

Экситоны в моноклинном дифосфиде цинка. Ортоэкситон и поляритонные эффекты на $n = 1$ резонансе

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

Киевский университет им. Т. Шевченко,
252033 Киев, Украина

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

(Поступила в Редакцию 20 сентября 1999 г.
В окончательной редакции 6 марта 2000 г.)

В спектрах поглощения кристаллов β -ZnP₂ проведены количественные исследования водородоподобной экситонной В-серии для различных направлений волнового вектора и состояний поляризации излучения. Показано, что В-спектр составляет единую серию ортоэкситона с огибающими функциями S-типа, причем для членов серии с $n \geq 3$ к S-типу в дублетных линиях относятся низкоэнергетические компоненты. На $B_{n=1}$ экситонном резонансе существенно проявляются поляритонные эффекты и нарушается закон Бугера. Определены компоненты тензора силы осциллятора для переходов в экситонные состояния В-серии, а также параметры поляритонов на $B_{n=1}$ экситонном резонансе.

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

В области $n = 1$ экситонных резонансов при анализе низкотемпературного поглощения в кристаллах необходимо учитывать экситон-фотонное взаимодействие (смешивание) [1–3] не только для электрических дипольных экситонов [4–8], но также и для дипольно-запрещенных (квадрупольных) экситонов с весьма малой силой осциллятора, которые приводят к слабой пространственной дисперсии [9,10].

В оптических спектрах моноклинного дифосфида цинка β -ZnP₂ вблизи фундаментальной полосы поглощения, кроме водородоподобной С-серии синглетного электрически-дипольного экситона [11–14] и его смешанной моды [15], наблюдаются еще, по крайней мере две относительно слабые дипольно-запрещенные А- и В-водородоподобные экситонные серии [11–13,15]. Существенно, что хотя экситонная постоянная Ридберга $R_{\text{у}}$ для каждой серии линий поглощения оказывается различной, все серии с возрастанием главного квантового числа n сходятся практически к одному пределу $E_{\infty} = (1.6026 \pm 0.0002) \text{ eV}$ [13,15,16]. Это позволяет полагать, что серии С, В и А — экситонные состояния, образованные из волновых функций одной и той же пары электронных зон [15,16].

В-серия, магнитные свойства которой исследованы в работах [17,18], обусловлена, по мнению большинства исследователей, nS -состояниями триплетного экситона, отщепленного короткодействующим обменным взаимодействием [11,17–19]. Считается, что дублетные линии для членов этой серии с $n \geq 3$ возникают за счет смешивания огибающих волновых функций ортоэкситона в nS -состояниях симметрии Γ_1^+ с подходящей полносимметричной функцией из огибающих функций $3\Gamma_1^+ + 2\Gamma_2^+$ в nD -состояниях. При этом низкоэнергетические компоненты в дублетных линиях относят к D -состояниям [17–19]. В [13,16] предполагают, что

В-серия начинается с $n \geq 2$ и обусловлена переходами в nP -состояния синглетного экситона; при этом остается открытым вопрос о природе головной линии этой серии, так называемой В-линии. Свойства А-серии, которая также является собственной экситонной серией β -ZnP₂ [15], будут описаны в нашей следующей статье.

В данной работе впервые проведены для В-серии количественные исследования спектров экситонного поглощения с учетом поляритонных эффектов, направленные на выяснение ее природы.

1. Эксперимент

Спектры экситонного поглощения кристаллов β -ZnP₂ при температурах 1.7 К и выше определялись по спектрам пропускания и исследованы для различных направлений волнового вектора излучения $\mathbf{s} = \mathbf{q}/q$ и состояний поляризации вектора \mathbf{E} . Спектры измерены со спектральным разрешением 0.05 meV на аппаратуре, описанной в [15,20], и с погрешностью определения энергий фотонов (приведенных к длинам волн в вакууме) — $\pm 0.00003 \text{ eV}$. Из монокристаллов, выращенных в нашей лаборатории [15], алмазным отрезным кругом вырезались образцы нормально к основным кристаллографическим или кристаллофизическим направлениям. Плоскости среза в образцах имели разориентировку относительно кристаллографических осей не более 0.5° . Использовались также пластинки, отрезанные и сошлифованные параллельно естественным граням типа (100), (110) и (102). Напомним, что используется стандартная установка кристаллографических осей для моноклинной сингонии: моноклинная ось $C_2 \parallel \mathbf{b} \parallel Y$, $\mathbf{c} \parallel Z$, а ось \mathbf{a} лежит в зеркальной плоскости XZ под углом $\beta = 102.3^\circ$ к оси \mathbf{c} [15,21]. Для исследований использованы пластинки толщиной от 0.8 до 0.04 mm. После механиче-

ской полировки алмазными пастами АСМ-100 образцы подвергались мягкому химическому травлению в слабом растворе брома в метаноле. Исследованы также спектры экситонного отражения и пропускания кристаллов β -ZnP₂ при одноосной деформации сжатия. Усилие для одноосной деформации образцов создавалось в специальном устройстве с помощью рычага.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

2.1. Спектроскопические свойства В-спектра. На рис. 1 показан экситонный спектр качественного [15] образца β -ZnP₂ в традиционной геометрии, т.е. $s \perp (100)$. При поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в поглощении наблюдается водородоподобная В-серия линий четко до $n = 6$, а при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{e}$ в отражении — С-спектр синглетного экситона. В таблице приведены экспериментально наблюдаемые энергии линий В-спектра и энергии, рассчитанные в водородоподобном приближении по членам серии с $n = 3$ и 4 как для низкоэнергетических, так и высокоэнергетических компонент дублетов, а также их разность. Нужно отметить, что для В-серии энергии линий приведены только в [18] и они согласуются с нашими данными.

Как отмечалось в нашей предыдущей работе [15], при гелиевых температурах коэффициент поглощения α в максимуме $B_{n=1}$ -линии, а также ее интегральное поглощение (ИП) изменяются от кристалла к кристаллу, причем α сильно возрастает в более тонких образцах (рис. 1 в [15]). Например, в образце толщиной $d = 0.038$ mm α достигает 685 cm⁻¹. Сравнительно большое поглощение ($\alpha \sim 700$ cm⁻¹), наблюдаемое для $B_{n=1}$ -линии в тонких образцах, позволило авторам [17–19] сделать вывод о том, что В-серия вызвана слабо разрешенными дипольными переходами. На рис. 2, а приведена

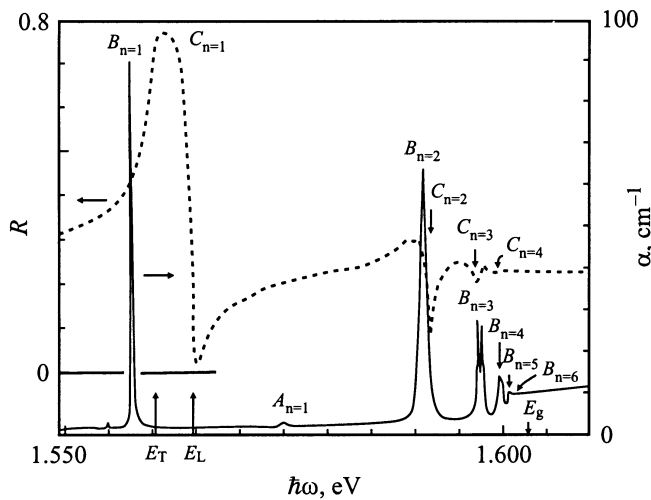


Рис. 1. Спектры экситонного поглощения кристалла β -ZnP₂ для $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (сплошная линия) и отражения для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (штриховая линия). $T = 1.7$ K, $d = 0.445$ mm.

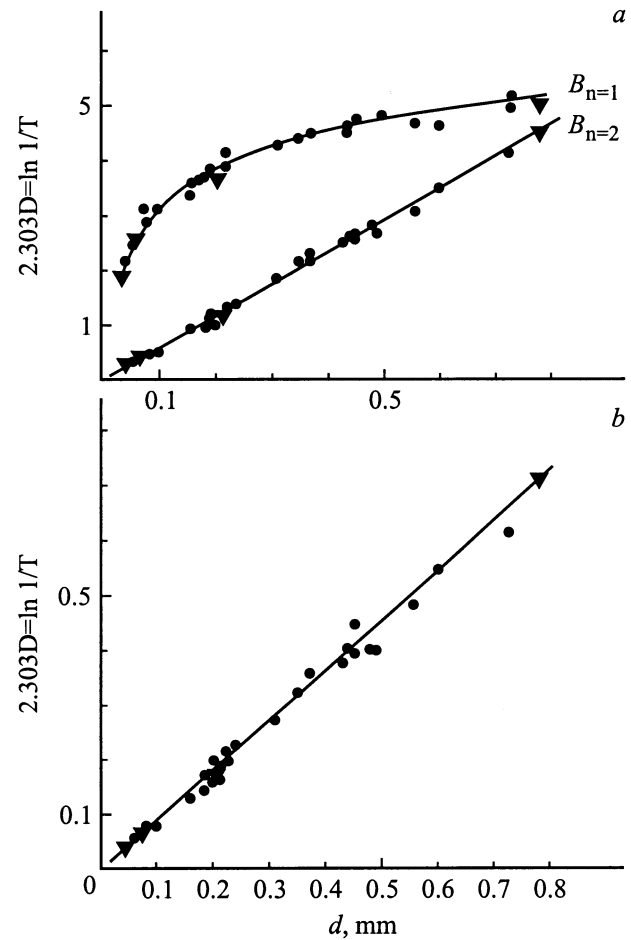


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D на линиях $B_{n=1}$ и $B_{n=2}$ при $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ от толщины образцов (а). Зависимость D в области зона-зонных переходов (б). $T = 1.7$ K.

оптическая плотность в минимуме пропускания $B_{n=1}$ - и $B_{n=2}$ -линий в зависимости от толщины для 30 образцов. Там же треугольниками показана оптическая плотность одного и того же образца при последовательном уменьшении его толщины. Неэкспоненциальная зависимость $2.303D = \ln T^{-1} = f(d)$ для $B_{n=1}$ -линии указывает на нарушение закона Бугера, что свойственно поглощению на $n = 1$ экситонных резонансах [4–8,22]. Для линии $B_{n=2}$, а также в области зона-зонных переходов ($\hbar\omega = 1.609$ eV) зависимость $\ln T^{-1}(d)$ оказывается линейной в соответствии с законом Бугера (рис. 2, б). В дальнейшем мы определяем "коэффициент поглощения" для $B_{n=1}$ -линии при низких температурах обычным способом и оперируем этой величиной без кавычек, подразумевая при этом, что физический смысл имеет пропускание. Необходимо отметить, что пропускание на $B_{n=1}$ -линии при толщине образцов $d \approx 0.4$ mm составляет $T \leq 0.4\%$, поэтому с ростом толщины заметно возрастает погрешность в измерении D .

В зависимости от направления волнового вектора и состояния поляризации излучения полуширина линии

$B_{n=1}$ изменяется. При $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ она при толщине образцов $d \approx 0.20 \text{ mm}$ (когда толщинная зависимость в поглощении еще не сильно проявляется) составляет $H \leq 0.2 \text{ meV}$. При других направлениях волнового вектора и таких поляризациях, когда есть составляющая вектора \mathbf{E} на ось $X \parallel (100) \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$, полуширина $B_{n=1}$ -линии увеличивается. Например, в геометрии $s \perp (100)$ при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, когда угол между индукцией \mathbf{D} и осью X в плоскости XY ($[\mathbf{b} \times \mathbf{c}] \mathbf{b}$) составляет $\varepsilon = 40.1^\circ$, $H \approx 0.28 \text{ meV}$, а в геометрии $s \perp (010)$ и $\mathbf{E} \parallel X$ $H \approx 0.32 \text{ meV}$. Когда же вектор s направлен вдоль оси $s(Z)$, то при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ $H \approx 0.20 \text{ meV}$, а при $\mathbf{E} \parallel X$ $H \approx 0.32 \text{ meV}$. Увеличение полуширины $B_{n=1}$ -линии можно объяснить тем, что в абелевой группе (кристаллический класс C_{2h}) для nS -состояний ортоэкситона в отсутствие внешнего магнитного поля остается случайное спиновое вырождение, и при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, вероятно, спектроскопически проявляются только состояния ортоэкситона симметрии $2\Gamma_1^-(y)$, а при $\mathbf{E} \parallel X$ проявляется и состояние $\Gamma_2^-(x)$ [15]. Эта анизотропия, по всей видимости, отражает проявление пространственной дисперсии на $B_{n=1}$ -ортоэкситонном резонансе.

Линия $B_{n=2}$ имеет довольно большую полуширину $H \cong 0.82 \text{ meV}$ со слабой отрицательной асимметрией [23] $\delta = (H^+ - H^-)/H = -0.02$. В дублете же с $n = 3$ низкоэнергетическая компонента имеет полуширину $H \approx 0.28 \text{ meV}$, а высокоэнергетическая — $H \approx 0.32 \text{ meV}$ без заметной асимметрии. Примерно такие же полуширины имеют компоненты для членов с $n \geq 4$. Значительное уширение и низкоэнергетическая асимметрия линии $B_{n=2}$, вероятно, вызвана межзонным рассеянием ортоэкситона из экситонной зоны с $n = 2$ в основное состояние с испусканием продольных оптических фононов с ненулевым волновым вектором [23,24]. Энергетическое расстояние между зонами $n = 2$ и 1 ортоэкситона при $\mathbf{k} = 0$ составляет 34.33 meV , что несколько больше энергии $\hbar\Omega = 31.5\text{--}33.7 \text{ meV}$ актуального фонона [19,25,26]. Слабая отрицательная асимметрия $B_{n=2}$ -линии указывает на малую величину экситон-фононного взаимодействия. Аналогичный зазор для зоны $n = 3$ составляет 39.5 meV ; для него нет подходящих фононов [25,26] (или их плотность состояний весьма низка), поэтому линии остаются относительно узкими и симметричными. Следует отметить, что в геометрии $s \perp (102)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ все линии В-спектра сужаются на $\approx 0.06 \text{ meV}$ и соответственно разрешение линий в дублетах увеличивается.

Из таблицы видно, что серия, состоящая из высокоэнергетических компонент дублетов, лучше подчиняется водородоподобной закономерности, чем серия из низкоэнергетических компонент. Это можно объяснить, предположив, что для состояний с $n \geq 3$ при $(s-d)$ -расщеплении низкоэнергетическими являются nS -состояния, а высокоэнергетическими — nD -состояния, для которых $|\Phi(\mathbf{r})|_{r=0}^2 = 0$, поэтому "поправки центральной ячейки" для них пренебрежимо малы.

Экспериментально наблюдаемые и рассчитанные в водородоподобном приближении энергии линий В-спектра, а также их разность

n	E_{exp} (eV)	E_H^{low} (eV)	$E_H^{\text{low}} - E_{\text{exp}}$ (eV)	E_H^{high} (eV)	$E_H^{\text{high}} - E_{\text{exp}}$ (eV)
1	1.55775	1.55388	-0.00388	1.55764	-0.00011
2	1.59108	1.59044	-0.00064	1.59143	0.00035
3	1.59721	1.59721	0	-	-
3	1.59768	-	-	1.59768	0
4	1.59958	1.59958	0	-	-
4	1.59987	-	-	1.59987	0
5	1.60070	1.60068	-0.00002	-	-
5	1.60090	-	-	1.60089	-0.00001
6	1.60137	1.60128	-0.00009	1.60144	0.00007

$$E_\infty = 1.60263 \text{ eV} \quad E_\infty = 1.60269 \text{ eV}$$

$$R_y^{\text{low}} = 0.04875 \text{ eV} \quad R_y^{\text{high}} = 0.04505 \text{ eV}$$

Примечание. Энергии линий в дублетах уточнялись разделением контуров.

Если серии С и В происходят от одной и той же пары электронной и дырочной зон, представляя собой nS -состояния $\Gamma_2^-(z)$ синглетного и $2\Gamma_1^-(y) + \Gamma_2^-(x)$ триплетного экситонов [15], то при деформации кристалла указанные серии должны сдвигаться с ростом напряжения одинаковым образом. При том ортосостояния с различной симметрией должны сдвигаться при одноосной деформации кристалла, вообще говоря, с разной скоростью. При одноосной деформации сжатия кристаллов $\beta\text{-ZnP}_2$ вдоль осей $\mathbf{c}(Z)$ и $\mathbf{b}(Y)$ оказалось, что с ростом напряжения от "нулевого"¹ до $\sim 300 \text{ MPa}$ С- и В-серии линейно смещаются в высокоэнергетическую сторону.² При $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$ и $s \perp (010)$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ С-серия, а для $\mathbf{E} \parallel X$ В-серия сдвигаются практически с одинаковой "скоростью": $\partial E/\partial P \approx 9.93 \cdot 10^{-6} \text{ eV/MPa}$. При $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}$ и $s \perp (100)$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ полосы С-серии, а для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ линии В-серии сдвигаются с большей скоростью, чем при $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$. При этом скорости смещения для линий с $n = 1$ несколько различаются: для $C_{n=1}$ — $\partial E/\partial P \approx 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ eV/MPa}$, а для $B_{n=1}$ — $\partial E/\partial P \approx 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ eV/MPa}$.

При $s \perp (010)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ наблюдаются $\Gamma_2^-(z)$ -состояния синглетного экситона, тогда как при $\mathbf{E} \parallel X$ проявляются вероятно, nS -состояния $\Gamma_2^-(x)$ ортоэкситона, и серии сдвигаются с одинаковой скоростью. При $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ наблюдаются nS -состояния $\Gamma_2^-(z)$ синглетного экситона, а при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в $1S$ -ортоэкситоне, вероятно, проявляются только состояния $2\Gamma_1^-(y)$. Поэтому указанные линии сдвигаются с несколько различными скоростями, что отражает, по всей видимости, обменно-деформационное расщепление ортоэкситона [27].

¹ "Нулевое" напряжение не исключает небольшого остаточного одноосного напряжения, вызванного наличием трения в системе рычага и пуансона, а также возможной квазипластичной деформации, возникающей при вдавливании образца при комнатной температуре в "подушки" из припоя ПОС-40.

² Положение полос для С-серии определялось по минимумам в дисперсионных контурах спектров отражения.

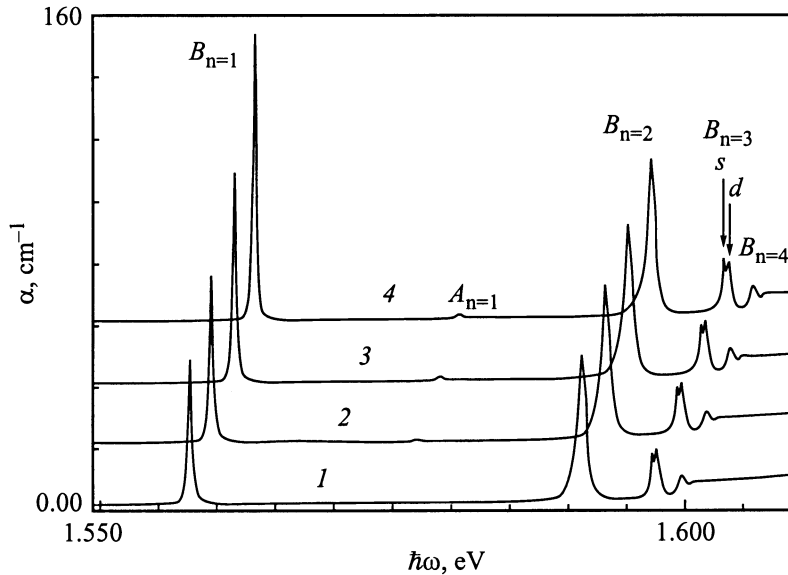


Рис. 3. Трансформация В-спектра при одноосной деформации сжатия вдоль оси **b** кристалла β -ZnP₂ после "квазипластичной" деформации его при комнатной температуре. **P**, МПа: 1 — 0; 2 — 120; 3 — 240; 4 — 360. **s** \perp (100) и **E** \parallel **b**, $T = 4.5$ К. Спектры 2–4 последовательно сдвинуты по оси ординат на 20 cm^{-1} .

При исследовании влияния на экситонные спектры β -ZnP₂ одноосной деформации вдоль оси **b** нами получен еще один весьма важный результат. Как обычно, для получения однородной деформации кристалла [28] перед измерениями образец размером $4.0 \times 2.80 \times 0.432 \text{ mm}$ был вдавлен при комнатной температуре в "подушки" из припоя ПОС-40 в течение $\sim 1 \text{ min}$ под нагрузкой $P \approx 240 \text{ МПа}$. Затем устройство с образцом было разгружено, помещено в криостат и охлаждено до 4.5 К. При регистрации спектров пропускания оказалось, что при "нулевой" нагрузке пропускание на $B_{n=1}$ -линии значительно возросло и составило $T \approx 5.85\%$ против $T \approx 0.35\%$ в свободном образце. Увеличилось также (\sim в 2 раза) пропускание на линии $B_{n=1}$ и на низкоэнергетических компонентах дублетных линий с $n \geq 3$ (обозначим их индексом *s*). С ростом напряжения, кроме сдвига спектра в высокоэнергетическую сторону, поглощение начало возрастать как на $B_{n=1}$ - и $B_{n=2}$ -линиях, так и на "s"-компонентах дублетных линий с $n \geq 3$ (рис. 3). При напряжении $\sigma \approx 360 \text{ МПа}$ спектр поглощения В-серии снова принял обычное соотношение интенсивностей (сравните с рис. 1). Оставляя пока в стороне вопрос о механизме селективного увеличения прозрачности на резонансах В-экситонного спектра (после "квазипластичной" деформации кристалла при комнатной температуре), обращаем внимание на одинаковый характер поведения $B_{n=1}$ -линии и низкоэнергетических компонент дублетных линий для $n \geq 3$. Это свидетельствует об их генетической связи, поэтому "s"-линии для $n \geq 3$ обусловлены не nD -состояниями [18,19], а, так же как и линия $B_{n=1}$ [17], nS -состояниями ортоэкситона. В водородоподобной системе "случайное" орбитальное вырождение уровней может быть снято нарушением цен-

тральной симметрии кулонова поля и спин-орбитальным взаимодействием [29]. С ростом одноосной деформации кристалла величина расщепления в дублетах с $n \geq 3$ не изменяется. Следовательно, указанное расщепление связано не кристаллическим полем, а релятивистскими эффектами. С учетом предполагаемой малости спин-орбитального расщепления валентной зоны [15,17] оно, по всей видимости, вызвано $\mathbf{j}\text{-}\mathbf{j}$ -взаимодействием, так как орбитальные моменты и их проекции в кристаллах низкой симметрии не сохраняются и в первом приближении магнитные моменты, связанные с орбитальным движением, равны нулю ("замораживание" орбитальных моментов кристаллическим полем [30]).

2.2. Процессы диссипации энергии экситонных поляритонов. Светоэкситоны или экситонные поляритоны поглощаются в кристалле, если происходит рассеяние их механической энергии, характеризующее параметром затухания γ , на диссипативной подсистеме: фононах, дефектах кристаллической структуры, а также вблизи поверхности [1]. Доля электромагнитной энергии экситонного поляритона, или сила экситон-фотонного взаимодействия, связана с эффектом "запаздывания" и характеризуется величиной продольно-поперечного расщепления, которое непосредственно определяется силой осциллятора экситонного перехода. Увеличивая температуру кристалла, параметр затухания γ можно плавно изменять. При определенной температуре T_c он достигает критического значения $\gamma \geq \gamma_c$, когда взаимодействие экситонов и фотонов пренебрежимо мало и кристалл теряет пространственную дисперсию. Это подтверждается потерей прозрачности на $n = 1$ экситонных резонансах [4–7,9]. Площадь под кривой при этом становится пропорциональной си-

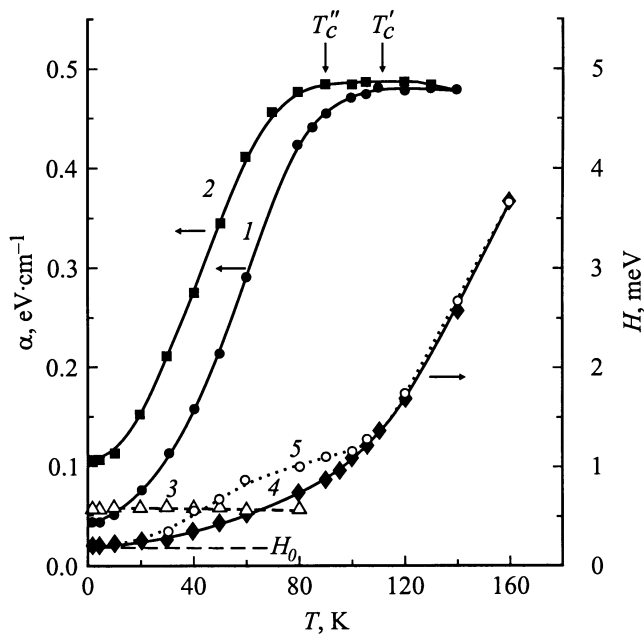


Рис. 4. Температурная зависимость интегрального поглощения в линиях $B_{n=1}$ (1 — $d = 0.205$, 2 — $d = 0.076$ mm) и $B_{n=2}$ (3), а также полуширины H $B_{n=1}$ -линии: 4 — химически полированный образец ($d = 0.076$ mm), 5 — механически полированный образец.

ле осциллятора экситонного перехода F [31,32] и не зависят больше от температуры и толщины образца в соответствии с полуклассической теорией экситонного поглощения [33].

На рис. 4 показана температурная зависимость интегрального поглощения A в $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}$ для $B_{n=1}$ - и $B_{n=2}$ -линий при $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ для двух образцов. В образце толщиной $d = 0.205$ mm ИП для $B_{n=1}$ -линии с ростом T увеличивается больше чем на порядок величины и выходит на насыщение при $T_c \approx 110$ K. Для линии $n = 2$ рост ИП с температурой весьма незначителен. В более тонком образце ($d = 0.076$ mm) насыщение для $B_{n=1}$ -линии наступает при меньшей $T_c \approx 90$ K в соответствии с общей тенденцией ИП на $n = 1$ экситонных резонансах в других полупроводниках, что вызвано возрастанием затухания в приповерхностных слоях [5,6].

В области насыщения ИП A_{sat} для $B_{n=1}$ -линии определены по полуклассической формуле [33] компоненты тензора силы осциллятора экситонного перехода на молекулу (элементарная ячейка $\beta\text{-ZnP}_2$ содержит восемь формульных единиц [21]) для трех кристаллофизических направлений. Для направления $s \parallel X \parallel [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$, или $s \perp (100)$, при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ она составляет $F_{n=1}^X = (8.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$ при $\varepsilon_b = 10$ [18], а для $s \parallel Y \parallel \mathbf{b}$ при $\mathbf{E} \parallel X$ и $\varepsilon_a = 7.8$ [18] — $F_{n=1}^Y = 2.6 \cdot 10^{-6}$. Для $s \parallel Z \parallel \mathbf{c}$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ — $F_{n=1}^Z \approx 8.2 \cdot 10^{-7}$, а при $\mathbf{E} \parallel X$ — $F_{n=1}^Z \approx 2.3 \cdot 10^{-6}$. Оказывается, что в направлении $s \parallel X$ отношение сил осцилляторов для членов В-серии подчиняется зависимости $F_n \propto 1/n^3$ ($F_{n=1}/F_{n=2} \approx 7.8$;

$F_{n=2}/F_{n=3} \approx 3.24$; $F_{n=3}/F_{n=4} \approx 2.35$), если считать, что дублетные линии с $n \geq 3$ вызваны "s-d" расщеплением [17–19]. В этом случае за счет смешивания анизотропной частью гамильтониана огибающих функций nS -состояний ортоэкситона симметрии $\Gamma_1^+(xz)$ с одной из трех функций nD -состояний той же симметрии часть силы осциллятора из nS -состояний перекачивается в nD -состояния [19,34,35]. Указанная зависимость является характерной чертой для экситонной серии S-типа [36]. Найденная величина $F_{n=1}^X$ оказалась на 4 порядка меньше силы осциллятора для 1S синглетного экситона (для этого же направления) — $F_{C_{n=1}}^X = 6.0 \cdot 10^{-3}$. Последняя рассчитана из продольно-поперечного расщепления $\delta_{\text{LT}} = 4.56 \cdot 10^{-3}$ eV, полученного авторами из анализа смешанной моды [15], при фоновой диэлектрической проницаемости $\varepsilon_c = 9.7$ [18]. Если В-серия представляет состояния синглетного экситона с огибающими функциями P-типа [13,16], дипольные переходы в которые запрещены по четности, то сила осциллятора должна подчиняться закономерности $F_n \propto (n^2 - 1)/n^5$ и давать иные соотношения для линий в серии: $F_{n=1}/F_{n=2} = 0$; $F_{n=2}/F_{n=3} = 2.848$; $F_{n=3}/F_{n=4} = 2.247$ [36]. Расхождение теории и эксперимента в этом случае трудно объяснить анизотропией эффективных масс и диэлектрической проницаемости. Более того, переходы в nP -состояния разрешены только в квадрупольном приближении [15] и должны иметь силу осциллятора значительно меньше полученных значений³, на что и указывают эксперименты по двухфотонному поглощению [37].

Предположение о поверхностной природе $B_{n=1}$ -линии [16] не нашло подтверждения в наших экспериментах. ИП для $B_{n=1}$ -линии остается в пределах погрешности измерений постоянным при изменении на порядок величины площади отверстия в калиброванной полевой диафрагме, ограничивающей падающий на образец поток излучения. Оно также практически не зависит от того, на какую поверхность падало излучение — естественную или механически полированную.

На рис. 4 показано также изменение полуширины H для $B_{n=1}$ -линии с температурой. С увеличением T от 1.7 до ~ 10 K полуширина $B_{n=1}$ -линии практически не изменяется (кривые 4 и 5). Поэтому пунктиром показано значение H_0 , которое включает постоянные составляющие γ_0 и γ_s , обусловленные рассеянием поляритонов на дефектах кристаллической структуры и в приповерхностных слоях соответственно. Дальнейшее повышение T приводит к сверхлинейной зависимости $H(T)$, что отражает рассеяние поляритонов сначала на акустических, а затем на продольных оптических фононах [7]. Кривой 5 показано изменение H для $B_{n=1}$ -линии в механически полированном с одной стороны образце ($d = 0.205$ mm), противоположная грань которого оставалась естественной. Зависимость $\gamma(T)$ для данного образца имеет перегиб в поляритонной

³ Например, в Cu_2O для дипольно-разрешенной P-серии для линии $s \parallel n = 2 F_2 = 2.8 \cdot 10^{-6}$ [33].

области температур $T \leq T_c$. Такая же зависимость $\gamma(T)$ наблюдалась и на более тонких механически полированных образцах. Отклонение зависимости $\gamma(T)$ в виде перегиба в области температур $T \leq T_c$ от плавной кривой (4), наблюдаемой в химически полированных образцах, можно объяснить поверхностными эффектами. После химического травления удалялись как механически поврежденный приповерхностный слой, так и окисный слой, а также адсорбированные молекулярные ионы. Эти результаты согласуются с предположением авторов [7] о влиянии поля поверхностного заряда на подобный ход зависимости $\gamma(T)$, наблюдаемый в ZnTe.

В работе [15] мы предположили, а теперь можно утверждать, что при гелиевых температурах уширение и асимметрия в высокоэнергетическую сторону контура $B_{n=1}$ -линии в некачественных кристаллах β -ZnP₂ обусловлены главным образом рассеянием экситонных поляритонов на дефектах решетки, а не внутризонным рассеянием экситонов на фононах [18]. Уширение и асимметрия контура $B_{n=1}$ -линии согласуются с теоретически предсказанными для экситонного поглощения при рассеянии экситонов на заряженных дефектах (без учета эффектов экранирования) [38,39]. Согласно [39], рассеяние экситонных поляритонов на положительно заряженных дефектах будет более интенсивным.

Изложенные выше экспериментальные данные говорят о том, что В-спектр представляет единую серию ортоэкситона, отщепленного обменным взаимодействием. Как известно, величина обменного расщепления вырожденного экситонного состояния равна удвоенному интегралу, который для nS -состояний приблизительно пропорционален $A \propto (e^2/d)(d/a_{ex})^3$, где d — межатомное расстояние в решетке, a_{ex} — боровский радиус экситона. В β -ZnP₂ расстояние между ближайшими атомами фосфора и цинка $d = 0.239$ nm [21], а боровский радиус $1S$ синглетного экситона $a_{ex} \sim 1.8$ nm, следовательно $2A \sim 2.8 \cdot 10^{-3}$ eV. Энергетическое расстояние $B_{n=1}$ экситона от энергии поперечного $C_{n=1}$ экситона $E_T = 1.5603$ eV [12,15] составляет $2.6 \cdot 10^{-3}$ eV, что практически совпадает с теоретической оценкой. Более того, короткодействующее обменное взаимодействие не приводит к зависимости энергии экситона от направления волнового вектора [40], что и наблюдается для В-серии [15].

Когда собственными состояниями кристалла являются светоэкситоны, на $n = 1$ экситонных резонансах при низких температурах нарушается закон Бугера: с уменьшением толщины образца ниже определенного значения d коэффициент поглощения растет [4–8]. Это обусловлено возрастанием γ за счет увеличения рассеяния экситонных поляритонов в приповерхностных слоях d_s по сравнению с внутренней областью кристалла d_i , в которой $\gamma = \gamma_0$ и определяется только диссипацией энергии светоэкситонов на дефектах кристаллической структуры [1,5,7,8]. Затухание экситонных поляритонов

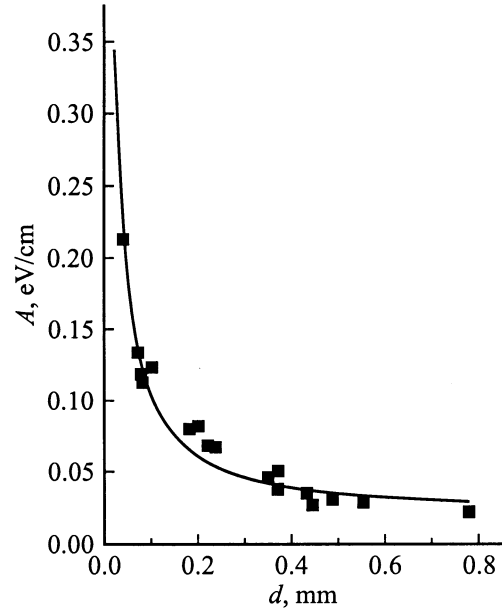


Рис. 5. Зависимость интегрального поглощения в $B_{n=1}$ -линии от толщины образца (точки — эксперимент при $T = 1.7$ K). Сплошная линия — теоретическая кривая по (1) с подгонными параметрами: $A_s = 0.46$, $A_i = 0.024$ eV·cm⁻¹, $d = 0.092$ mm.

существенно зависит от состояния поверхности. Так, после механической полировки образца при $d = 0.077$ mm полуширина $B_{n=1}$ -линии при $T = 1.7$ K составляла $H \cong 0.35$ meV, а после полирующего травления этого образца в слабом растворе брома в метаноле ($d = 0.076$ nm) уменьшилась в 2 раза — $H \cong 0.18$ meV. Уменьшение затухания поляритонов приводит также к снижению и интегрального поглощения примерно в 2 раза.

В [8] проанализирована толщинная зависимость поглощения на $n = 1$ резонансе дипольного экситона в GaAs и предложена эмпирическая формула, описывающая изменение ИП в зависимости от толщины

$$A(d) = A_i + 2 \frac{d_s}{d} A_s \left(1 - \frac{A_i}{A_s} \right), \quad (1)$$

где A_i — ИП во внутреннем, невозмущенном поверхностными эффектами слое толщиной d_i , d_s — толщина приповерхностного слоя, A_s — поглощение в приповерхностном слое. Предполагается, что с уменьшением толщины кристалла, когда $d \leq 2d_s$ (при идентичности условий на обеих поверхностях), ИП достигает насыщения, определяемого величиной критического затухания поляритонов γ_s^c в приповерхностных слоях. При этом также считается, что величины A_s и γ_s^c должны совпадать с A_{sat} и γ_c , характеризующими потерю поляритонных свойств и пространственной дисперсии кристалла на экситонном резонансе при $T \geq T_c$. В [8] предполагается также, что толщину d_s в GaAs определяет неоднородное поле F_s поверхностного заряда.

Подгонка по (1) зависимости $A(d)$ к экспериментальным данным для $B_{n=1}$ -линии (рис. 5) дала следующие подгоночные параметры: $d_s = 9.2 \mu\text{m}$, $A_s = 0.46$ и $A_i = 0.024 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Последние практически совпадают с экспериментальными данными: $A_{\text{sat}} = 0.48 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-1}$, а также с $A = 0.0025 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-1}$ для толстых образцов. Если в (1) заменить d на $d = d_i + 2d_s$ и определять $A(d_i)$, то при $d_i = 0$ также происходит насыщение $A(d \leq 2d_s) = A_s$, как это следует из формулы (14) для ИП при $\gamma = \gamma_c$, полученной в [32]. Следует отметить, что полученная оценка величины d_s на $B_{n=1}$ -ортоэкситонном резонансе в $\beta\text{-ZnP}_2$ на 2 порядка больше, чем $d_s = 0.11 \mu\text{m}$, найденная для $n = 1$ дипольного экситона в GaAs [8]. Следовательно, только одним полем F_s поверхностного заряда и связанным с ним изгибом зон трудно объяснить столь большую величину d_s в $\beta\text{-ZnP}_2$, так как фоновая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_b = 10$ в $\beta\text{-ZnP}_2$ [18] сравнима с $\epsilon_0 = 12.6$ в GaAs [41]. Если допустить, что концентрация основных носителей (дырок) в исследуемых кристаллах $\beta\text{-ZnP}_2$ на 2 порядка выше, чем $n < 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ в эпитаксиальном GaAs [8], то это приведет к полю на поверхности F_{0s} всего на порядок большему, чем в GaAs. Но при этом рост длины (радиуса) экранирования с увеличением концентрации носителей будет экспоненциально уменьшать приповерхностное поле $F_s(d) \sim F_{0s} \exp(-z/r_D)$ [42]. По всей видимости, толщина d_s определяется в основном поляритонными эффектами, а точнее частотой f превращения электромагнитной доли энергии светозэкситона в механическую, которая определяется силой осциллятора F экситонного перехода или продольно-поперечным расщеплением Δ_{LT} [1,31].

Оказывается, поглощение существенно возрастает, когда толщина образца становится меньше определенной величины, характерной для данного кристалла. Такой размерной толщиной для $B_{n=1}$ -ортоэкситона в $\beta\text{-ZnP}_2$, как уже отмечалось выше, является $d_{\text{dim}} \sim 0.2 \text{ mm}$, а для ортоэкситона (Γ_6) в GaSe — $d_{\text{dim}} \sim 0.02 \text{ mm}$ [22]. Для дипольного же экситона в GaAs $d_{\text{dim}} \sim 0.002 \text{ mm}$ [8]. Последняя величина также на 2 порядка меньше, чем в $\beta\text{-ZnP}_2$. Существенно, что силы осцилляторов для обсуждаемых переходов также последовательно отличаются примерно на порядок: $F_m^X = 8.2 \cdot 10^{-7}$ в $\beta\text{-ZnP}_2$, $F_m = 1.9 \cdot 10^{-5}$ в GaSe и $F = 4.98 \cdot 10^{-4}$ в GaAs.⁴ Частоты соответствующих светозэкситонных осцилляций для $\beta\text{-ZnP}_2$ и GaSe составляют $6.6 \cdot 10^{12}$ и $4.9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (получены из ИП по формуле $A_{\text{sat}} = \pi \hbar f^2 / 2c \sqrt{\epsilon_0}$ [31]), а для GaAs — $9.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (рассчитана по $\Delta_{\text{LT}} = 0.1 \text{ meV}$). Если в области d_s имеет место насыщение ИП [8], то эту толщину можно оценить как $d_s \approx v_g / 2f$ (v_g — групповая скорость), ибо в приповерхностном слое, где $\gamma = \gamma_c^s \geq f$, светозэкситон, совершив одну осцилляцию, превращается в механический экситон. Следовательно, чем меньше F

экситонного перехода, тем больше d_s и, наоборот. При этом прямой обратной пропорциональности не может существовать, особенно при больших F , так как в области экситонного резонанса показатель преломления добавочной волны возрастает во много раз и групповая скорость светозэкситона будет уменьшаться. При большой силе осциллятора поле поверхностного заряда может только увеличивать d_s , если глубина его проникновения $z_s > d_s$. Если допустить, что в $\beta\text{-ZnP}_2$ при $s \perp (100)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ на резонансе $B_{n=1}$ -ортоэкситона показатель преломления для обычной и добавочных волн слабо отличается от $\sqrt{\epsilon_b}$, и грубо положить $v_g \approx c / \sqrt{\epsilon_b}$, то $d_s \approx v_g / 2f = 7.2 \mu\text{m}$, что согласуется со значением, найденным из толщинной зависимости. Для дипольного экситона в GaAs такая оценка дает значение $d_s \approx 0.45 \mu\text{m}$, которое в 4 раза превышает полученное в [8]. Это вполне объяснимо, так как на дипольном резонансе для добавочной волны n значительно возрастает.

На основании имеющихся экспериментальных данных характерную, или размерную, толщину d_{dim} , ниже которой наблюдается сильная толщинная зависимость, можно оценить из отношения $2d_s/d_i \approx 0.1$ (при идентичности условий на обеих поверхностях). Тогда получается, что в $\beta\text{-ZnP}_2$ $d_{\text{dim}} \approx 2d_s + d_i = 22d_s = 0.202 \text{ mm}$, а в GaAs $d_{\text{dim}} \approx 22d_s = 2.42 \mu\text{m}$, что практически совпадает с экспериментальными оценками.⁵ Когда $2d_s/d_i \ll 0.1$, интегральное поглощение стремится к поглощению в "бесконечном" кристалле и определяется только затуханием γ_0 . В области $d_i \leq 20d_s$, где наблюдается сильная толщинная зависимость $A(d)$, очевидно, $\gamma_0 \leq \gamma \leq \gamma_s^c$.

Итак, оказывается, что "неклассическое" поведение поглощения с уменьшением температуры и толщины кристалла на резонансе $n = 1$ ортоэкситона в $\beta\text{-ZnP}_2$ во всех отношениях аналогично эффектам, наблюдаемым как на дипольном, так и на квадрупольном резонансах во многих полупроводниках. Все эти явления обусловлены поляритонными эффектами и пространственной дисперсией [5–10]. Следовательно, наблюдаемые на триплетном $n = 1$ экситоне в $\beta\text{-ZnP}_2$ поляритонные эффекты являются общими для экситонов в полупроводниках и указывают, что светозэкситонное взаимодействие на нижайших $n = 1$ экситонных резонансах в кристаллах даже для переходов с малой силой осциллятора игнорировать нельзя.

Список литературы

- [1] J.J. Hopfield. Phys. Rev. **112**, 5, 1555 (1958).
- [2] С.И. Пекар. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Наук. думка, Киев (1982). 295 с.
- [3] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. Наука, М. (1979). 432 с.
- [4] J. Voigt. Phys. Stat. Sol. (b) **64**, 2, 549 (1974).

⁵ К сожалению, для GaSe в [5] и [22] толщинные зависимости интегрального поглощения не приведены.

⁴ Величины F_m для GaSe рассчитаны с использованием $A_{\text{sat}} = 29.8 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-1}$ [5] и $\epsilon_0 = 7.6$ [36], а для GaAs по $\Delta_{\text{LT}} = 0.1 \text{ meV}$ [41], которое является средним между экспериментальными значениями 0.08 и 0.13 meV [42].

- [5] A. Bosacchi, B. Bosacchi, S. Franchi. Phys. Rev. Lett. **36**, 18, 1086 (1976).
- [6] Н.Н. Ахмедиев, Г.П. Голубев, В.С. Днепровский, Е.А. Жуков. ФТТ **25**, 7, 2225 (1983).
- [7] Г.Н. Алиев, О.С. Кошут, Р.П. Сейсян. ФТТ **36**, 2, 373 (1994).
- [8] Г.Н. Алиев, Н.В. Лукьянова, Р.П. Сейсян. ФТТ **40**, 5, 869 (1998).
- [9] Ф.И. Крейнгольд, В.Л. Макаров. Письма в ЖЭТФ **20**, 7, 441 (1974).
- [10] D. Fröhlich, A. Kulik, B. Uebbing, A. Mysyrowicz, V. Langer, H. Stolz, W. von der Osten. Phys. Rev. Lett. **67**, 17, 2343 (1991).
- [11] А.Б. Певцов, С.А. Пермогоров, А.В. Селькин, Н.Н. Сырбу. ФТП **16**, 8, 1399 (1982).
- [12] R.S. Berg, P.Yu., Th. Mowles. Sol. Stat. Commun. **46**, 2, 101 (1983).
- [13] 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).
- [14] O. Arimoto, M. Tachiki, K. Nakamura. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 12, 4351 (1991).
- [15] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, З.З. Янчук. ФТТ **41**, 2, 193 (1999).
- [16] I.S. Gorban, M.M. Bilyi, I.M. Dmitruk, O.A. Yeschenko. Phys. Stat. Sol. (b) **207**, 171 (1998).
- [17] T. Goto, S. Taguchi, K. Cho, Y. Nagamura, S. Takeyava, N. Miura. J. Phys. Soc. Jap. **59**, 2, 773 (1990); **58**, 10, 3822 (1989).
- [18] S. Taguchi, T. Goto, M. Takeda, G. Kido. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 9, 3256 (1988).
- [19] M. Sugisaki, O. Arimoto, K. Nakamura. J. Phys. Soc. Jap. **65**, 1, 23 (1996).
- [20] С.И. Бойко, И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, В.И. Осинский, И.А. Рожко. ФТП **27**, 5, 815 (1993).
- [21] M.E. Flett, Th.A. Mowles. Acta Cryst. **C40**, 1778 (1984).
- [22] М.С. Бродин, Ю.П. Гнатенко. Укр. физ. журн. **11**, 7, 759 (1966).
- [23] Y. Toyozava. J. Phys. Chem. Sol. **25**, 1, 59 (1964).
- [24] K. Shindo, T. Goto, T. Anzai. J. Phys. Soc. Jap. **36**, 3, 753 (1974).
- [25] I.M. Dmitruk, M.M. Bilyi, I.S. Gorban, Z.Z. Janchuk. In Proc. 5th Int. Conf. on Raman Spectr. Pitsburg, USA (1996). P. 874.
- [26] Н.Н. Сырбу. ФТП **26**, 6, 1069 (1992).
- [27] В.А. Киселев, А.Г. Жилич. ФТТ **13**, 8, 2398 (1971).
- [28] В.Д. Кулаковский, В.Б. Тимофеев, В.М. Эдельштейн. ЖЭТФ **74**, 1, 372 (1978).
- [29] Л.Д. Ландау, Е.Ф. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1989). 767 с.
- [30] Р. Уайт. Квантовая теория магнетизма. Мир, М. (1985). 303 с.
- [31] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976). 639 с.
- [32] Н.Н. Ахмедиев. ЖЭТФ **79**, 4, 1534 (1980).
- [33] Р. Нокс. Теория экситонов. Мир, М. (1966). 219 с.
- [34] J.-A. Deverin. Nuovo Cimento **B63**, 1, 1 (1969).
- [35] E. Mooser, M. Schlüter. Nuovo Cimento **B18**, 1, 164 (1973).
- [36] R.J. Elliott. Phys. Rev. **108**, 6, 1384 (1957).
- [37] D. Fröhlich, M. Schierkamp, J. Schubert, S. Spitzer, O. Arimoto, K. Nakamura. Phys. Rev. **B49**, 15, 10337 (1994-I).
- [38] В.Н. Ермаков, В.М. Ницович, Н.В. Ткач. Укр. физ. журн. **22**, 4, 653 (1977).
- [39] E. Skaitys, V. I. Sugakov, O.S. Zinets. Phys. Sol. (b) **58**, 1, 415 (1973).
- [40] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 583 с.
- [41] D.D. Sell, S.E. Stokowski, R. Dingle, J.V. Di Lorenzo. Phys. Rev. **B7**, 10, 4568 (1973).
- [42] L. Schultheis, I. Balslew. Phys. Rev. **B28**, 4, 2292 (1983).