

Экситоны в моноклинном дифосфиде цинка. А-экситонная серия и эффект Фано

© А.П. Крохмаль, В.А. Губанов, З.З. Янчук

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
01033 Киев, Украина

E-mail: krokhmal@mail.univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 3 июля 2002 г.)

В моноклинном дифосфиде цинка — $\beta\text{-ZnP}_2$ — исследованы спектры поглощения А-экситонной серии при различных направлениях волнового вектора и состояниях поляризации излучения. Для наблюдаемых переходов определены силы осцилляторов, которые подчиняются характерной для экситонных состояний S-типа зависимости $F_n \propto n^{-3}$. Предполагается, что А-экситонная серия обусловлена частично разрешенными дипольными переходами в nS -состояния ортоэкситона симметрии $\Gamma_2^-(x)$ с $m_s = 0$, которые смешаны в первом приближении спин-орбитальным взаимодействием с nS -состояниями $\Gamma_2^-(z)$ синглетного экситона и отщеплены дальнедействующей (неаналитической) частью обменного взаимодействия. В спектрах поглощения на резонансах А-экситонной серии при наличии составляющей вектора \mathbf{E} излучения (или индукции \mathbf{D}) по кристаллографической оси \mathbf{c} возникают антирезонансы Фано. Они вызваны конфигурационным взаимодействием дискретных экситонных состояний А-серии с континуумом экситон-фононного спектра, обусловленного прямыми переходами в $1S$ -зону синглетного экситона с эмиссией фононов.

Моноклинный дифосфид цинка $\beta\text{-ZnP}_2$ — прямозонный полупроводник низкой симметрии, в котором возбуждается несколько водородоподобных экситонных серий, обусловленных как электрически-дипольными [1–4], так и дипольно-запрещенными переходами [1,3,5]. Однако в отличие от кубического Cu_2O и других широко исследованных прямозонных полупроводников средней симметрии, например CdS , все серии в $\beta\text{-ZnP}_2$ происходят, по всей видимости, от одной и той же пары электронных зон, так как все они сходятся практически к одному пределу: $E_\infty = 1.6026 \pm 0.0002 \text{ eV}$ [3,6]. Существенно, что благодаря низкой симметрии кристаллической решетки класса $2/m(C_{2h})$ орбитальное вырождение экситонных состояний (за исключением вырождения, связанного с обращением времени) полностью снято анизотропным кристаллическим полем, а серии линий экситонного поглощения проявляются при различных направлениях волнового вектора $\mathbf{s} = \mathbf{q}/q$ и состояниях поляризации излучения [6].

При общепринятой установке кристаллографических осей для моноклинной системы, т. е. когда ось $C_2 \parallel \mathbf{b} \parallel Y$, в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ при $\mathbf{s} \perp (100)$ наблюдается известная С-серия синглетного экситона с большой силой осциллятора экситонного перехода, обусловленная электрически-дипольными ($E1$) переходами [1–4]. Когда же вектор излучения \mathbf{s} направлен вдоль дипольного момента $\mathbf{P}_m(\mathbf{c})$ тензора экситонной поляризуемости, возникает смешанная мода синглетного экситона [6]. При поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в спектрах поглощения для всех кристаллографических или кристаллофизических направлений волнового вектора излучения наблюдается дипольно-запрещенная В-серия ортоэкситона [1,5,6]. Дополнительная более высокоэнергетическая А-серия линий поглощения остается слабо изученной. В предыдущей работе [6] нами однозначно установлено, что А-

серия является собственной экситонной серией моноклинного дифосфида цинка, которая наблюдается при нормальном падении излучения на плоскость (110) с поляризацией $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, а не свойственна кристаллам ZnP_2 так называемой ромбической модификации [7]. При $\mathbf{s} \perp (010)$ и $\mathbf{E} \parallel X \parallel \langle 100 \rangle$ поглощение в А-серии достигает максимальной интенсивности [6]. В [8] высказано предположение, что А-серия принадлежит ортоэкситону.

Большой интерес к $\beta\text{-ZnP}_2$ вызывает также явление конденсации в нем биэкситонного газа [9] в электронно-дырочную квантовую жидкость [10]. Поэтому моноклинный дифосфид цинка представляет собой удобный модельный материал для изучения экситонов Ванье–Мотта и связанных с ними явлений в низкосимметричных кристаллах.

В данной работе всесторонне исследуются свойства экситонной А-серии и с их учетом анализируется ее происхождение.

1. Эксперимент

Для исследования экситонного поглощения при различных направлениях волнового вектора излучения были выращены крупные монокристаллы $\beta\text{-ZnP}_2$ [6]. Из монокристаллов с помощью алмазного круга вырезались пластинки, ориентированные параллельно естественным кристаллографическим граням с индексами типа (100), (110), (210) и (102), и пластинки, ориентированные параллельно плоскостям (010) и (001), которых естественные грани кристаллов не содержат. Использованы также пластинки, вырезанные таким образом, чтобы при нормальном падении излучения на плоскость среза вектор \mathbf{s} , лежащий в плоскости XY , составлял определенный угол φ с осью X , или направлением $\langle 100 \rangle$. Разориентировка плоскостей среза относительно кри-

сталлографических плоскостей или направлений не превышала 0.3° . Образцы после механической шлифовки и последующей полировки алмазной пастой АСМ-1/0 подвергались мягкому химическому травлению в слабом растворе брома в метаноле. Спектры поглощения определялись из спектров пропускания, измеренных с помощью автоматизированного и модернизированного спектрометра ДФС-12 с дифракционными решетками 1200 grooves/mm, „работающими“ в первом порядке спектра. Остальные экспериментальные процедуры и параметры описаны в [6,11].

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 показан спектр поглощения β -ZnP₂ при нормальном падении излучения с поляризацией $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}] \parallel X$ на плоскость (010), т.е. в геометрии $s \perp (010)$, или $s \parallel \mathbf{b} \parallel C_2$. В спектре наблюдаются две экситонные серии: известная *B*-серия и более высокоэнергетическая *A*-серия. Коэффициент поглощения в максимуме линии $A_{n=1}$ при толщине пластинки $d = 0.060$ mm достигает значения $\alpha = 780 \text{ cm}^{-1}$, причем линия имеет асимметричную форму контура с коротковолновым хвостом. Ширина ее на полувысоте $H = 0.62 \text{ meV}$, а параметр асимметрии [12] $\delta = (H^+ / 2 - H^- / 2) / H = 0.08$. В таблице приведены энергии линий *A*-спектра, энергии, рассчитанные в водородоподобном приближении, и их разность. Чтобы свести к минимуму искажение водородоподобной закономерности „поправками на центральную ячейку“, т.е. изменением потенциальной энергии электрона за счет некулоновской части потенциала взаимодействия с дыркой вблизи $\mathbf{r} = 0$, а также изменением энергии экситона за счет анизотропной части в гамильтониане [13,14], при расчетах, как и в [5,6], использованы энергии фотонов для линий с $n = 3$ и 4. Энергии линий *A*-серии также подчиняются водородоподобной закономерности, но с отклонением, заметным для линии с $n = 1$ и незначительным для линии с $n = 2$. Отклонение этих линий в сторону больших энергий указывает либо на существование отталкивающей части некулоновского потенциала взаимодействия электрона и дырки вблизи $\mathbf{r} = 0$ [15] и на вклад несферической части гамильтониана [13,14], либо на то, что оно обусловлено в основном другим взаимодействием, например обменным. Следует отметить, что при

Энергии линий поглощения *A*-серии в геометрии $s \perp (010)$ для $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}] \parallel X$, энергии, рассчитанные в водородоподобном приближении, и их расхождение

№ п/п	$E_{\text{exp}}, \text{eV}$	E_{H}, eV	$\Delta E = E_{\text{exp}} - E_{\text{H}}, \text{eV}$
1	1.57553	1.56703	0.00850
2	1.59410	1.59357	0.00053
3	1.59848	1.59848	0
4	1.60020	1.60020	0
5	1.60097	1.60099	-0.00002

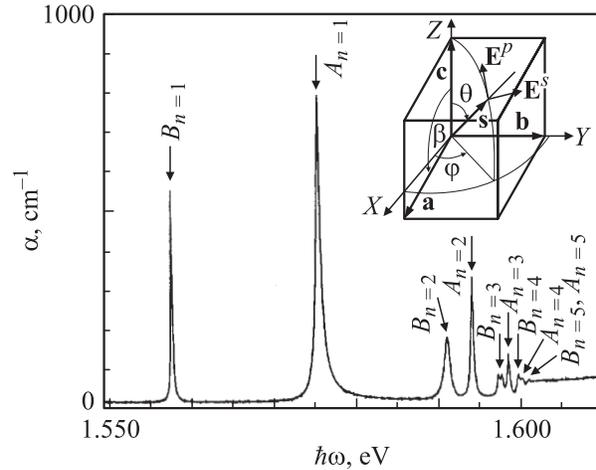


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла β -ZnP₂ при $s \perp (010)$ и поляризации $\mathbf{E} \parallel X \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$. $T = 1.7 \text{ K}$, толщина образца $d = 0.060 \text{ mm}$. На вставке в сферической системе координат показан общий случай направления волнового вектора s , а также параллельной \mathbf{E}^p и перпендикулярной \mathbf{E}^s поляризации излучения по отношению к базисным векторам моноклинной решетки \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} . $\beta = 102.3^\circ$ — моноклинный угол.

$s \perp (010)$ *A*-спектр немного сдвинут в высокоэнергетическую сторону по сравнению со спектром в геометрии $s \perp (110)$. При этом величина спектрального смещения для линии $A_{n=1}$ составляет $\Delta E = 0.0002 \text{ eV}$, а ее отклонение от водородоподобной закономерности возрастает на 0.25 meV по сравнению с аналогичным при $s \perp (110)$ [6]. Экситонная постоянная Ридберга для *A*-серии в данной геометрии составляет $Ry^A = 35.4 \text{ meV}$, что заметно меньше значения $Ry^C = 42.4 \text{ meV}$ для синглетного экситона [6,8]. Однако энергия схождения *A*-серии $E_\infty = 1.60240 \text{ eV}$ очень близка к ширине запрещенной зоны $E_g = 1.60263 \text{ eV}$ [6,8].

Существенно, что в „традиционной“ геометрии $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, т.е. когда излучение падает нормально на плоскость \mathbf{bc} , в спектрах поглощения образцов толщиной $d \gtrsim 0.5 \text{ mm}$ нам впервые удалось наблюдать очень слабую линию с $\alpha \sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$ при 1.57507 eV . Она расположена на небольшой ступеньке сплошного поглощения с порогом при 1.5728 eV (рис. 2). Если образец с плоскостью (100) повернуть вокруг оси \mathbf{c} на некоторый угол i так, чтобы преломленный пучок отклонялся от первоначального направления $s \parallel \langle 100 \rangle \parallel X$, образуя некоторый угол φ с осью X , то интенсивность обнаруженной линии 1.57507 eV заметно увеличивается. С ее ростом появляются также слабые линии при энергиях фотонов, соответствующих линиям с $n \geq 2$ *A*-спектра. Поэтому слабая линия 1.57507 eV , наблюдаемая при $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, является линией с $n = 1$ *A*-спектра. Следовательно, когда волновой вектор излучения \mathbf{q} (а равным образом и вектор \mathbf{k} экситона) направлен вдоль кристаллографического направления $s \parallel \langle 100 \rangle \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}] \parallel X$, при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ *A*-спектр

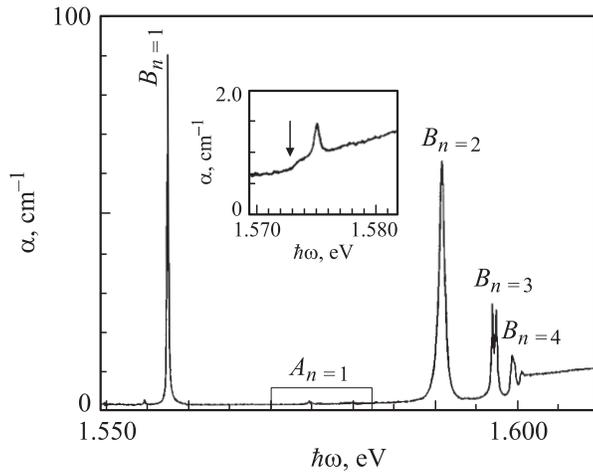


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла β -ZnP₂ при $s \perp (100)$ и поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. $T = 1.7$ К, $d = 0.445$ мм. На увеличенном фрагменте спектра стрелкой показано начало экситон-фононной ступеньки.

„запрещен“. Когда же $s \parallel \langle 010 \rangle \parallel \mathbf{b} \parallel C_2$, а поляризация $\mathbf{E} \parallel X$, А-спектр „разрешен“, так как поглощение в А-серии для этой геометрии наибольшее. Если s составляет некоторый угол φ с осью X в плоскости XY , поглощение в А-серии имеет промежуточное значение. Следует отметить, что при изменении направления s от $s \parallel \langle 100 \rangle \parallel X$ ($\varphi = 0$) до $s \parallel \langle 010 \rangle \parallel Y$ ($\varphi = \pi/2$) А-серия сдвигается в высокоэнергетическую сторону на ≈ 0.45 meV. При этом увеличивается полуширина линии с $n = 1$ от $H = 0.47$ до 0.62 meV, а параметр асимметрии возрастает от практически нулевого до $\delta = 0.08$. Изменения H и δ указывают на анизотропию экситон-фононного взаимодействия в β -ZnP₂, а малый параметр асимметрии — на слабую величину этого взаимодействия.

Количественные измерения интегрального коэффициента поглощения A (в $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}$) для различных направлений s в плоскости XY показали, что интегральное поглощение (ИП) для линий в А-серии подчиняется зависимости $A_n \propto n^{-3}$, характерной для экситонных огибающих функций S-типа [16]. Причем, когда s составляет небольшой угол φ с осью X (например, $\varphi = 10^\circ$), при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ отношение ИП для первых двух линий в А-серии $A_{n=1}/A_{n=2} = 8.2 \pm 0.2$, т. е. точно подчиняется зависимости $A_n \propto n^{-3}$. С увеличением угла φ указанное отношение уменьшается и составляет $A_{n=1}/A_{n=2} = 6.54$ для $\varphi = 49.9^\circ$ ($s \perp (110)$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и $A_{n=1}/A_{n=2} = 5.75$ для $\varphi = 90^\circ$ ($s \perp (010)$, $\mathbf{E} \parallel X$). Уменьшение отношения указывает на то, что с ростом коэффициента поглощения, т. е. когда переход становится более разрешенным, сила осциллятора оказывается непропорциональной площади под кривой. Это явление хорошо известно для экситонного поглощения при низких температурах. Оно обусловлено поляритонными эффектами и пространственной дисперсией [5,17–20]. Причем при низких

температурах нарушение классического соотношения между площадью под кривой и силой осциллятора [21] проявляется особенно сильно на $n = 1$ -экситонных резонансах, тогда как на $n = 2$ -резонансах оно проявляется весьма слабо [5,18–20].

Мы провели температурные исследования ИП в линиях А-спектра для двух образцов: с углами $\varphi = 10$ и 90° . Как и следовало ожидать, оказалось, что при малом угле φ ИП для линии $A_{n=1}$ практически не изменяется с ростом температуры (рис. 3, а), а при $\varphi = \pi/2$ возрастает в ≈ 1.4 раза, достигая для пластинки толщиной $d = 0.060$ мм насыщения при критической температуре $T_c = 55$ К (рис. 3, б). Вместе с тем для $B_{n=1}$ -линии ИП возрастает на порядок с насыщением при более высокой T_c , как и в случае $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ [5]. Данный факт указывает на то, что на $A_{n=1}$ -экситонном резонансе доминирует не экситон-фононный механизм рассеяния механической энергии светоекситонов, а другой. Это может быть, например, быстрая конверсия вышележащего А-ортоэкситона в основное состояние синглетного экситона из-за спин-решеточной релаксации или поляритон-поляритонное рассеяние. „Нарушенное“ при низкой температуре отношение ИП в первых двух линиях А-серии для $s \perp (010)$ при $\mathbf{E} \parallel X$ восстанавливается ($A_{n=1}/A_{n=2} = 8.05$) при $T_c = 55$ К, что соответствует теоретически предсказанному для экситонов S-типа. При критической температуре T_c , выше которой поляритонными эффектами и пространственной дисперсией можно пренебречь, мы определили согласно [21] силы осцилляторов для A_n -экситонных переходов. Сила осциллятора на молекулу (элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц) для переходов в А-серии при направлении $s \parallel \langle 010 \rangle \parallel \mathbf{b}$ и поляризации $\mathbf{E} \parallel X$ составляет: $F_{n=1}^{(010)} = (2.02 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$, $F_{n=2}^{(010)} = 2.52 \cdot 10^{-7}$, $F_{n=3}^{(010)} = 8.1 \cdot 10^{-8}$. При расчетах силы осциллятора для показателя преломления на длине волны экситонного

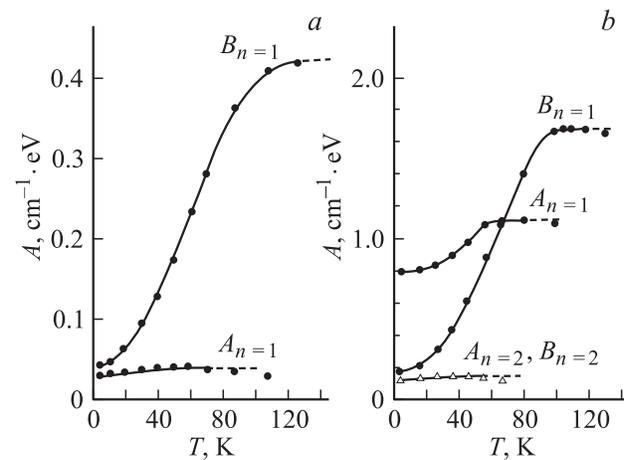


Рис. 3. Температурная зависимость интегрального поглощения в линиях $A_{n=1}$ и $B_{n=1}$, а также $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$ для двух геометрий. а — $\varphi = 10^\circ$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ($d = 0.372$ мм); б — $\varphi = 90^\circ$, $\mathbf{E} \parallel X$ ($d = 0.060$ мм).

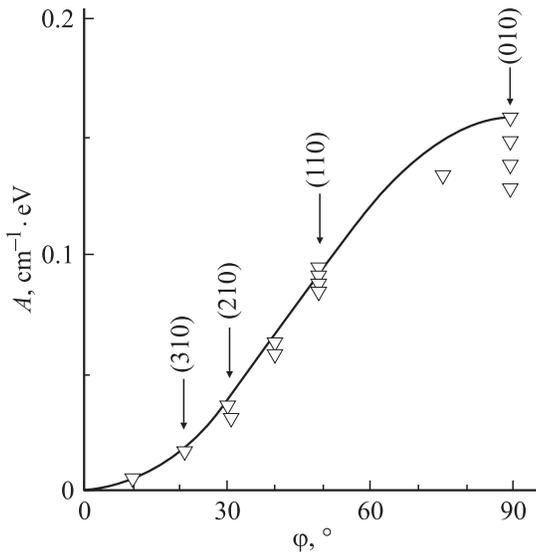


Рис. 4. Угловая зависимость интегрального поглощения в линии $A_{n=2}$ при нормальном падении излучения на плоскость образца. Точки — эксперимент, сплошная кривая — теоретическая зависимость $A(\varphi) = A_{n=1}^{(100)} \sin^2 \varphi$. Разброс экспериментальных точек соответствует измерениям на различных образцах. Стрелками указаны углы φ для различных кристаллографических плоскостей.

перехода, который в направлении $\mathbf{s} \parallel \langle 010 \rangle$ при поляризации $\mathbf{E} \parallel X$ определяется как $\sqrt{\varepsilon_{xx}}$, использовано значение $\varepsilon_a = 9.1$ [22]. В „запрещенном“ направлении $\mathbf{s} \parallel \langle 100 \rangle \parallel X$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ сила осциллятора $A_{n=1}^{(100)}$ -перехода оказывается равной $F_{n=1}^{(100)} = (6.5 \pm 1.2) \cdot 10^{-10}$. Верхний индекс указывает соответствующее кристаллографическое направление единичного волнового вектора \mathbf{s} для падающего излучения, или вектора \mathbf{k} экситона. Оказывается, что для A -серии полученная сила осциллятора для переходов в состояние с $n = 1$ более чем на три порядка величины меньше, чем для переходов в состояние с $n = 1$ синглетного электрически-дипольного C -экситона ($F_{n=1}^{(100)} = 6.0 \cdot 10^{-3}$) [5,6]. Мы экспериментально установили, что в A -серии для экситонного состояния с $n = 2$, на резонансе которого поляритонные эффекты проявляются слабо (рис. 3, *b*), зависимость ИП от угла φ при изменении направления распространения излучения в плоскости XY с $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ оказалась близкой к $A_{n=2}(\varphi) = A_{n=1}^{(010)} \sin^2 \varphi$ (рис. 4). Необходимо обратить внимание на то, что в данной работе мы, по-видимому, впервые непосредственно экспериментально прослеживаем возрастание поляритонного эффекта, или величины экситон-фотонной связи, с ростом силы осциллятора экситонного перехода.

На рис. 5 показан спектр поглощения в геометрии $\mathbf{s} \perp (102)$ для поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$, которые в сферической системе координат (см. вставку на рис. 1) соответствуют „ s “- и „ p “-поляризациям вектора \mathbf{E} . Для данной геометрии меридиональный угол $\varphi = 0$, ази-

мутальный угол $\theta = 33.2^\circ$. В поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ кроме B -серии четко проявляется слабая A -серия, которая сдвинута в сторону низких энергий на 0.0015 eV относительно весьма слабой $A_{n=1}$ -линии, наблюдаемой в „запрещенной“ геометрии $\mathbf{s} \perp (100)$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ($\varphi = 0$, $\theta = 90^\circ$). Сила осциллятора для $A_{n=1}^{(102)}$ -перехода в этой геометрии составляет $F_{n=1}^{(102)} = (7.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$, что на порядок больше, чем для $A_{n=1}^{(100)}$.

В поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$ („ p “-поляризация) на месте $A_{n=1}$ -линии, как видно из рис. 5, наблюдается четкий антирезонанс Фано [23]. Причем конфигурационное взаимодействие дискретных A -экситонных состояний должно возникать с более широким континуумом той же природы, расположенным в этой же области энергий. Как указывалось выше, линия $A_{n=1}^{(100)}$ всегда наблюдается на фоне слабой ступеньки сплошного поглощения с порогом при 1.5728 eV . Если предположить, что эта ступенька обусловлена непрямыми переходами в $1S$ -зону дипольно-запрещенного ортоэкситона с излучением фононов, то указанное явление будет аналогичным наблюдаемому в кубическом CuO_2 [24,25]. В таком случае энергетическое расстояние между началом указанной ступеньки и линией $B_{n=1}$ ортоэкситона (1.55775 eV) дает энергию фонона, участвующего в непрямом экситонном переходе: $\hbar\Omega = 15.05 \text{ meV}$. Это значение согласуется с энергией фонона 14.76 meV , полученной из анализа КРС-спектров в [26]. Очевидно, что запрещенные в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ переходы в $1S$ -зону синглетного экситона при $\mathbf{k} = 0$ становятся разрешенными с участием фононов с ненулевым волновым вектором. Но соответствующее поглощение должно быть слабым из-за малой величины экситон-фононного взаимодействия. В поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ при переходах в $1S$ -экситонную зону синглетного экситона, вероятно, также осуществляются не прямые переходы с излучением фононов, но их трудно экспериментально

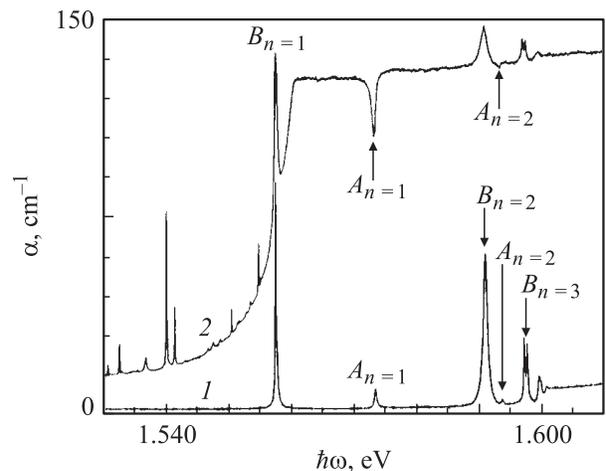


Рис. 5. Спектр поглощения кристалла $\beta\text{-ZnP}_2$ при $\mathbf{s} \perp (102)$. 1 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, 2 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$. $T = 1.7 \text{ K}$, $d = 0.482 \text{ mm}$. Стрелками показаны антирезонансы Фано для ортоэкситона в состояниях $A_{n=1}$ и $A_{n=2}$.

наблюдать из-за большой силы осциллятора прямого экситонного перехода и слабой экситон-фононной связи. Следовательно, можно полагать, что интерференционное взаимодействие светоэкситонов на дискретных nS -резонансах А-серии осуществляется с континуумом экситон-фононного спектра $C_{n=1}$ -экситонной зоны, так как эти антирезонансы наблюдаются в поляризации, при которой есть составляющая вектора \mathbf{E} (или индукции \mathbf{D}) по оси \mathbf{c} . Антирезонансы А-серии наблюдаются также для $\mathbf{s} \perp (010)$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, но их трудно регистрировать на фоне мощного поглощения С-серии. Форма кривой поглощения при конфигурационном взаимодействии дискретного состояния с континуумом зависит от параметра асимметрии q [23], который определяется отношением величины матричного элемента перехода в провзаимодействовавшее с континуумом дискретное состояние к матричному элементу перехода в невозмущенный континуум ширины дискретного уровня. Когда $q \gg 1$, имеет место аддитивное сложение коэффициентов поглощения; если $q = 1$, линия поглощения, модифицированного взаимодействием, имеет симметричный дисперсионный контур, а при $q \rightarrow 0$ наступает полный антирезонанс. Мы оценили силу осциллятора для переходов в $A_{n=1}$ -экситонное состояние, модифицированное за счет взаимодействия с континуумом: $F_{n=1}^{(102)} = 3.7 \cdot 10^{-8}$. Сила осциллятора для непрямых экситон-фононных переходов примерно на четыре порядка величины меньше, чем для прямых переходов. Следовательно, приближенная оценка дает величину $q \sim 0.29$. Параметр асимметрии, полученный из анализа формы контура антирезонанса по [27], составляет величину $q = 0.18$ и согласуется с приведенной выше оценкой. Следует отметить, что интерференционное взаимодействие существенно зависит от толщины образца и фаза дисперсионного контура антирезонанса может изменяться на π .

На рис. 6 (кривая 1) показан фрагмент спектра поглощения β -ZnP₂ при $\mathbf{s} \perp (001)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Для данной геометрии по-прежнему $\varphi = 0$, а азимутальный угол уменьшается по сравнению со случаем $\mathbf{s} \perp (102)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и составляет $\theta = 12.3^\circ$. Ранее мы показали, что в геометрии $\mathbf{s} \parallel (001)$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в поглощении кристаллов β -ZnP₂ наблюдаются две серии линий [6]. Первая из них — известная В-серия, интенсивность линий которой для $n \geq 2$ примерно такая же, как и в случае $\mathbf{s} \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Вторая серия гораздо меньшей интенсивности с головной линией $n' = 1$ при 1.5690 eV. Энергетическое положение линии $n' = 1$ заметно (\sim на 6.1 meV) ниже положения $A_{n=1}$ -линии, наблюдаемой при $\mathbf{s} \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, и на 4.7 meV ниже $A_{n=1}$ -линии, наблюдаемой при $\mathbf{s} \perp (102)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Линия $n' = 1$ имеет сравнительно большую полуширину ($H \cong 2$ meV) и асимметричную форму контура с высокоэнергетическим хвостом. Интересной особенностью этой серии, как указывалось в [6], является ее значительное и нелинейное смещение (особенно головной

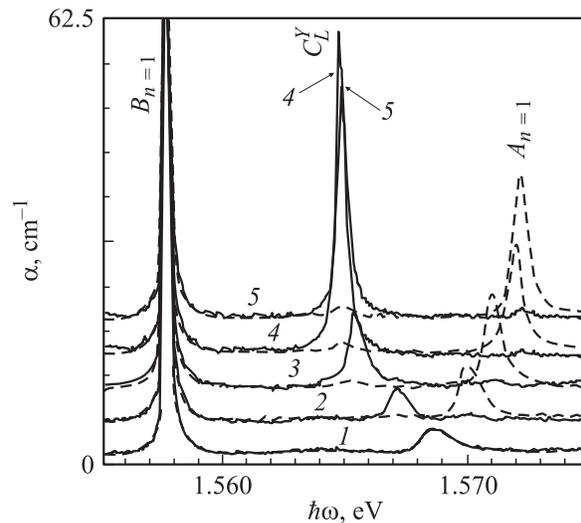


Рис. 6. Поведение линий поглощения $B_{n=1}$ и $A_{n=1}$ при падении излучения с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ под различными углами i на образец с плоскостью (001). Угол падения $i, ^\circ$: 1 — 0 (или $\mathbf{s} \perp (001)$), 2 — 10, 3 — 20, 4 — 32, 5 — 36. Штриховые кривые соответствуют углам падения $-i$. $T = 1.7$ K, $d = 0.386$ mm.

линии с $n' = 1$) при вертикальных поворотах образца с плоскостью (001), или \mathbf{ab} , вокруг оси \mathbf{b} (C_2) на некоторый угол i относительно падающего излучения. При повороте образца, когда направление преломленного пучка приближается к направлению оси \mathbf{c} , т.е. начальный угол $\theta_0 = 12.3^\circ$ между \mathbf{s} и \mathbf{c} уменьшается, линия с $n' = 1$ (и вся серия) смещается в низкоэнергетическую сторону, при этом интенсивность данной серии возрастает. С увеличением угла падения до $i \approx 32^\circ$ линия $n' = 1$ сдвигается к 1.5649 eV — энергии смешанной моды $C_L^y = 1.56491$ eV [6] на частоте продольного экситона в направлении Y . При этом полуширина линии $n' = 1$ уменьшается до 0.4 meV. При повороте плоскости (001) в противоположную сторону, т.е. когда угол θ между преломленным лучом \mathbf{s} и осью \mathbf{c} увеличивается ($\theta > \theta_0$), линия $n' = 1$ (и вся серия) смещается в высокоэнергетическую сторону к положению $A_{n=1}$ -линии, но при этом ее интенсивность возрастает заметно слабее. Для этой серии $Ry' = 37.65$ meV, а $E_\infty = 1.60230$ eV, что близко к параметрам, полученным выше для А-серии. Это свидетельствует о том, что дополнительная более высокоэнергетическая серия линий поглощения, наблюдаемая при $\mathbf{s} \perp (001)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, является также А-серией. Существенной особенностью при смещении линии $n' = 1$ в ту или иную сторону спектра является наличие под возрастающей линией слабой остаточной линии, которая наблюдается при противоположном повороте кристалла, т.е. при изменении угла падения i на $-i$. Следует отметить, что интенсивность и положение линий В-спектра при поворотах образца практически не изменяются.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Из теоретико-группового анализа [6] следует, что в кристалле низкой симметрии с простыми электронными зонами — β -ZnP₂ — четырехкратно вырожденные nS -состояния экситона состоят из четырех простых термов отрицательной четности: $D_{\text{ex}} \leftrightarrow 2\Gamma_1^- + 2\Gamma_2^-$. Вырождение экситонного состояния частично снято обменным электронно-дырочным взаимодействием или, точнее, обменным взаимодействием электронов в зоне проводимости с электронами валентной зоны. Короткодействующая (аналитическая) часть обменного взаимодействия приводит к образованию синглетного и триплетных экситонных состояний, или пара- и ортоэкситонов, с разными энергиями. Синглетный экситон, как экспериментально показано в [6], имеет симметрию $\Gamma_2^-(z)$ с волновыми функциями, преобразующимися по координате Z . Три остальных состояния симметрии $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ принадлежат ортоэкситону и в отсутствие внешнего магнитного поля должны оставаться случайно вырожденными. Оптические переходы в триплетные экситонные состояния запрещены в электрически-дипольном приближении, так как требуют переворота спина связанного электрона, а оператор электрического дипольного перехода не действует на оператор спина. Однако такие переходы могут наблюдаться за счет смешивания спин-орбитальным взаимодействием триплетных и синглетных экситонных состояний одинаковой симметрии или при смешивании верхних валентных зон [28]. Одно из указанных состояний триплетного экситона с $m_s = 0$ симметрии $\Gamma_2^-(x)$ с волновыми функциями, преобразующимися, вероятнее всего, по координате X , будет в первом приближении смешано спин-орбитальным взаимодействием с синглетным экситоном $\Gamma_2^-(z)$. Более того, из-за смешивания спин-орбитальным взаимодействием ортосостояния $\Gamma_2^-(x)$ с синглетным экситоном оно в анизотропном кристалле может быть отщеплено дальнедействующей (или неаналитической) частью обменного взаимодействия и будет носить характер продольного ортоэкситона [21,29], который в свою очередь может смешиваться в определенном направлении с продольным параэкситоном такой же симметрии — $\Gamma_2^-(z)$ [6]. Известно, что энергия экситонного состояния, обусловленного дальнедействующим обменным взаимодействием, зависит от направления волнового вектора [29]. Это хорошо согласуется с наблюдаемой зависимостью $E(\mathbf{k})$ для A -серии, особенно для геометрии $\mathbf{s} \perp (001)$ (когда \mathbf{s} лежит в плоскости **ac**) при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и поворотах кристалла вокруг оси $\mathbf{b} \parallel Y \parallel \langle 010 \rangle$, а также при распространении излучения в геометрии $\mathbf{s} \parallel \mathbf{c}$ с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ при повороте плоскости образца XU вокруг направления $[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$, или X (см. поведение линии поглощения C_L^Y с энергией 1.56491 eV на рис. 5 в [6]). В таком случае отщепленные короткодействующим обменом остальные два несмешанных и вырожденных из-за инверсии времени состояния ортоэкситона симметрии

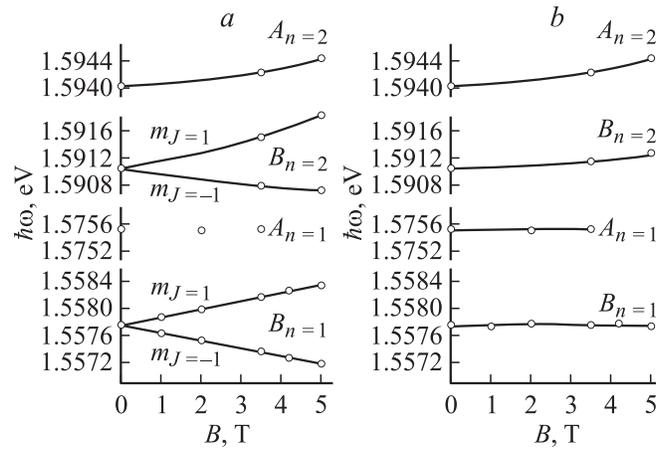


Рис. 7. Полевая зависимость эффекта Зеемана на линиях поглощения $A_{n=1}$, $A_{n=2}$ и $B_{n=1}$, $B_{n=2}$ в кристаллах β -ZnP₂ при $\mathbf{s} \perp (010)$ и $\mathbf{E} \parallel X$. $T = 1.7$ К. *a* — геометрия Фойгта ($\mathbf{B} \perp \mathbf{s}$), *b* — геометрия Фарадея ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{s}$).

$2\Gamma_1^-(y)$ с $m_s = \pm 1$, от которых возникает B -серия, остаются чисто „триплетными“. Их энергия не должна зависеть от направления волнового вектора [29], что и имеет место для B -серии [6]. Внешнее поперечное магнитное поле снимает вырождение, и линии B -серии расщепляются на две компоненты [13,30].

Для подтверждения высказанной гипотезы мы провели измерения экситонного поглощения в кристаллах β -ZnP₂ при $\mathbf{s} \perp (010)$, или $\mathbf{s} \parallel \mathbf{b} \parallel C_2$, и поляризации $\mathbf{E} \parallel X$ в магнитных полях с индукцией до 5 Т для двух геометрий: поперечного поля (конфигурация Фойгта) — $\mathbf{s} \perp \mathbf{B} \parallel X$ — и продольного поля (конфигурация Фарадея) — $\mathbf{s} \parallel \mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ (рис. 7). Как и следовало ожидать, линии A -серии не расщепляются ни в поперечном, ни в продольном магнитном поле, а для $n \geq 2$ испытывают лишь диамагнитный сдвиг, что характерно для S -состояний. Состояния с $n = 1$ из-за малого боровского радиуса в указанных полях не испытывают диамагнитного сдвига. Наоборот, линии B -серии в поперечном магнитном поле расщепляются на две компоненты, тогда как в продольном поле они не расщепляются, как и в случае геометрии продольного поля в [13,30] при $\mathbf{s} \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Следует отметить, что из-за дополнительного смешивания магнитным полем nS -ортосостояний с $m_s = 0$ с nS -состояниями параэкситона поглощение в линиях A -серии с ростом поля сильно возрастает.

Вероятность переходов в смешанные триплетные состояния зависит от степени „перепутывания“ соответствующих волновых функций. Однако из-за предполагаемого небольшого спин-орбитального взаимодействия в β -ZnP₂ [6] смешивание указанных состояний будет слабым. Найденная экспериментально степень подмешивания волновых функций ортоэкситона с $m_s = 0$, отщепленного дальнедействием, к волновым функциям продольного экситона (точнее, смешанной моды в направ-

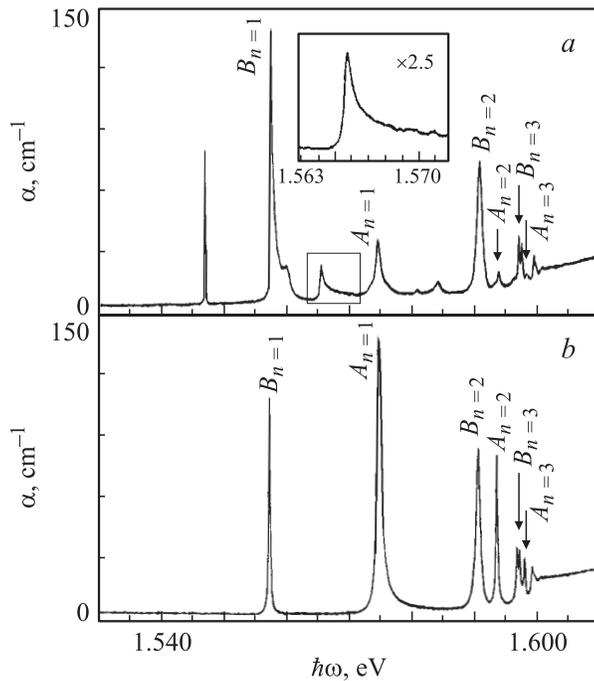


Рис. 8. Спектры поглощения кристаллов β -ZnP₂ в геометрии $s \perp (210)$ при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. $T = 1.7$ К. *a* — „примесный“ образец, $d = 0.351$ мм; *b* — качественный образец, $d = 0.416$ мм.

лении \mathbf{c} [6]) по отношению интегрального поглощения линии $A_{n=1}$ к поглощению линии смешанной моды $C_{n=1}^Y$ при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и в случае $s \parallel \mathbf{c}$ (рис. 6) составляет величину $\approx 3.8 \cdot 10^{-3}$. Когда же $s \perp \mathbf{c}$, а $\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$, степень подмешивания волновых функций синглетного экситона к волновым функциям ортоэкситона с $m_s = 0$ составляет величину $f_{n=1}^A / f_{n=1}^C \approx 3.33 \cdot 10^{-4}$.

Попытка приписать А-серии nS -состояниям электрически-дипольного синглетного экситона с дипольным моментом экситонной поляризации $\mathbf{P}_m(\mathbf{s})$, направленным по оси X (или \mathbf{a}), возбужденного, однако, с небольшой силой осциллятора из нижней валентной зоны, сталкивается с существенными трудностями. Во-первых, при распространении излучения с $s \parallel \mathbf{c} \parallel Z$ и поляризацией $\mathbf{E} \parallel X$ [6] поглощение обсуждаемой серии не такое сильное, как в геометрии $s \parallel \mathbf{b} \parallel Y$ с той же поляризацией $\mathbf{E} \parallel X$. Во-вторых, существует сильная анизотропия поглощения в А-серии, особенно когда вектор \mathbf{s} остается перпендикулярным оси \mathbf{c} . Тем не менее в пользу происхождения А-серии из нижней валентной зоны, возможно отщепленной кристаллическим полем на $\Delta_{cf} \approx 15$ meV, мог бы свидетельствовать весьма малый температурный рост ИП $A_{n=1}$ -линии, а также наблюдаемый для этой серии эффект Фано. Однако мы не обнаружили заметного различия в скорости смещения А- и В-серий при температурной деформации решетки от 1.7 до 170 К, а также для А-, В- и С-серий при одноосной деформации сжатия кристалла вдоль кристаллографических осей \mathbf{b} или \mathbf{c} вплоть до 360 МПа [5,31]. Данные по одноосной деформации кристаллов и схождение всех

трех экситонных серий практически к одному пределу $E_\infty = 1.6026 \pm 0.0002$ eV с ростом главного квантового числа n указывают на то, что А-, В- и С-серии в β -ZnP₂ происходят от одной и той же пары электронных зон. Это согласуется с выводами [6,30] о том, что в β -ZnP₂ расщепление p -валентной зоны анизотропным кристаллическим полем значительно превышает спин-орбитальное расщепление и нижние валентные подзоны расположены глубоко.

Предложенная выше концепция подтверждается исследованиями экситонных спектров в кристаллах β -ZnP₂ с большим содержанием собственных дефектов (вероятно, $\sim 10^{19}$ см⁻³), когда уже становится ощутимым нарушение дальнего порядка. В таких кристаллах А-спектр оказывается сильно подавленным,¹ а сами линии деформированы, в то время как В-спектр (за исключением $B_{n=1}$ -линии [5,6]) практически не испытывает искажений (рис. 8, *a*). Для сравнения на рис. 8, *b* показан спектр качественного образца в этой же геометрии $s \perp (210)$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, толщина которого сравнима с толщиной „примесного“ образца. Существенной особенностью в примесных кристаллах является наличие слабой линии поглощения при 1.56026(4) eV, часто наблюдаемой в виде плеча на высокоэнергетическом крыле В-линии при $s \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Можно предположить, что нарушение трансляционной симметрии решетки приводит к нарушению правил отбора при $\mathbf{k} = 0$ и в запрещенной поляризации ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) для синглетного электрически-дипольного экситона проявляется слабая линия с $n = 1$ С-серии. Тогда ее энергия в максимуме 1.56026(4) eV равняется энергии поперечного экситона E_T , так как в этом случае эффекты пространственной дисперсии не играют роли [32]. Это значение энергии совпадает с оценками E_T , полученными нами в водородоподобном приближении из анализа смешанной моды в [6], а также авторами [2] из анализа дисперсионного контура спектра экситонного отражения. Совпадение энергии E_T с энергией $E_{n=1}$ С-экситонной серии, полученной в водородоподобном приближении [6], свидетельствует о том, что в β -ZnP₂ для синглетного экситона энергии „поправок на центральную ячейку“ и обусловленные анизотропной частью в гамильтониане взаимно компенсируются. Следует обратить внимание на то, что в несовершенных кристаллах слабая линия поперечного С-экситона с $n = 1$ всегда проявляется при $s \perp \mathbf{c}$ и поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, т.е. когда наблюдается А-серия, и не проявляется в геометрии $s \perp (100)$ при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, когда А-серия запрещена. Причем в запрещенной для синглетного экситона поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ $C_{n=1}$ -линия проявляется сильнее в спектрах поглощения более несовершенных кристаллов. Это определенно указывает на то, что подмешивание отщепленного ортосостояния с $m_s = 0$ к поперечному синглетному экситону возрастает, вероятнее всего, из-за наличия сильных локальных полей.

¹ По всей видимости, наличие несовершенств решетки приводит также к уменьшению величины интегрального поглощения в линиях А-спектра, показанного на рис. 4.

На наличие большого количества дефектов решетки в исследованных образцах указывает довольно интенсивная линия экситонно-примесного комплекса (ЭПК) в спектрах поглощения при энергии 1.54732 eV (с $\alpha \approx 83 \text{ cm}^{-1}$ для образца на рис. 8, а). Эта линия практически совпадает с самой интенсивной линией узколинейчатого спектра [6], однако имеет, очевидно, другую природу, так как не сопровождается узколинейчатым спектром. Кроме этой линии ЭПК в спектре при энергии 1.56583 eV наблюдается узкая асимметричная полоса (назовем ее α -полосой) с коротковолновым хвостом, а также две высокоэнергетические линии, обусловленные, вероятно, возбужденными состояниями ЭПК. Скорее всего, α -полоса вызвана фотонейтрализацией мелких ионизированных центров, так как, во-первых, она расположена в области собственного экситонного спектра, а во-вторых, имеет характерную форму контура с резким длинноволновым краем и растянутым коротковолновым крылом (см. вставку на рис. 8, а). Эти центры, по-видимому, имеют акцепторную природу (по предварительной оценке $E_A \approx 0.037 \text{ eV}$), поскольку специально не легированные образцы β -ZnP₂ обладают p -типом проводимости [6].

Таким образом, из представленных экспериментальных результатов следует, что в β -ZnP₂ А-серия обусловлена частично разрешенными дипольными переходами в nS -состояния ортоэкситона с $m_x = 0$ симметрии $\Gamma_2^-(x)$, отщепленные, наиболее вероятно, дальнедействующей (неаналитической) частью обменного взаимодействия из-за смешивания их в первом приближении спин-орбитальным взаимодействием с nS -состояниями $\Gamma_2^-(z)$ синглетного экситона.

Авторы благодарят В.Д. Кулаковского за предоставленную возможность выполнить магнитно-оптические измерения спектров экситонного поглощения.

Список литературы

- [1] А.Б. Певцов, С.А. Пермогоров, А.В. Селькин, Н.Н. Сырбу. ФТП **16**, 8, 1399 (1982).
- [2] R.S. Berg, P.Y. Yu, Th. Mowles. Solid State Commun. **46**, 2, 2101 (1983).
- [3] И.С. Горбань, Н.М. Белый, В.А. Борбат, В.А. Губанов, И.Н. Дмитрук, З.З. Янчук. Докл. АН УССР. Сер. А **4**, 48 (1988).
- [4] O. Arimoto, M. Tachiki, K. Nakamura. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 12, 4351 (1991).
- [5] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, З.З. Янчук. ФТТ **42**, 9, 1582 (2000).
- [6] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, З.З. Янчук. ФТТ **41**, 2, 193 (1999).
- [7] Н.Н. Сырбу, В.М. Мамаев. ФТП **17**, 4, 694 (1983).
- [8] I.S. Gorban, M.M. Bilyi, I.M. Dmitruk, O.A. Yeshchenko. Phys. Stat. Sol. (b) **207**, 171 (1998).
- [9] Н.М. Белый, И.С. Горбань, В.А. Губанов, И.Н. Дмитрук. Письма в ЖЭТФ **50**, 2, 75 (1989).
- [10] I.S. Gorban, O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, M.M. Bilyi. Low Temp. Phys. **27**, 6, 498 (2001).
- [11] С.И. Бойко, И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, В.И. Осинский, И.А. Рожко. ФТП **27**, 5, 647 (1993).
- [12] Y. Toyozawa. J. Phys. Chem. Sol. **25**, 1, 59 (1964).
- [13] S. Taguchi, T. Goto, H. Takeda, G. Kido. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 9, 3256 (1988).
- [14] D. Fröhlich, M. Schlierkamp, J. Schubert, S. Spitzer, O. Arimoto, K. Nakamura. Phys. Rev. B **49**, 15, 10337 (1994).
- [15] J. Hermanson, J.C. Phillips. Phys. Rev. **150**, 2, 652 (1966).
- [16] R.J. Elliott. Phys. Rev. **108**, 6, 1384 (1957).
- [17] Ф.И. Крейнгольд, В.Л. Макаров. Письма в ЖЭТФ **20**, 7 441 (1974).
- [18] J. Voigt. Phys. Stat. Sol. (b) **64**, 2, 549 (1974).
- [19] Н.И. Ахмадиев, Г.П. Голубев, В.С. Днепровский, Е.А. Жуков. ФТТ **25**, 7, 2225 (1983).
- [20] Г.Н. Агиев, О.С. Кошуг, Р.П. Сейсян. ФТТ **36**, 2, 373 (1994).
- [21] Р. Нокс. Теория экситонов. Мир, М. (1966). 219 с.
- [22] J. Engbring, D. Fröhlich, R. Schere, S. Spitzer, O. Arimoto, K. Nakamura. Phys. Stat. Sol. (b) **196**, 1, 461 (1996).
- [23] U. Fano. Phys. Rev. **124**, 6, 1866 (1961).
- [24] R.J. Elliott. Phys. Rev. **15**, 2, 340 (1961).
- [25] И.С. Горбань, В.Б. Тимофеев. ФТТ **3**, 12, 3584 (1961).
- [26] I.M. Dmytruk, M.M. Bilyi, I.S. Gorban, Z.Z. Yanchuk. Proc. of 15th Int. Conf. on Raman Spectroscopy (Pittsburg, PA USA). Chichester, N.Y., Brisbane, Toronto, Singapore (1996). P. 874.
- [27] Ya.O. Dovgyi, J.V. Kityk. Phys. Stat. Sol. (b) **157**, 1 473 (1990).
- [28] E. Mooser, M. Schlüter. Nuovo Cimento **18B**, 164 (1973).
- [29] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 583 с.
- [30] T. Goto, S. Taguchi, K. Cho, Y. Nagamune, S. Takeyama, N. Miura. J. Phys. Soc. Jap. **59**, 2, 773 (1990).
- [31] I.S. Gorban', A.P. Krokhmal', Z.Z. Yanchuk. Functional Materials **7**, 3, 464 (2000).
- [32] J. Voigt, M. Senoner, I.Rückmann. Phys. Stat. Sol. (b) **75**, 1, 213 (1976).