

Экситоны в моноклинном дифосфиде цинка. Продольный экситон и смешанная мода

© И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, З.З. Янчук

Киевский государственный университет им. Т. Шевченко,
252022 Киев, Украина

E-mail: expdept@expphys.ups.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 2 марта 1998 г.

В окончательной редакции 20 июля 1998 г.)

При $T = 1.7\text{K}$ исследованы спектры экситонного поглощения в высококачественных монокристаллах $\beta\text{-ZnP}_2$ для различных направлений волнового вектора и состояний поляризации излучения. Однозначно установлено, что дополнительная более высокоэнергетическая A -серия, которая в некоторых работах названа D -серией и приписана кристаллам ZnP_2 , т.н. "ромбической" симметрии [1,8,10,11], — это собственная экситонная серия $\beta\text{-ZnP}_2$. Впервые обнаружена смешанная мода и определена энергия продольного экситона. Теоретико-групповым методом проанализированы правила отбора для экситонных переходов и на основании экспериментальных данных установлена симметрия nS -состояний синглетного экситона — $\Gamma_2^-(z)$.

Моноклинный дифосфид цинка $\beta\text{-ZnP}_2$ с пространственной группой $P2_1/c$ (C_{2h}^5) — прямозонный, оптически двуосный полупроводник, в котором реализуются как электрические дипольные ($E1$), так и дипольно-запрещенные электронные переходы [1–4], является прекрасным модельным материалом для изучения экситонов Ванье–Мотта и связанных с ними эффектов пространственной дисперсии в кристаллах низкой симметрии. Кроме того, на экситонные состояния в моноклинных кристаллах должны оказывать влияние как анизотропия кристаллического поля, так и зависимость направления главных осей тензоров экситонной поляризуемости и эффективной массы от направления волнового вектора. Но до последнего времени экситонные состояния в $\beta\text{-ZnP}_2$ изучены недостаточно. Это обусловлено в первую очередь неполнотой экспериментальных данных, полученных на высококачественных монокристаллах, для различных направлений волнового вектора экситона, отсутствием количественных расчетов структуры зон, а также отсутствием теоретических исследований экситонных состояний в кристаллах, симметрия которых ниже ромбической [5].

При нормальном падении излучения на одну из основных кристаллообразующих граней \mathbf{bc} или плоскость (100) кристаллов $\beta\text{-ZnP}_2$ (а в этой геометрии выполнено подавляющее большинство работ) наблюдаются две известные водородоподобные экситонные серии. Электрически-дипольная nS -серия синглетного экситона, названная C -серией, проявляется в спектрах экситонного отражения при поляризации излучения параллельно кристаллографической оси \mathbf{c} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) и имеет ярко выраженный поляритонный характер дисперсионных контуров [1–4]. Из-за большой силы осциллятора экситонного перехода [1–3] в спектрах поглощения эту серию удалось наблюдать лишь на специально приготовленных тонких образцах [4]. При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в спектрах поглощения наблюдается относительно слабая B -серия. В [1] отождествляют линию с $n = 1$, т.н. B -линию, с $1S$ -состоянием ортоэкситона, а в [6,7] всю B -серию с

высокоэнергетическими компонентами дублетных линий для $n \geq 3$, — с переходами в nS -орто-состояния. В [4] же считают линии с $n \geq 2$ вызванными переходами в nP -состояния экситона.

Иногда одновременно с B -серией наблюдается дополнительная более высокоэнергетическая серия полос поглощения, природа которой также не установлена [4,8–10]. В [9] ее считают собственной экситонной серией, которая наблюдается при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, а в [8,10,11] — экситонной D -серией, присущей кристаллам ZnP_2 ромбической симметрии.

Таким образом, исследование экситонных спектров для различных направлений волнового вектора и состояний поляризации в качественных и ориентированных монокристаллах $\beta\text{-ZnP}_2$ является актуальным, и данная работа¹ посвящена таким исследованиям.

1. Рост кристаллов и эксперимент

Синтез $\beta\text{-ZnP}_2$ проводился из компонент фосфора и цинка чистоты 99.999% в кварцевых эвакуированных до $p = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$ ампулах в трубчатых двенадцатизонных печах. Такие печи позволяют легко выбирать и стабильно поддерживать оптимальный градиент температурного поля вдоль оси ампулы. При суммарной величине навесок в 15 g (с массой фосфора 2 at.% больше его стехиометрического количества) полный синтез происходил примерно за 100 h при температурах в зоне с цинком $\approx 1000^\circ\text{C}$ и в зоне с фосфором $\approx 480^\circ\text{C}$. Полученный продукт после двукратной очистки пересублимацией в вакууме загружался в ампулы в количестве 5–6 g и ставился на рост. В ампулах длиной $\approx 160 \text{ mm}$ и внутренним диаметром $\approx 18 \text{ mm}$ при температуре в зоне с загрузкой $\approx 960^\circ\text{C}$ и в

¹ Частично результаты работы докладывались на XI и XII Республиканских школах-семинарах "Спектроскопия молекул и кристаллов". Харьков (май 1993 г.), Нежин (июль 1995) и 16-th Pekar Int. Conf. on Theory of Semicond. Odessa (October 1994).

зоне роста $\cong 940^\circ\text{C}$ полный массоперенос происходил за 100–150 h, причем скорость переноса определялась главным образом величиной поверхности загрузки. Кристаллы имели развитые зеркальные грани, как правило типа (100), (110), а также $(\bar{1}01)$ и (102) с расстоянием между гранями (100) и $(\bar{1}00)$ от 1 до 6 mm. Полученные кристаллы легко скалывались по плоскостям типа (110). Рентгеноструктурные исследования кристаллов, проведенные методом дифракционных спектров порошков на дифрактометре ДРОН-3 с фильтрованным излучением меди [12], показали 100% фазовый состав $\beta\text{-ZnP}_2$ с периодами решеток: $a = 0.88752(24)$ nm, $b = 0.72864(15)$ nm, $c = 0.75590(13)$ nm и моноклинным углом $\beta = 102.407(20)^\circ$. Наши данные хорошо согласуются с параметрами решетки $\beta\text{-ZnP}_2$, полученными на монокристаллических пластинках в [13]. Рентгенограммы Лауэ, снятые для первичного пучка, коллинеарного осям \mathbf{b} (Y), \mathbf{c} (Z) и кристаллофизической оси X ($[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$), четкими рефлексами показали наличие элементов симметрии, свойственных группе $P2_1/c$. Отмеченное в работах [1,10,13] двойникование на микроуровне в плоскости (100) не выявлено. Методом термовозда установлено, что выращенные монокристаллы имеют p -тип проводимости.

В работе исследованы низкотемпературные спектры экситонного поглощения $\beta\text{-ZnP}_2$ при различных направлениях распространения излучения в кристалле $\mathbf{s} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ (где \mathbf{q} — волновой вектор электромагнитной волны и экситона \mathbf{k}) и поляризациях \mathbf{E} относительно кристаллографических и кристаллофизических осей. Мы используем общепринятую для моноклинной сингонии установку кристаллографических осей. В такой установке [14] моноклинная ось C_2 параллельна кристаллографической оси \mathbf{b} , направленной по оси Y кристаллофизической системы координат, ось \mathbf{c} направлена по оси Z , а ось \mathbf{a} расположена под углом $\beta = 102.3^\circ$ [12,13] к \mathbf{c} в зеркальной плоскости m (XZ).

Измерение спектров поглощения проводилось методом пропускания с помощью модернизированного и автоматизированного спектрометра ДФС-12 [15]. В представленных измерениях при спектральном разрешении 0.05 meV погрешность спектрометра в определении энергий фотонов, соответствующих длинам волн в вакууме и коэффициенте преобразования — 1239.852 eV·nm, не превышает $4 \cdot 10^{-5}$ eV. Криосистема позволяет получать фиксированные температуры от 1.7 K и выше с отклонением от заданной не более чем на 0.1 K.

2. Симметрия экситонных состояний и правила отбора

Согласно [16] абсолютные экстремумы² зон в $\beta\text{-ZnP}_2$ могут быть расположены в точках Γ , A , R и D зоны Бриллюэна (ЗБ). Так как в $\beta\text{-ZnP}_2$ реализуются

² Термин абсолютный экстремум употребляется в значении: существующий для всех трех направлений k_x, k_y, k_z .

$E1$ -переходы в экситонные состояния S -типа [1–4], а группа кристаллического класса содержит инверсию, то волновые функции нижней зоны проводимости (ЗП) и потолка валентной зоны (ВЗ) имеют противоположную четность, если соответствующая группа волнового вектора также содержит инверсию. ВЗ в $\beta\text{-ZnP}_2$ образована из $3p$ -состояний фосфора [17], тогда ЗП, вероятно всего, — из $4s$ -состояний цинка. В [18] четность волновых функций ВЗ а priori принята отрицательной. Существенно, что трижды орбитально вырожденная ВЗ из $3p$ -состояний фосфора в моноклинном кристалле $\beta\text{-ZnP}_2$ полностью расщеплена анизотропным кристаллическим полем симметрии $2/m$ (C_{2h}), причем магнитные моменты, связанные с орбитальным движением, в первом приближении равны нулю (так называемое "замораживание" орбитальных моментов кристаллическим полем [19]), а релятивистское взаимодействие ожидается слабым.³ Данные по спектрам пропускания тонких кристаллов [4], по всей видимости, указывают, что наибольшая величина кристаллического расщепления ВЗ в $\beta\text{-ZnP}_2$ составляет около 0.15 eV. В [6,7] на основании магнитно-оптических исследований B -серии также сделан вывод, что в $\beta\text{-ZnP}_2$ кристаллическое расщепление ВЗ значительно превышает спин-орбитальное.

Так как моноклинная ось C_2 направлена вдоль Y , то для корректного теоретико-группового анализа правил отбора необходимо соответствующим образом ориентировать и элементы симметрии в точечной группе кристаллического класса $2/m$, а именно: ось C_2 — не по оси Z , как это общепринято в теории групп, а по оси Y . В этом случае координаты z и y в базисных функциях неприводимых представлений меняются местами. В базисных функциях спиновых неприводимых представлений меняют знак проекции полного углового момента \mathbf{J} на ось квантования, которой теперь является ось Y , так как в новом представлении диагональной матрицей Паули становится $\sigma'_y = -\sigma_z$. В двойной группе $2/m$ одномерные спиновые представления Γ_3^+ и Γ_4^+ , а также Γ_3^- и Γ_4^- относятся к случаю "b" по симметрии к инверсии времени [20], поэтому объединяются и в дальнейшем обозначаются: Γ_{34}^+ и Γ_{34}^- .

Предполагая, что экстремумы зон находятся в центре ЗБ, т.е. при $\mathbf{k} = 0$, для nS -состояний экситона при полносимметричной огибающей волновой функции возникает четыре одномерных терма: $\Gamma_e \times \Gamma_v \times \Gamma_{env} = \Gamma_{34}^+ \times \Gamma_{34}^- \times \Gamma_1^+ = 2\Gamma_1^- + 2\Gamma_2^-$. Симметрия группы волнового вектора в Γ - и A -точках ЗБ не допускает вырожденных состояний с целым спином, кроме точек R и D , где существует двукратное вырождение, связанное с пространственной симметрией [21,22]. Аналитическая часть короткодействующего обменного взаимодействия приводит к синглетным и триплетным экситонам, или пара- и ортоэкситонам. Неаналитическая

³ Спин-орбитальное расщепление состояний $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ в атоме фосфора составляет 3.13 meV, а $^3P_0 - ^3P_1$ -состояний в атоме Zn — 23.5 meV, следовательно, в ZnP_2 спин-орбитальное расщепление валентной зоны следует ожидать $\Delta_{so} \approx 8.5$ meV.

часть обменного взаимодействия с учетом дальнего действия может приводить к снятию вырождения ортосостояния и к зависимости энергии от волнового вектора [22].

Переходы $E1$ в синглетные nS -состояния симметрии Γ_1^- будут разрешены в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b} \parallel Y$, а в состоянии Γ_2^- — или в поляризации $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{b}, \mathbf{c}] \parallel X$, или $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c} \parallel Z$ в соответствии с ориентацией дипольного момента $\mathbf{P}_m(\mathbf{s})$ для данной экситонной зоны. Наши данные [23], которые подробно приведены ниже, однозначно указывают, что $\mathbf{P}_m(\mathbf{s})$ для нижней экситонной зоны в $\beta\text{-ZnP}_2$ направлен по оси \mathbf{c} (Z). Следовательно, синглетные nS -состояния имеют симметрию Γ_2^- с базисными функциями, преобразующимися по z . Остальные три состояния симметрии $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ должны принадлежать ортоэкситону, при этом базисные функции Γ_2^- -состояния, вероятнее всего, преобразуются по x . Оптические переходы в ортосостояния для систем со сферической симметрией итеркомбинационно запрещены. Этот запрет может ослабляться спин-орбитальным взаимодействием и особенно существенно — в системах с нецентральным полем, какими, по-видимому, являются экситоны в кристаллах низкой симметрии. Переходы в ортосостояния симметрии $2\Gamma_1^-(y) + \Gamma_2^-(x)$ запрещены в электрическом квадрупольном и магнитно-дипольном приближениях по четности ($PP' = -1$).

При $\mathbf{s} \parallel \mathbf{P}_m(z)$ дальнее действие и неаналитическая часть обменного взаимодействия [5,24] приводят к возникновению продольного экситона также симметрии $\Gamma_2^-(z)$.

Рассмотрим другие возможные возбужденные состояния экситона. Для nP -состояний возникает 12 термов: $\Gamma_{34}^+ \times \Gamma_{34}^- \times (\Gamma_1^- + 2\Gamma_2^-) = 6\Gamma_1^+ + 6\Gamma_2^+$. Но для экситонов с "р-подобными" огибающими функциями обменным взаимодействием в нуле можно пренебречь, поэтому актуальными оказываются только три состояния $\Gamma_2^- \times (\Gamma_1^- + 2\Gamma_2^-) = 2\Gamma_1^- + \Gamma_2^+$. Эти состояния не имеют простого аналога, как в случае кристаллов с аксиальной симметрией, т.е. p_0 и p_{\pm} , а полностью расщеплены анизотропным кристаллическим полем на состояния типа $P_a - \Gamma_1^+(xz)$, $P_b - \Gamma_2^+(yz)$ и $P_c - \Gamma_1^+(zz)$, где в скобках указаны произведения координат, по которым преобразуются волновые функции неприводимых представлений. Переходы в nP -состояния разрешены в квадрупольном приближении для скалярных, магнитных дипольных ($M1$) и электрических квадрупольных ($E2$) переходов. Однако вероятность переходов здесь следует ожидать на несколько порядков меньшей, чем для $E1$ -переходов в nP -состояния [25,26]. Оптические переходы в nP -экситонные состояния $\beta\text{-ZnP}_2$ недавно удалось наблюдать при двухфотонном поглощении [18].

Для nD -состояний экситона возникает 20 термов

$$\Gamma_{34}^+ \times \Gamma_{34}^- \times (3\Gamma_1^+ + 2\Gamma_2^+) = 10\Gamma_1^- + 10\Gamma_2^-,$$

из которых актуальными оказываются только пять: $\Gamma_2^- \times (3\Gamma_1^+ + 2\Gamma_2^+) = 2\Gamma_1^- + 3\Gamma_2^-$, переходы в которые симметрично разрешены в дипольном приближении.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения четырех образцов $\beta\text{-ZnP}_2$, выращенных в разных условиях, для $\mathbf{s} \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Из рис. 1, a видно, что в одном из образцов кроме B -серии в низкоэнергетической области наблюдается не менее двух групп из множества узких линий с полушириной $H = 0.10\text{--}0.16\text{ meV}$, которые обусловлены экситонно-примесными (ЭП) комплексами [2,27]. В спектре другого образца (рис. 1, b) ЭП-линий заметно меньше, а в спектре образца, показанного на рис. 1, c , присутствует только одна наиболее интенсивная высокоэнергетическая ЭП-линия при энергии фотонов 1.54732 eV . В спектре образца (рис. 1, d) линия 1.54732 eV отсутствует даже при толщине $d = 0.78\text{ mm}$, зато наблюдаются две очень слабые ($\alpha \leq 1\text{ cm}^{-1}$) и более высокоэнергетические линии при 1.55065 eV и 1.55495 eV , очевидно другой, причем различной ЭП природы. Интенсивный и богатый узко-линейчатый спектр с самой сильной линией 1.54732 eV наблюдается в кристаллах, выращенных при повышенных скоростях массопереноса, и, по-видимому, обусловлен структурными дефектами, вероятно вакансиями фосфора или антиструктурными дефектами. На наличие ЭП-линий, вызванных вакансиями фосфора, указывалось также в [8,28].

Существенно что в качественных образцах, на которых проводились дальнейшие исследования, слабая ($\alpha \leq 1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$) ЭП-линия 1.54732 eV проявлялась при толщине образцов в направлении $\langle 100 \rangle$ $d = 1\text{--}2\text{ mm}$ или не проявлялась вовсе.

На рис. 2, a показаны спектры поглощения в двух поляризациях. При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в одном из качественных образцов толщиной $d = 0.076\text{ mm}$, в котором не наблюдается узко-линейчатого ЭП-спектра при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, даже при толщине на порядок большей, 0.78 mm , за B -линией (1.55775 eV) начинается сплошное поглощение, обусловленное C -серией. На длинноволновом крыле мощной $C_{n=1}$ линии наблюдается несколько узких линий ЭП-комплексов. На рис. 2, b показан спектр поглощения другого образца $\beta\text{-ZnP}_2$ толщиной $d = 0.098\text{ mm}$, имеющего относительно развитый ЭП-спектр при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (рис. 1, b). В разрешенной поляризации (кривая 2) из-за гигантской силы осциллятора [29] близко расположенные ЭП-линии перекрываются и возникает сплошное поглощение уже при энергии $\approx 1.545\text{ eV}$, что значительно ниже B -линии по энергии. В некоторых кристаллах наблюдается линия ЭП-поглощения при энергии 1.5506 eV . Сильное поглощение на этой линии в некачественных кристаллах приводит в спектрах отражения еще к одному резонансу, который авторы [1,8,10,30] приписывают собственной экситонной серии A , "свойственной" только моноклинной модификации черного ZnP_2 .

Необходимо обратить внимание, что с уменьшением концентрации неконтролируемых примесей и/или структурных дефектов линии B -серии с $n = 2\text{--}5$ становятся

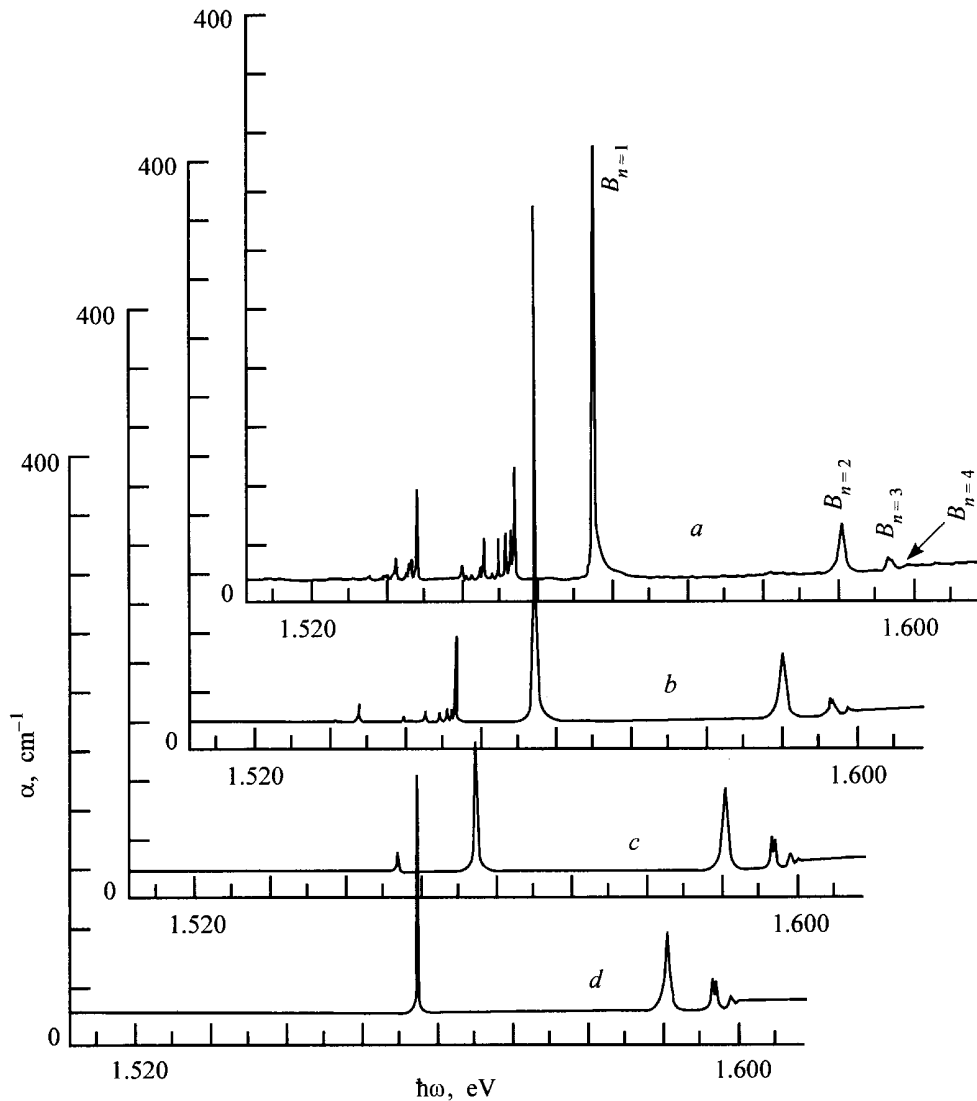


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов β -ZnP₂, выросших в разных условиях. $s \perp (100)$, $E \parallel \mathbf{b}$ и $T = 1.7$ К. Толщина образца d , mm: a — 0.1206, b — 0.0988, c — 0.453, d — 0.205.

интенсивнее, а дублетные линии с $n \geq 3$ — более четкими и появляется линия с $n = 6$. С уменьшением интенсивности линий ЭП-спектра интегральный коэффициент поглощения B -линии уменьшается. При этом форма B -линии с асимметричным высокоэнергетическим крылом в примесных образцах становится симметричной в качественных образцах, а полуширина ее сужается от $H = 0.27$ meV в примесном кристалле (рис. 1, a) до $H = 0.18$ meV в качественных кристаллах (рис. 1, d). Следовательно, асимметричный с высокоэнергетической стороны контур B -линии, который наблюдался многими авторами в некачественных кристаллах, не обусловлен внутризонным рассеянием экситонов на фононах, как считают в [6], а скорее всего вызван рассеянием экситонных поляритонов на заряженных дефектах [31]. Более подробно свойства B -серии будут рассмотрены в следующей работе. Здесь только отметим, что в водородоподоб-

ном приближении для B -серии получаются следующие энергии экситонного ридберга и энергии сходимости серий: для высокоэнергетических компонент дублетов — $R_y = 45.87$ meV и $E_\infty = 1.60279$ meV. Чтобы свести к минимуму искажение водородоподобной закономерности "поправками на центральную ячейку", а также анизотропной частью в гамильтониане [6,18], при расчетах использованы энергии фотонов для линий с $n = 3$ и $n = 4$.

Как уже отмечалось, в некоторых работах [4,8–11,32] в спектрах поглощения β -ZnP₂ вместе с B -серией иногда наблюдалась еще одна, более высокоэнергетическая серия полос с головной линией около 1.575 eV. Авторы [8,10] назвали ее экситонной D -серией и приписывают кристаллам так называемой "ромбической симметрии типа II", а в [4,32] не исключается возможность ее примесного происхождения. В [9,28] считают эту серию экситонной, которая наблюдается в β -ZnP₂ при $E \parallel \mathbf{a}$.

В некоторых образцах β -ZnP₂ мы также наблюдали указанную серию. Рентгенодифрактометрическая идентификация наиболее развитой грани в таких образцах показала, что она имеет индексы Миллера (110), т.е. в данном случае регистрируем спектр при $s \perp (110)$ и $E \perp c$. Для убедительности и чистоты эксперимента провели прямую экспериментальную проверку: от монокристалла с хорошо развитой гранкой и $d=2.5$ mm в направлении $\langle 100 \rangle$ — в спектре поглощения которого при $s \perp (100)$ и $E \parallel b$, т.е. в традиционной геометрии, наблюдается только *B*-серия — откололи пластинку параллельно плоскости (110). На рис. 3 показан ее спектр, в котором, кроме *B*-серии, наблюдается более интенсивная высокоэнергетическая серия. Линия $n=1$ этой серии расположена при 1.57531 eV и имеет полуширину $H=0.43$ meV при толщине образца 0.062 mm. Существенно, что данная серия линий уменьшается по интенсивности при повороте плоскости образца вокруг оси *c*, когда преломленный пучок излучения приближается в сторону нормали к плоскости (100) и, наоборот,

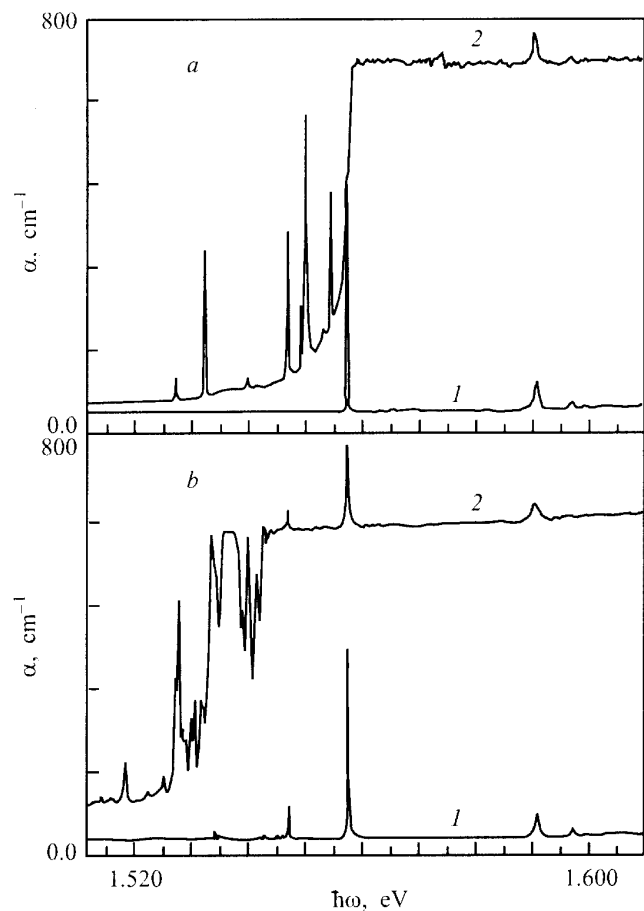


Рис. 2. Спектры поглощения двух образцов β -ZnP₂ при $s \perp (100)$ для $E \parallel b$ (1) и $E \parallel c$ (2). $T = 1.7$ K. *a* — образец *d* (рис. 1) при $d = 0.076$ mm, *b* — образец *b* (рис. 1) $d = 0.0988$ mm. Из-за большой толщины образцов коэффициенты поглощения для горизонтальных участков при $E \parallel c$ не соответствуют физической реальности и приведены для сравнения спектров в ЭП области.

Таблица 1. Энергии линий *A*-спектра в геометрии $s \perp (110)$ и $E \perp c$, энергии, рассчитанные в водородоподобном приближении, а также их расхождение

<i>n</i>	E_{exp}	E_H	$\Delta E = E_{\text{exp}} - E_H$
	(eV)	(eV)	(eV)
1	1.57531	1.56705	0.00826
2	1.59409	1.59359	0.00050
3	1.59850	1.59850	0
4	1.60022	1.60022	0
5	1.60107	1.60102	0.00005

увеличивается, если преломленный пучок приближается в сторону нормали к (010). В геометрии $s \perp (010)$ и $E \parallel [b, c] \parallel X$ *A*-спектр⁴ по общему виду почти не отличается от спектра при $s \perp (110)$ и $E \perp c$, но он более интенсивный, а серия линий незначительно смещена в высокоэнергетическую сторону. Возрастают также полуширина $A_{n=1}$ линии $H=0.64$ meV и ее асимметрия в коротковолновую сторону.

В табл. 1 приведены энергии линий *A*-спектра для $s \perp (110)$ при $E \perp c$ и рассчитанные в водородоподобном приближении. *A*-серия подчиняется водородоподобной закономерности с заметным расхождением для линии с $n = 1$ и незначительным — для $n = 2$. Отклонение линий $n = 1, 2$ можно объяснить поправками на центральную ячейку, т.е. отклонением потенциала от кулоновского для электрона в поле дырки. Интересно отметить, что положительная величина поправки [4] или указывает на существование отталкивающей части некулоновского потенциала для основного состояния экситона, или в основном вызвана другим взаимодействием, например обменным. $R_y = 35.38$ meV *A*-серии для $s \perp (110)$ заметно отличается от R_y для *B*-серии, но энергия схождения *A*-серии $E_\infty = 1.60243$ eV весьма близка к таковой для *B*-серии. Это наводит на мысль, что *A*-серия, вероятно, происходит из той же пары зон, что и *B*-серия. Свойства *A*-серии детально будут рассмотрены в нашей следующей работе.

Как отмечено в [9], *A*-серию при $E \parallel a$ удавалось наблюдать или на сколотых пластинках, или, что более редко, на естественно выросших пластинках, содержащих оси *a* и *c*. Теперь очевидно, что авторы [9] наблюдали *A*-спектр в геометрии $s \perp (110)$ и $E \perp c$, а не $E \parallel a$, так как кристаллы β -ZnP₂ естественных граней типа (010) не имеют, а скальваются по плоскостям типа (110).

В спектре поглощения при $s \perp (110)$ и $E \perp c$, кроме дискретных *A*- и *B*-серий в области континуума зона-зонных переходов, наблюдаются четкий излом при энергии фотонов $\hbar\omega = 1.6064$ eV и более интенсивная ступенька при 1.6170 eV (рис. 3). Эти особенности наблюдаются выше энергии $C_{n=1}$ поперечного экситона (см. ниже) на 46.15 meV и 56.75 meV.

⁴ Вектор $[b \times c]$ направлен под углом 12.3° к кристаллографической оси *a*, поэтому эта дополнительная серия получила название *A*-серии [9,23,28].

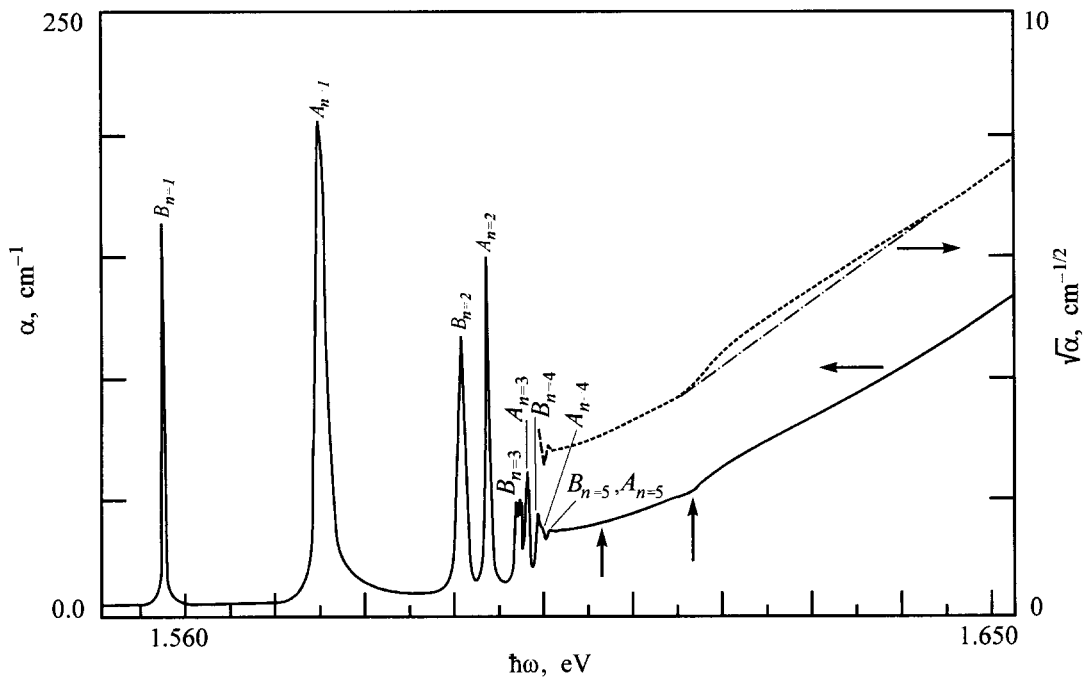


Рис. 3. Спектр поглощения кристалла β -ZnP₂, при $s \perp (110)$, $E \perp c$ и $T = 1.7$ К. $d = 0.30$ мм. 1 — шкала ординат в см^{-1} , 2 — в $\text{см}^{-1/2}$. Стрелками (вверх) указаны энергии E_g и особенности в непрерывном спектре.

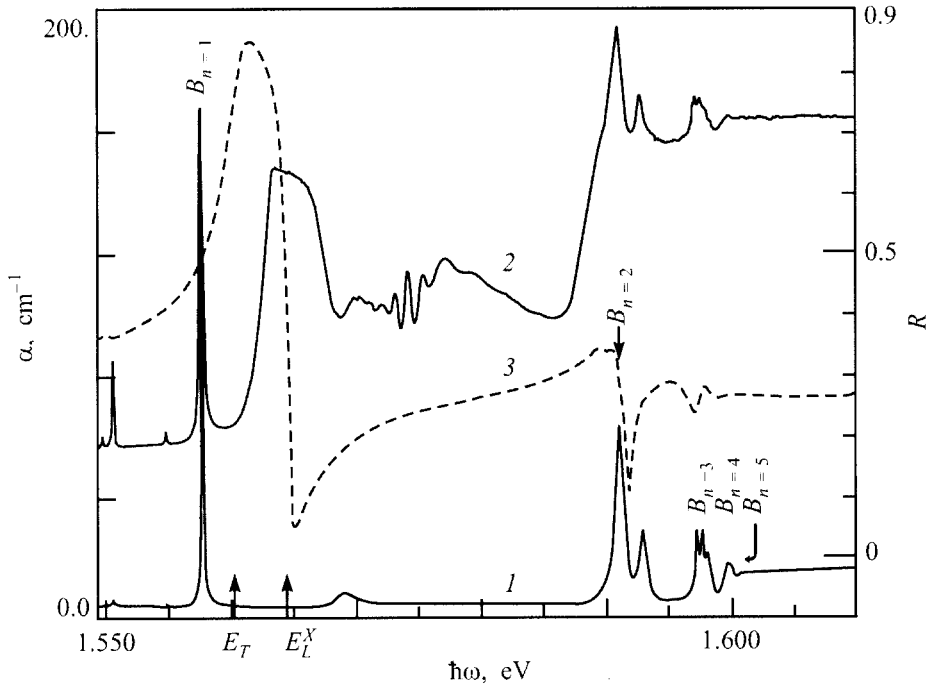


Рис. 4. Спектр поглощения кристалла β -ZnP₂ при $s \perp (001)$ для двух поляризаций: 1 — $E \parallel b$, 2 — $E \parallel a$ (шкала по ординате сдвинута вверх на 50 см^{-1}). Кривой 3 показан спектр отражения β -ZnP₂ при $s \perp (100)$ и $E \parallel c$. Стрелками указаны энергии поперечного и продольного экситонов для данной геометрии. $T = 1.7$ К, $d = 0.386$ мм.

Указанные энергии совпадают с энергиями LO -фононов $\hbar\Omega = 46.12 \text{ meV}$ и $\hbar\Omega = 56.79 \text{ meV}$, найденными в [10], и $\hbar\Omega = 56.54 \text{ meV}$ — в [33]. Следовательно, наблюдаемые особенности можно преварительно связать с непрямыми переходами в $n = 1$ зону синглетного экситона с эмиссией LO -фононов.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные на качественных кристаллах $\beta\text{-ZnP}_2$, не согласуются с классификацией экситонных спектров, наблюдаемых в [1,8,10], как принадлежащих моноклинным и нескольким типам так называемых ”ромбических” кристаллов черного ZnP_2 . Все спектры принадлежат моноклинной модификации $\beta\text{-ZnP}_2$. Наличие же большого количества неконтролируемых примесей и/или структурных дефектов изменяет не только постоянные решетки, но и существенным образом искажает экситонный спектр за счет рассеяния (захвата) экситонов дефектами, а также сдвига и уширения экситонных состояний как эффектами экранирования, так и локальными полями заряженных примесей и ионизацией в них состояний с высокими n (рис. 1,а).

Существенно, что при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ для $\mathbf{s} \perp (110)$ и $\mathbf{s} \perp (010)$, как и в случае $\mathbf{s} \perp (100)$, существует мощное поглощение дипольно-разрешенной C -серии.

На рис. 4 показан спектр $\beta\text{-ZnP}_2$ при $\mathbf{s} \perp (001)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. В спектре наблюдается снова две серии линий. Одна — B -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 — гораздо меньшей интенсивности с линией $n' = 1$ при 1.56906 eV имеет сравнительно большую полуширину ($H \cong 2 \text{ meV}$) и асимметричную форму контура с высокоэнергетическим хвостом. Существенной особенностью этой серии является ее значительное и нелинейное смещение при поворотах плоскости образца \mathbf{ab} (001) вокруг оси \mathbf{b} (C_2) на некоторый угол i относительно падающего излучения. Когда направление преломленного пучка приближается к направлению оси \mathbf{c} , т.е. начальный угол $\varphi_0 = 12.3^\circ$ между \mathbf{s} и \mathbf{c} уменьшается, она смещается в низкоэнергетическую сторону, при этом интенсивность данной серии возрастает. С увеличением угла падения излучения до $i \approx 32^\circ$ линия $n' = 1$ сдвигается к энергии 1.5649 eV , а полуширина ее уменьшается до 1 meV с сохранением асимметрии. При повороте плоскости (001) в противоположную сторону, т.е. когда угол φ_0 возрастает, серия смещается в высокоэнергетическую сторону, при этом интенсивность ее убывает. Для этой серии $R'_y = 37.65 \text{ meV}$, а $E_\infty = 1.60230 \text{ eV}$, т.е. близки к полученным для A -серии. Следует отметить, что интенсивность и положение линий B -спектра при поворотах образца практически не изменяются.

При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 4) для $\mathbf{s} \perp (001)$ за B -линией в области дисперсионного контура экситонного отражения $C_{n=1}$ экситона наблюдается широкая и ослабленная полоса поглощения с характерной формой максимума для $n = 1$ дипольных экситонов. За ней следует небольшое окно прозрачности и далее возникает поглощение в состоянии с $n \geq 2$, переходящее в континуум. Эти

Таблица 2. Энергии смешанной моды при $\mathbf{s} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel X$, $E_{nT(H)}^X$, рассчитанные в водородоподобном приближении для направления $\mathbf{s} \parallel X$, а также их разность

n'	E_{exp} (eV)	$E_{T(H)}^X$ (eV)	$\Delta E = E_{\text{exp}} - E_H$ (eV)
1	1.56481	1.56025	0.00456
2	1.59218	1.59204	0.00014
3	1.59792	1.59792	0
4	1.59998	1.59998	0
5	1.60095	1.60093	0.00002

Таблица 3. Энергии линий для дополнительной серии при $\mathbf{s} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, рассчитанные в водородоподобном приближении, а также их разность

n''	E_{exp} (eV)	E_H (eV)	$\Delta E = E_{\text{exp}} - E_H$ (eV)
1	1.56491	1.56025	0.00466
2	1.59221	1.59203	0.00018
3	1.59792	1.59792	0
4	1.59998	1.59998	0
5	1.60097	1.60093	0.00004

данные свидетельствуют, что при $\mathbf{s} \perp (001)$ существует небольшая проекция дипольного момента матричного элемента перехода на вектор \mathbf{E} . Интересно отметить, что около 1.575 eV может возникать интерференция двойного лучепреломления при непараллельности векторов \mathbf{E} и \mathbf{a} или \mathbf{b} .

На рис. 5 показан спектр $\beta\text{-ZnP}_2$ при падении излучения на плоскость среза, нормальную к \mathbf{c} , т.е. в геометрии $\mathbf{s} \parallel \mathbf{c} \parallel Z$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}] \parallel X$. При $\mathbf{E} \parallel X$ наблюдается две серии линий: B -серия и новая, менее интенсивная высокоэнергетическая серия с головной линией $n' = 1$ при 1.56481 eV . В разных образцах ее положение может смещаться до $\approx 0.1 \text{ meV}$ в ту или иную сторону энергий, что, вероятно, вызвано внутренними напряжениями в образцах. В табл. 2 приведены энергии линий для этой серии. Серия хорошо подчиняется водородоподобной закономерности. Заметное отклонение в сторону больших энергий имеет место только для линии $n' = 1$. Для данной серии при $\mathbf{E} \parallel X$ $R'_y = 42.38 \text{ meV}$, а $E_\infty = 1.60263 \text{ eV}$.

При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ также наблюдаются две серии: B -серия и более высокоэнергетическая — с $n'' = 1$ при 1.56491 eV , которая смещена на $\Delta E = 0.1 \text{ meV}$ в сторону больших энергий по отношению к серии при $\mathbf{E} \parallel X$. Причем эта разность может изменяться от образца к образцу и даже становиться нулевой при определенных условиях, например при $T \approx 100 \text{ K}$, что, очевидно, вызвано особенностью двуосного кристалла. Коэффициенты поглощения в линиях $n, n'' \geq 2$ B -серии и дополнительной серии примерно одинаковы. В табл. 3 приведены энергии линий данной серии. Серия хорошо подчиняется водородоподобной закономерности. Заметное отклонение в высокоэнергетическую сторону имеет место только для

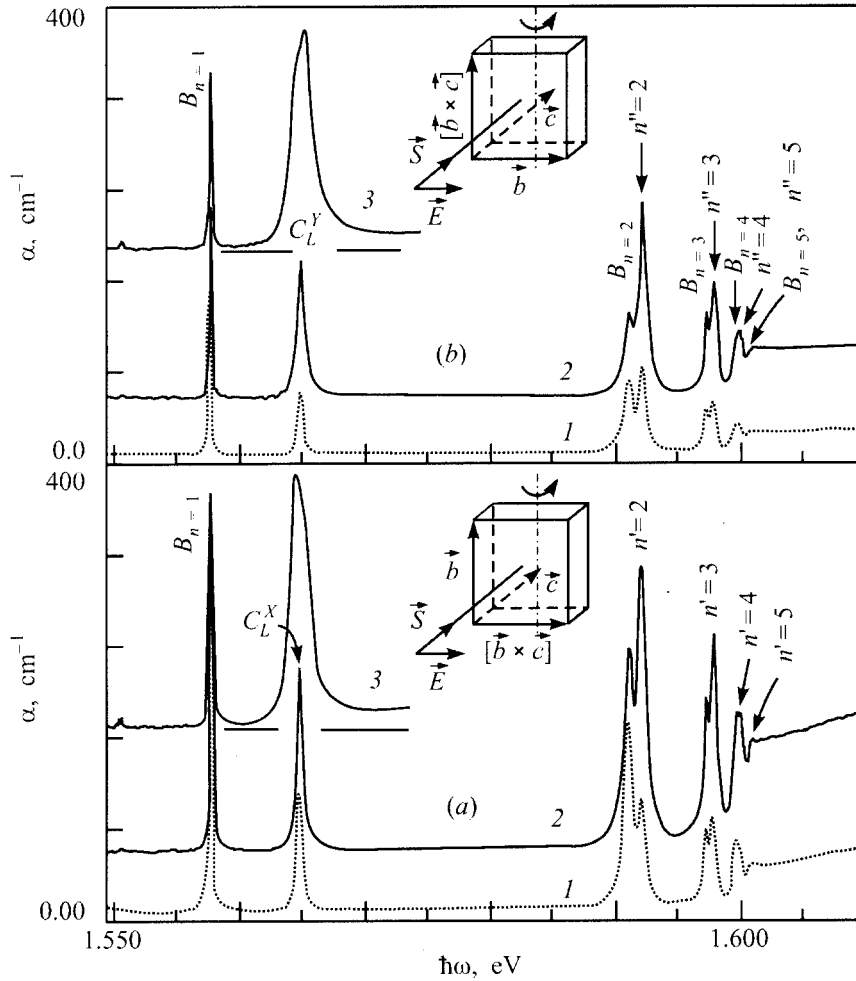


Рис. 5. Спектры поглощения β -ZnP₂ при падении излучения на плоскость среза, нормальную к оси c (Z) для двух поляризацій: a — $\mathbf{E} \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}] \parallel X$, b — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b} \parallel Y$, и нескольких углов падения излучения i : 1 — 0° , 2 — 5° , 3 — 15° . $T = 1.7$ K, $d = 0.168$ mm. Кривые 2 и 3 смещены вверх по шкале ординат. На вставках показаны геометрии эксперимента.

линии $n'' = 1$. Для этой серии также $R_y'' = 42.38$ meV и $E_\infty = 1.60263$ eV. Существенно, что в геометрии $\mathbf{s} \parallel \mathbf{c} \parallel Z$ при $\mathbf{E} \parallel X$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ не наблюдается сильного поглощения, обусловленного дипольно-разрешенными экситонными переходами.

Таким образом, анализируя поляризационные свойства спектров поглощения при различных направлениях распространения излучения в β -ZnP₂, приходим к выводу, что $E1$ -переходы в экситонные состояния осуществляются в том случае, если существует составляющая вектора \mathbf{E} на направление \mathbf{c} . Следовательно, удельный дипольный момент \mathbf{P}_m для нижней экситонной зоны направлен вдоль кристаллографической оси \mathbf{c} или Z .

Известно [5,34], что только вдоль главного направления тензора экситонной поляризуемости κ (для полного поля \mathbf{E}), для которого дипольный момент $\mathbf{P}_m(\mathbf{s})$ отличен от нуля, возбуждаются продольные волны поляризации с $\mathbf{E} \parallel \mathbf{s}$ и частотой ω_L , определяемой из закона дисперсии продольной волны $\det |\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})| = 0$, что тождественно возбуждению продольного шредингеровского экситона с

энергией E_L . Продольная волна экситонной поляризации не взаимодействует с поперечной электромагнитной волной, поэтому характерным признаком существования продольного экситона является так называемая "смешанная мода" [26,35].

При нормальном падении излучения с $\mathbf{E} \parallel X$ на плоскость среза \mathbf{b} , $[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$ или XY кристалла β -ZnP₂ линия дополнительной серии при 1.56481 eV, обозначим ее C_L^X , при небольшом повороте образца вокруг оси \mathbf{b} (C_2) наблюдается в необыкновенном⁵ луче и заметно возрастает по интенсивности даже при небольшом увеличении угла падения i от нулевого (кривые 2,3 на рис. 5,а). Существенно возрастают при этом также и линии серии с $n' \geq 2$, причем линия C_L^X сдвигается в сторону низких энергий. Этот сдвиг согласуется с теоретически предсказанным в [5].

⁵ Если поверхность показателей преломления β -ZnP₂ определять по главным значениям ε_a , ε_b и ε_c , полученным также при гелиевых температурах из анализа магнитно-оптических исследований B -серии в [6].

Таким образом, при $s \parallel c$ и $E \parallel X$ имеем все признаки проявления смешанной моды в направлении X на частоте продольного экситона $E_L = 1.56481$ eV. Серию с $n' \geq 2$ при $E \parallel X$ следует рассматривать как серию смешанной моды водородоподобных состояний продольного экситона с соответствующими состояниями поперечного экситона E_{nT} для $s \parallel X$. Так как величина продольно-поперечного расщепления экситона пропорциональна силе осциллятора перехода $\Delta E_{LT} \cong 2\pi\kappa_0 E_T / \langle \epsilon_0 \rangle$, а для nS -состояний сила осциллятора убывает как n^{-3} , то для высоких n расщеплением ΔE_{LT} можно пренебречь. Поэтому энергии состояний $E_{n'}$ смешанной моды с возрастанием n' приближаются к E_{nT} . Из-за уменьшения $\Delta_{LT} \propto n^{-3}$ для высших членов серии смешивание продольных и поперечных состояний экситона резко возрастает, что вызывает отмеченное выше более сильное увеличение линий $n' \geq 2$ по сравнению с $n' = 1$. Таким образом, рассчитанные в водородоподобном приближении по $n' = 3$ и $n' = 4$ смешанной моды значения $E_{n'}$ будут весьма близкими к E_{nT}^X C -серии поперечного экситона в направлении X .

При $s \parallel c$ и $E \parallel b$ линия 1.56491 eV, обозначим ее C_L^Y , при небольшом повороте плоскости образца XY вокруг направления $[b \times c]$, или X наблюдается также в необыкновенном луче и заметно увеличивается по интенсивности с ростом угла падения i от нулевого (кривая 2 на рис. 5, *b*). Существенно возрастает также интенсивность линий с $n'' \geq 2$. Но с увеличением угла i линия C_L^Y и члены серии с $n'' \geq 2$ сдвигаются в сторону более высоких энергий. При дальнейшем увеличении $i \geq 10^\circ$ линия C_L^X ясно проявляется и низкоэнергетическую компоненту, которая сдвигается в сторону низких энергий (кривая 3 на рис. 5, *b*). Таким образом, по-видимому, в данном случае проявляются два спектра. Один — представляет смешанную моду продольного экситона с поперечным — в направлении $\langle 010 \rangle \parallel b \parallel Y$ — E_T^Y , а второй — сдвигающийся в высокоэнергетическую сторону, вероятно, является A -спектром.

Следовательно, полученные выше энергии $R_y = 42.38$ meV являются постоянной Ридберга для экситона, а E_∞ — шириной запрещенной зоны $E_g = 1.60263$ eV. Энергия линии $n' = 1$, найденная в водородоподобном приближении, соответствует энергии поперечного экситона $E_T^X = (1.56025 \pm 0.00015)$ eV без учета поправок на центральную ячейку и несферическую часть в гамма-зоне [6]. Полученное значение E_T^X совпадает с $E_T = 1.5603$ eV [2] и близко к значению $E_T = 1.5606$ eV [1,3], которые найдены из подгонки теоретического спектра экситонного отражения к экспериментальному, с учетом пространственной дисперсии.

В кристаллах моноклинной сингонии тензор диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega)$ эквивалентен двум вещественным тензорам $\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon'_{ij}(\omega) + i\epsilon''_{ij}(\omega)$. Существование продольного экситона в направлении оси Z указывает [34], что в β -ZnP₂ главные оси тензоров $\epsilon'_{ij}(\omega)$ и $\epsilon''_{ij}(\omega)$ совпадают не только по Y , но и в

направлениях Z , а также X . Следовательно, частотная дисперсия осей, во всяком случае при низких температурах, в β -ZnP₂ отсутствует.

Моноклинные кристаллы выгодно отличаются тем, что их симметрия не допускает возбуждения $E1$ -экситонов с одинаковой поляризацией, так как каждой экситонной зоне в соответствии с расщепленной p -валентной зоной соответствует свой удельный дипольный момент экситонной поляризации $\mathbf{P}_m(s)$. Установлено, что в β -ZnP₂ для нижней экситонной зоны $\mathbf{P}_m(s)$ направлен по оси c или Z , и в этом направлении наблюдается смешанная мода водородоподобных состояний. Это обстоятельство позволило с высокой точностью определить не только энергию продольного экситона E_L^X и E_L^Y , но и такие важные параметры в β -ZnP₂, как E_g и R_y , а также энергии E_{nT} для синглетного экситона, не прибегая к исследованию супертонких кристаллических пластинок.

Если предположить, что экстремумы зон расположены не в центре ЗБ, а в иной точке, группа симметрии волнового вектора которой не содержит инверсии [16], то трудно объяснить наличие экситонных спектров, особенно B -серии, для всех направлений волнового вектора.

Авторы благодарят В.Я. Маркива за рентгеноструктурный анализ исследуемых кристаллов β -ZnP₂ и В.А. Губанова за полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда Украины по фундаментальным исследованиям (грант № 2.4/311).

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. Sol. Stat. Commun. **46**, 2, 101 (1983).
- [3] O. Arimoto, M. Tachiki, K. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 12, 4351 (1991).
- [4] 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).
- [5] С.И. Пекар. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Наукова думка, Киев (1982). 295 с.
- [6] S. Taguchi, T. Goto, M. Takeda, G. Kido. J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 9, 3256 (1988).
- [7] T. Goto, S. Taguchi, K. Cho, Y. Nagamune, S. Takeyama, N. Miura. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2, 773 (1990).
- [8] Н.Н. Сырбу, В.М. Мамаев. ФТП **17**, 4, 694 (1983).
- [9] V.V. Sobolev, A.I. Kozlov. Phys. Stat. Sol. (b) **126**, 1, K59 (1984).
- [10] Н.Н. Сырбу. ФТП **26**, 6, 1069 (1992).
- [11] M. Sugisaki, O. Arimoto, K. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1, 23 (1996).
- [12] В. Марків, Н. Белявіна. Мат. Другої міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". Наук. т-во ім. Т. Шевченка, Львів (1997). С. 260.
- [13] M.E. Flett, Th.A. Mowles. Acta Cryst. **C40**, 1778 (1984).
- [14] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1979). 639 с.

- [15] С.И. Бойко, И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, В.И. Осинский, И.А. Рожко. ФТП **27**, 5, 674 (1993).
- [16] Т.Н. Сушкевич. Укр. физ. жур. **11**, 7, 744 (1966).
- [17] Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, Я.А. Угай, В.И. Нефедов, Н.П. Сергушин, Г.Н. Доленко. ФТТ **19**, 12, 3670 (1977).
- [18] D. Frohlich, M. Schlierkamp, J. Schubert, S. Spitzer, O. Arimoto, K. Nakamura. Phys. Rev. **B49**, 15, 10 337 (1994-I).
- [19] Р. Уайт. Квантовая теория магнетизма. Мир, М. (1985). 303 с.
- [20] F. Koster, J.O. Dimmock, R.C. Wheeler, H. Statz. Properties of Thirty- Two Point Groups, M.I.T. Press, Cambridge–Massachusetts (1963). 105 p.
- [21] О.В. Ковалев. ФТТ **2**, 10, 2557 (1960).
- [22] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
- [23] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, З.З. Янчук. Тези доп. XI Респуб. школи-семинару "Спектроскопія молекул і кристалів" (Харків, 10–16 травня (1993). Київ. (1993). С. 22.
- [24] J. Floher, E. Jahne, M. Porsch. Phys. St. Sol. (b) **91**, 2, 467 (1979).
- [25] P.W. Vaumeister. Phys. Rev. **121**, 2, 359 (1961).
- [26] J.J. Hopfield, D.G. Thomas. Phys. Rev. **122**, 1, 35 (1961).
- [27] И.С. Горбань, В.В. Луговский, И.И. Тычина, А.В. Федотовский. Письма в ЖЭТФ **17**, 4, 193 (1973).
- [28] В.В. Соболев, А.И. Козлов, М.М. Маркус, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов. Укр. физ. жур. **30**, 1, 36 (1985).
- [29] Э.И. Рашба, Г.И. Гургенишвили. ФТТ **4**, 4, 1029 (1962).
- [30] O. Arimoto, S. Okamoto, K. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 10, 3490 (1990).
- [31] В.Н. Ермаков, В.М. Нищович, Н.В. Ткач. Укр. физ. жур. **22**, 4, 653 (1977).
- [32] И.С. Горбань, В.В. Луговский, А.П. Маковецкая, И.И. Тычина, А.В. Федотовский. ФТП **8**, 2, 436 (1974).
- [33] I.M. Dmitruk, M.M. Bilyi, I.S. Gorban, Z.Z. Yanchuk. Proc. Fifteenth Int. Conf. Raman Specktroscopy. (August 11–16, Pittsburg, PA USA) Chichester–N.Y., Brisbane–Toronto–Singapore (1996). P. 874.
- [34] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. Наука, М. (1979). 432 с.
- [35] Ф. Гросс, Б.С. Разбирин. ФТТ **4**, 1, 207 (1962).