

Параметры экситонного поглощения в кристалле TlGaS_2

© И.С. Горбань*, О.Б. Охрименко

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03127 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 17 октября 2000 г.
В окончательной редакции 2 апреля 2001 г.)

Показано, что, поскольку форма кривой экситонного поглощения в кристалле TlGaS_2 описывается антирезонансным контуром Фано, экспериментально наблюдаемый экситонный пик соответствует модифицированному состоянию, возникающему в результате конфигурационного взаимодействия дискретного состояния (экситона) с квазинепрерывным континуумом состояний зоны проводимости. Рассчитана сила осциллятора для перехода в дискретное ("чистое") экситонное состояние, которая составляет $F_0 = 1.22 \cdot 10^{-2}$. Получены правила отбора экситонного перехода для двух предполагаемых групп симметрии D_{2h} и D_{4h} . В результате анализа правил отбора для экситонного перехода, разрешенного в дипольном приближении, сделан вывод о том, что группой симметрии кристалла TlGaS_2 следует считать группу D_{2h} .

Кристаллы TlGaS_2 относятся к тройным слоистым полупроводникам. Согласно литературным данным, наблюдаемый на краю прямого поглощения узкий пик обусловлен образованием прямого экситона в центре зоны Бриллюэна [1].

До настоящего времени нет полной определенности относительно группы симметрии кристалла TlGaS_2 . Наиболее часто для описания его свойств использовалась фактор-группа симметрии C_{2h} , однако количество мод, активных в спектрах КРС и ИК, рассчитанное с использованием данной группы симметрии, значительно превышает количество линий КРС и ИК, наблюдаемых в экспериментальных спектрах [2,3].

Авторы [2] симметризируют структуру слоя TlGaS_2 , незначительно смещая атомы внутри слоя до тетрагональной структуры с пространственной группой D_{2d}^5 . Введя межслоевую операцию инверсии и сохраняя элементы симметрии слоя, они получают гипотетическую структуру с пространственной группой D_{4h}^{15} с элементарной ячейкой, содержащей два слоя. При таком приближении число допустимых теорией групп мод и полученных экспериментально согласуется лучше. В этом случае возможными группами симметрии слоя предлагаются группы D_{2d} , D_{2h} , D_{4h} . На основании анализа поляризационных зависимостей и изучения структуры спектров КРС и ИК предлагаются две возможные группы симметрии кристалла TlGaS_2 : D_{2h} [2] и D_{4h} [3].

На основании сопоставления правил отбора для экситонных переходов и экспериментальных данных можно определить, какая из двух предложенных групп является предпочтительной. Для этого необходимо выяснить, являются ли наблюдаемые экситоны разрешенными в дипольном приближении. Чтобы ответить на этот вопрос, нужно рассчитать силу осциллятора для перехода в экситонное состояние.

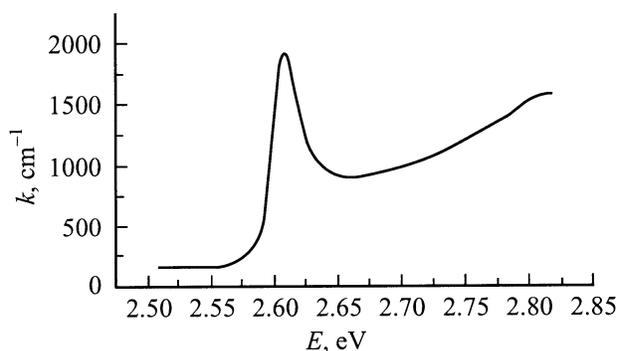
Настоящая работа посвящена определению симметрии экситонных зон и расчету силы осциллятора перехода

по спектрам оптического поглощения кристаллов, полученных при температуре 1.8 К. При такой температуре экситон-фононное взаимодействие меньше, чем экситон-фотонное, поэтому форма линии экситонного поглощения характеризуется малыми искажениями.

1. Эксперимент

Образцы для измерений приготавливались методом скалывания по плоскостям спайности. Готовые образцы для измерений имели вид тонких пластин, толщина которых находилась в пределах $d = 0.0020 - 0.0070$ см. Степень чистоты кристаллов контролировалась по отсутствию люминесценции, обусловленной примесями или дефектами, а степень параллельности поверхностей — по совершенству интерференционной картины в области пропускания. Были исследованы спектры поглощения как в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$, так и в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$ (\mathbf{z} — оптическая ось кристалла, перпендикулярная плоскости слоя).

Спектр поглощения кристалла TlGaS_2 ($d = 21 \mu\text{m}$) при температуре 1.8 К приведен на рисунке.



Спектр поглощения кристалла TlGaS_2 при температуре 1.8 К.

2. Расчет силы осциллятора

Достаточно часто при расчете силы осциллятора пользуются значением интегрального показателя поглощения, рассчитанного по площади под кривой пропускания. Однако при низких температурах (порядка 1.8 К) такой расчет, согласно [4], приводит к некорректным значениям силы осциллятора. Поэтому при низких температурах силу осциллятора перехода в экситонное состояние необходимо рассчитывать с учетом поляритонных эффектов. Авторами настоящей статьи [5] была рассчитана сила осциллятора для перехода в экситонное состояние в кристалле TlGaS₂ с учетом поляритонных эффектов, которая составляет $F = 1.33 \cdot 10^{-2}$, что соответствует переходу, разрешенному в дипольном приближении.

3. Форма линии экситонного поглощения

Анализ формы линии для экситонного поглощения в TlGaS₂ [6] показал, что форма пика экситонного поглощения в кристалле TlGaS₂ наиболее точно описывается антирезонансным контуром Фано [7]

$$f(\varepsilon, q) = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2}, \quad (1)$$

где

$$\varepsilon = \frac{E - E_{\text{ex}} - E'}{\frac{1}{2}\Gamma_a}, \quad (2)$$

E_{ex} — энергия, отвечающая дискретному состоянию (экситону), E' — добавка к энергии дискретного состояния, возникающая за счет конфигурационного взаимодействия; величина $E_{\text{ex}} + E'$ определяет экспериментально регистрируемое положение резонансной линии, Γ_a — полуширина антирезонансного контура.

Наилучшему согласованию расчетных и экспериментальных результатов отвечают следующие значения параметров: $E_{\text{ex}} = 2.605$ eV, $\Gamma_a = 0.011$ eV и параметр антирезонанса Фано $q = 3.5$. Согласно [7], величина q^2 определяется отношением интенсивностей (т.е. практически отношением соответствующих сил осцилляторов) оптического перехода в модифицированное состояние дискретного спектра Φ и в невозмущенное состояние непрерывного спектра ψ_E

$$\frac{1}{2}\pi q^2 = \frac{|\langle \Phi | \mathbf{p} | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | \mathbf{p} | i \rangle|^2 \Gamma_a}. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{p} — оператор дипольного момента, Γ_a — полуширина антирезонансного контура. Поскольку экспериментально регистрируется спектральное положение линий поглощения, соответствующее модифицированному состоянию, возникающему в результате конфигурационного взаимодействия дискретного состояния (в данном случае экситона) с непрерывным континуумом состояний

(электронные состояния в зоне проводимости), определенная в [5] сила осциллятора перехода в экситонное состояние для кристалла TlGaS₂ соответствует переходу в модифицированное состояние. Силу осциллятора для перехода в чистое экситонное состояние определим по формуле [7]

$$\begin{aligned} |\langle \varphi | \mathbf{p} | i \rangle|^2 &= \frac{1}{2}\pi(q^2 - 1)\Gamma_a |\langle \psi_E | \mathbf{p} | i \rangle|^2 \\ &= |\langle \Phi | \mathbf{p} | i \rangle|^2 - \frac{1}{2}\pi\Gamma_a |\langle \psi_E | \mathbf{p} | i \rangle|^2 = \frac{q^2 - 1}{q^2} |\langle \Phi | \mathbf{p} | i \rangle|^2, \quad (4) \end{aligned}$$

где φ — волновая функция дискретного состояния.

Поскольку рассчитанная ранее сила осциллятора для модифицированного состояния равна $F = 1.33 \cdot 10^{-2}$, на основании (4) получаем, что сила осциллятора для перехода в чистое экситонное состояние составляет $F_0 = 1.22 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, переход в чистое экситонное состояние разрешен в дипольном приближении.

4. Симметрия экситонных зон

Оценка правил отбора для экситонного перехода с использованием методов теоретико-группового анализа также должна привести к разрешенному в дипольном приближении переходу.

Согласно литературным данным [8], валентная зона в кристалле TlGaS₂ образована одноэлектронными состояниями ионов серы, а зона проводимости — одноэлектронными состояниями ионов галлия.

В соответствии с методом линейной комбинации атомных орбиталей волновые функции электронов в валентной зоне следует представлять в виде линейной комбинации волновых функций внешних заполненных электронных оболочек ионов, образующих кристалл. Поскольку рассматриваются только самые верхние уровни валентной зоны и самые нижние уровни зоны проводимости, зоны следует "строить" из тех оболочек, которые в первую очередь претерпевают изменения, если ион приобретает или теряет электрон.

Согласно [9,10], формулу соединения TlGaS₂ можно представить в виде $\text{Tl}^+(\text{Ga}^{3+}\text{S}_2^{2-})^{1-}$. Учитывая изменения конфигураций ионов S^{2-} и Ga^{3+} при потере или добавлении электрона, получим, что потолок валентной зоны обусловлен p -состояниями иона серы $3p^5$ (терм ${}^2P_{1/2}$), а зона проводимости будет обусловлена s -состояниями иона галлия $3d^{10}4s$ (терм ${}^2S_{1/2}$).

Рассмотрим классификацию энергетических уровней валентной зоны и зоны проводимости по неприводимым представлениям двух возможных групп симметрии D_{2h} [2] и D_{4h} [3].

Согласно [11], позиционная симметрия атомов S и Ga в слое с симметрией D_{4h} описывается следующими группами: группа C_{2v} для S и группа D_{2d} для Ga. Применим для нахождения симметрии валентной зоны и зоны проводимости метод корреляционных диаграмм. Согласно этому методу состояния валентной зоны и зоны проводимости должны индуцироваться неприводимыми представлениями соответствующих групп позиционной симметрии.

Поскольку валентная зона в $TiGaS_2$ строится из p -состояний серы (терм ${}^2P_{1/2}$), состояния валентной зоны индуцируются локальными функциями, симметрия которых описывается представлением E' двойной группы C'_{2v} , а состояния зоны проводимости, образованной из s -состояний Ga, индуцируются локальными функциями, симметрия которых описывается неприводимыми представлениями E'_2 двойной группы D'_{2d} . На основании корреляционных диаграмм для двух возможных фактор-групп кристалла D_{2h} и D_{4h} проведем анализ правил отбора для экситонных переходов. При этом предполагается, что группой симметрии слоя в обоих случаях является группа D_{4h} , следовательно, позиционная симметрия атомов галлия и серы также сохраняется для обоих случаев.

1) Полагаем, что фактор-группой кристалла является группа D_{4h} . Согласно корреляционной диаграмме представлению E' группы C'_{2v} формально соответствуют четыре представления группы D'_{4h} : E'_{1g} , E'_{1u} , E'_{2g} и E'_{2u} . Формально представлению, соответствующему состоянию ${}^2P_{1/2}$, должно отвечать одно представление группы D'_{4h} размерности 2. Поскольку рассматриваемая электронная конфигурация содержит пять p -электронов, состояние ${}^2P_{1/2}$ является нечетным и представления E'_{1g} и E'_{2g} должны быть исключены из рассмотрения. Из двух оставшихся представлений E'_{1u} и E'_{2u} предпочтение следует отдать представлению E'_{1u} , так как оно может быть получено непосредственно по формулам для определения представления, соответствующего исходному уровню ${}^2P_{1/2}$ в группе симметрии D'_{4h} .

Аналогичным образом рассмотрим состояние ${}^2S_{1/2}$ для s -электрона, присоединившегося к иону Ga^{3+} . Поскольку в данном случае возникающая электронная конфигурация соответствует четному состоянию, из двух представлений группы D'_{2h} , E'_{2g} и E'_{2u} , указанных в корреляционной диаграмме, следует выбрать представление E'_{2g} . Таким образом, получаем

$$\Gamma_v = E'_{1u}, \quad \Gamma_c = E'_{2g}. \quad (5)$$

Для S -состояния экситона получим

$$\Gamma_{ex} = B_{1u} + B_{2u} + E_u, \quad (6)$$

а для P -состояния экситона —

$$\Gamma_{ex}(p_{x,y}) = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g, \quad (7)$$

$$\Gamma_{ex}(p_z) = B_{1g} + B_{2g} + E_g. \quad (8)$$

Поскольку основное состояние кристалла считается полносимметричным, дипольно разрешены следующие компоненты S -экситона: E_u — в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$; для P -экситона все компоненты являются дипольно запрещенными.

2) Полагаем, что фактор-группой кристалла является группа D_{2h} . В этом случае следует отметить, что корреляционная диаграмма строится по обычной для слоистых кристаллов схеме: рассматривается последовательное изменение симметрии локального состояния при переходе от позиционной группы симметрии атома в слое (C_{2v} для серы и D_{2d} для галлия) через группу

симметрии слоя (D_{4h}) к группе симметрии кристалла (D_{2h}). После допущений, аналогичных сделанным при рассмотрении группы симметрии D_{4h} , получаем

$$\Gamma_c = E^+, \quad \Gamma_v = E^-. \quad (9)$$

Для экситонных состояний получаем

$$\Gamma_{ex}(s) = E^+ \times E^- = A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u},$$

$$\Gamma_{ex}(p_z) = E^+ \times E^- \times B_{1u} = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g},$$

$$\Gamma_{ex}(p_x) = E^+ \times E^- \times B_{2u} = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g},$$

$$\Gamma_{ex}(p_y) = E^+ \times E^- \times B_{3u} = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}. \quad (10)$$

В данном случае правилами отбора дипольно разрешены для S -экситона переходы для следующих компонент: B_{1u} — в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$, B_{2u} — в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$, B_{3u} — в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$. P -экситон правилами отбора в дипольном приближении запрещен.

На основании полученных правил отбора для экситонных переходов можно определить группу симметрии кристалла. Поскольку, согласно экспериментальным данным, экситонный переход разрешен в дипольном приближении и пик поглощения присутствует как в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$, так и в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$, группой симметрии кристалла нужно считать группу D_{2h} .

Таким образом, результаты данной работы позволяют заключить, что симметрия валентной зоны и зоны проводимости описывается неприводимыми представлениями группы D'_{2h} — E^- и E^+ соответственно, а симметрия S -экситона — представлениями $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ группы D_{2h} . Сила осциллятора для чистого экситонного состояния, рассчитанная на основании того, что форма кривой экситонного поглощения наилучшим образом описывается антирезонансным контуром Фано, составляет $F_0 = 1.22 \cdot 10^{-2}$.

Список литературы

- [1] S.G. Guseinov, G.D. Guseinov, N.Z. Gasanov, S.B. Kyazimov. Phys. Stat. Sol. **V133**, 1, K25 (1986).
- [2] Н.Н. Сырбу, В.Э.Львин, И.Б. Заднипру, Х. Нойманн, X. Соббота, В. Риеде. ФТП **26**, 2, 232 (1992).
- [3] Ю.И. Дурнев, Б.С. Кульбуджев, В.И. Торгашев, Ю.И. Юзин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **53**, 7, 1300 (1989).
- [4] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976). 640 с.
- [5] И.С. Горбань, О.Б. Охрименко. УФЖ **44**, 9, 1115 (1999).
- [6] И.С. Горбань, О.Б. Охрименко. Докл. НАН Украины **4**, 106 (1998).
- [7] U. Fano. Phys. Rev. **124**, 6, 1866 (1961).
- [8] С.Ф. Терехова, Н.А. Онищенко, Г.Д. Гусейнов. УФЖ **28**, 10, 1557 (1983).
- [9] Н.М. Гасанлы, Н.Н. Мельник, А.С. Рагимов, В.И. Тагиров. ФТТ **26**, 2, 558 (1984).
- [10] С.Г. Абдуллаева, С.С. Абдинбеков, Г.Г. Гусейнов. ДАН АзССР **36**, 8, 34 (1980).
- [11] N.M. Gasanly, B.N. Mavrin, Kh.E. Sterin, V.I. Tagirov, Z.D. Khalafov. Phys. Stat. Sol. **B86**, 1, K49 (1978).