12} = e_{1z}e_{2x} + e_{1x}e_{2z}$, $E^z_{12} = e_{1x}e_{2y} + e_{1y}e_{2x}$.

Таблица 1

Класс	$\|0\rangle \to LE$	$\|0\rangle \to TE$	Примечание
O	$\|\vec{n}_{12}\cdot(\vec{e}_1\times\vec{e}_2)\|^2$	$\|\vec{n}_{12}\times(\vec{e}_1\times\vec{e}_2)\|^2$	переходы запрещены при $\omega_1 = \omega_2$, $\|0\rangle \sim \Gamma_1$, $\Gamma_v = \Gamma_4$
T_d	$\|\vec{n}_{12}\cdot\vec{E}_{12}\|^2$	$\|\vec{n}_{12}\times\vec{E}_{12}\|^2$	$\|0\rangle \sim \Gamma_1$, $\Gamma_v = \Gamma_5$
T	$\|\vec{n}_{12}\cdot(\vec{E}_{12} + A_{12}\vec{e}_1\times\vec{e}_2)\|^2$	$\|\vec{n}_{12}\times(\vec{E}_{12} + A_{12}\vec{e}_1\times\vec{e}_2)\|^2$	$A_{12} \equiv A(\omega_1, \omega_2)$, $A_{12}\big\|_{\omega_1=\omega_2} = 0$, $\|0\rangle \sim \Gamma_1$, $\Gamma_v = \Gamma_4$
T_h, O_h			переходы запрещены по четности, $\|0\rangle \sim \Gamma_1^+$, $\Gamma_v = \Gamma_4^-$

3. В качестве примера рассмотрим спектр ДФП в CuCl, наблюдавшийся в /4/. В /4/ обнаружены две экситонные линии, обязанные переходам типа $\Gamma_1 \to \Gamma_5$, один из которых соответствует междузонному переходу $\Gamma_7 \to \Gamma_6$, а другой – $\Gamma_8 \to \Gamma_6$, где Γ_7 – наивысшая, Γ_8 – следующая за ней валентные зоны и Γ_6 – наинизшая зона проводимости.*) При условии $\vec{q}_1, \vec{q}_2 \parallel [001]$, как в

---

*) Вероятность разрешенных правилами отбора двухфотонных переходов $\Gamma_1 \to \Gamma_3$ и $\Gamma_1 \to \Gamma_4$ в CuCl значительно меньше вероятности переходов $\Gamma_1 \to \Gamma_5$ /7/.

/4/, получаем из таблицы, что переход $|0\rangle \to$ TE запрещен, а интенсивность перехода $|0\rangle \to \mathrm{LE} \sim |E^z_{12}|^2$, что при $\vec{e}_1 \parallel [100]$ и $\vec{e}_1 \parallel [\bar{1}10]$, как в /4/, дает соответственно, $\sin^2\alpha$ и $(1 - \sin 2\alpha)/2$, где α – угол между $\vec{e}_2$ и [100]. Такие зависимости от α и наблюдались в /4/. Следовательно, наблюдаемые в /4/ экситонные линии обязаны возбуждению LE. Простые оценки на основе результатов, полученных в /6/, и экспериментальных данных по ОФП в CuCl /8/ показывают, что энергии экситонов, наблюдавшихся в /4/, действительно совпадают с энергиями продольных экситонов.

Поступила в редакцию
23 апреля 1971 г.

Литература

1. R. S. Knox. Theory of Excitons. Sol. St. Phys., Suppl. 5, 1963. Имеется перевод: Р. Нокс. Теория экситонов, изд. Мир, 1966 г.
2. D. Fröhlich, E. Mohler, E. Wiesner. Phys. Rev. Lett., 26, 554 (1971).
3. V. Heine. Group Theory in Quantum Mechanics. Pergamon Press, 1960. Имеется перевод: В. Хейне. Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963 г.
4. D. Fröhlich, B. Staginnus, E. Schönherr. Phys. Rev. Lett., 19, 1032 (1967).
5. M. Inoye and Y. Toyozawa. Phys. Soc. Jap., 20, 363 (1965).
6. М. М. Денисов, В. П. Макаров. Препринт № 14, ФИАН, 1971 г.
7. V. P. Makarov. Phys. Stat. Sol., (b), 44, 475 (1971).
8. S. Nikitine. Progress in Semiconductors, 6, 233 (1962).