

ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИИ НА ЭКСИТОННЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ДИФОСФИДЕ ЦИНКА

Сырбу Н. Н.

Исследованы экситонные спектры отражения и поглощения при 77 и 2 К различных типов кристаллов при различных ориентациях вектора поляризации E и волнового вектора k излучения относительно главных осей кристалла. Показано, что экситонный диполь в кристаллах разных типов ориентирован по-разному. Исследована форма экситонных линий отражения и λ -модулированного отражения и показано, что изменяется механизм экситон-фононного взаимодействия в кристаллах моноклинного и «ромбического» типа. Исследования спектров отражения в области собственных межзонных переходов (до 6 эВ) в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ с четырех типов кристаллов показали, что изменение стехиометрии состава приводит к изменению практически всех межзонных энергетических интервалов. Обнаружены исчезновение двух собственных колебательных мод и ослабление двухфононного поглощения в результате изменения стехиометрии. Исследованные разновидности кристаллов являются политипами черного ZnP_2 .

Исследования кристаллов ZnP_2 моноклинной модификации показали существование в них свободных экситонных состояний [¹⁻⁹] обратной водородоподобной серии, обусловленной биэлектронно-примесным комплексом [¹⁰⁻¹²]. Исследованы разные типы кристаллов с различающимися оптическими спектрами в области экситонного поглощения [^{2, 4, 9, 13, 14}]. Обнаружены фазовые переходы с изменением показателя преломления и параметра кристаллической решетки типа «дьявольская лестница» [^{15, 16}]. Рентгеноструктурные исследования кристаллов с различающимися свойствами не позволили убедительно установить принадлежность этих кристаллов к политипам.

В данной работе исследованы экситонные спектры отражения и поглощения при различных ориентациях поляризованного электрического E и волнового k векторов относительно осей кристалла a , b , c разных типов кристаллов. Проанализирована форма линий экситонных спектров отражения и λ -модулированного отражения. Исследованы спектры отражения в глубине полосы поглощения (1—6 эВ), обусловленной электронными межзонными переходами, спектры отражения в области (10—50 мкм) однофононных колебательных резонансов и поглощение в области двухфононных колебательных процессов.

Методика эксперимента

Кристаллы ZnP_2 черной модификации получены из газовой фазы в закрытой кварцевой ампуле. Область гомогенности для соединений $A^{IV}B_2^V$ составляет ~ 2 ат% Р, что позволяет исследовать влияние отклонения от стехиометрии (по фосфору) на оптические спектры ZnP_2 . Избыточное относительно стехиометрии содержание фосфора в ампуле приводит к росту монокристаллов, обладающих характерными признаками двойников. При этом кажущееся двойникование происходит в размерах нескольких постоянных моноклинной решетки, что приводит к ромбической (D_2^4) макросимметрии

Таблица 1

Параметры решетки кристаллов ZnP_2 разных типов

Пространственная группа	Параметры решетки			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$
C_{2h}^5	8.85	7.2	7.56	102.3
D_2^4 (I)	—	7.1	7.56	90
D_2^4 (II)	—	7.3	7.6	90
D_2^4 (III)	—	7.9	7.7	90
D_2^4 (IV)	—	7.3	7.8	90

[¹⁻⁴]. Одновременно не исключена возможность того, что эти кристаллы являются политипами, о существовании которых сообщалось в [^{13, 14}]. В табл. 1 приведены параметры решеток кристаллов ZnP_2 пяти типов, отобранных из различных технологических партий и полученных при различных давлениях паров фосфора в запаянной ампуле. Параметр решетки a не удалось определить, так как кристаллы подобны двойникам. Этот параметр различается для каждого типа кристаллов.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a* (кривая 1) представлены спектры отражения кристаллов ZnP_2 в поляризации $E \parallel c$, в которых наблюдаются две разрешенные экситонные серии, основные состояния ($n=1$) которых обозначены A и C [^{1, 5}]. Этот тип кристаллов наиболее близок по стехиометрии к составу ZnP_2 с симметрией C_{2h}^5 . В поляризации $E \perp c$ переходы в экситонные состояния запрещены и они проявляются в спектрах поглощения (рис. 1, *б*, кривая 1). Результаты рентгеноструктурного анализа (параметры решетки) приведены в табл. 1. На рис. 1, *a* (кривая 2) представлены спектры отражения кристаллов другого типа (тип I), в которых линия $n=1$ свободного экситона имеет большую силу осциллятора [^{2, 5}]. В спектрах поглощения этих кристаллов в поляризации $E \parallel c$ наблюдается при 2 К серия линий $n=1-7$ [²]. Некоторые линии этой серии расщеплены. Поглощение при 77 К для этих кристаллов показано на рис. 1, *б* (кривая 2). Кристаллы, полученные при высоких давлениях фосфора в ампуле, отнесены к «ромбическому» типу II. В спектрах отражения этих кристаллов в поляризации $E \parallel c$ проявляется одна разрешенная экситонная серия (рис. 1, *a*, кривая 3). Спектры отражения этих кристаллов в $E \parallel c$ идентичны спектрам отражения кристаллов типа I. Поэтому кривые 2 и 3 практически совпадают. В поляризации $E \perp c$ в спектрах отражения кристаллов типа II обнаруживается дополнительная серия экситонных линий (серия D , рис. 1, *б*, кривая 3). Серия D обнаруживается только в спектрах поглощения в поляризации $E \perp c$ и по интенсивности переходов в основное состояние близка к интенсивности переходов $n=1$ для A - и C -экситонов в поляризации $E \perp c$ (т. е. там, где они запрещены).

При значительном отклонении от стехиометрии были получены кристаллы ZnP_2 черной модификации типа III (табл. 1). В спектрах отражения таких кристаллов наблюдаются три полосы: A , C и E (рис. 1, *a*, кривая 4), которые обусловлены s -состояниями экситонов. Сила осциллятора этих пере-

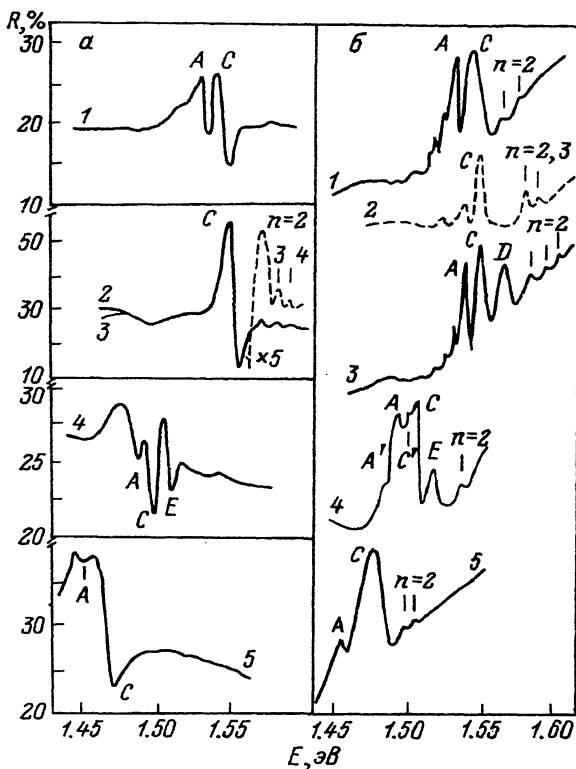


Рис. 1. Спектры отражения (а) и поглощения кристаллов (б).

$\text{ZnP}_2\text{-C}_2\text{B}_4$ (1), ромбической макросимметрии D_2^4 типа I (2), типа II (3), типа III (4) и типа IV (5) при 77 К.

ходов по сравнению с аналогичными переходами в кристаллах типа I и II в 5—6 раз меньше. В спектрах поглощения также обнаруживаются линии A, C, E и дополнительные полосы A и C (рис. 2, б, кривая 4). Предполагаем, что линия E является линией $n=1$ новой экситонной серии. В этих кристаллах полоса $n=1$ E-экситона обнаруживается при энергии 1.512 эВ, а линии $n=1$ A- и C-экситонов смещены в длинноволновую область относительно трех вышеуказанных типов соответственно на 49.6 и 47.7 мэВ. В коротковолновой области спектра наблюдается пик при 1.537 эВ, который, возможно, связан с переходом в состояние $n=2$ наиболее интенсивной серии C-экситона.

В кристаллах, полученных на границе области гомогенности (тип IV), в поляризации $E \parallel c$ в спектрах отражения присутствуют две линии: A и C, обусловленные основными состояниями экситонов, причем полоса $n=1$ A-экситона значительно слабее, чем C-экситона (рис. 1, а, кривая 5). В спектрах поглощения ($E \perp c$) также обнаруживаются соответствующие линии A- и C-экситонов при 1.449 и 1.466 эВ. Из спектральных положений резонансных энергий состояний $n=2$ и $n=3$ определены экситонные постоянные Ридберга R и соответствующие межзонные энергетические зазоры E_g (табл. 1—3). Для этого типа кристаллов наблюдается смещение экситонных серий в инфракрасную область спектра на 85 мэВ по сравнению с аналогичными спектрами кристаллов типа I.

На рис. 2 представлены спектры отражения ромбических кристаллов типа II при 2 К. В поляризации $E \parallel c$ проявляются линии $n=1, 2$ и 3 серии

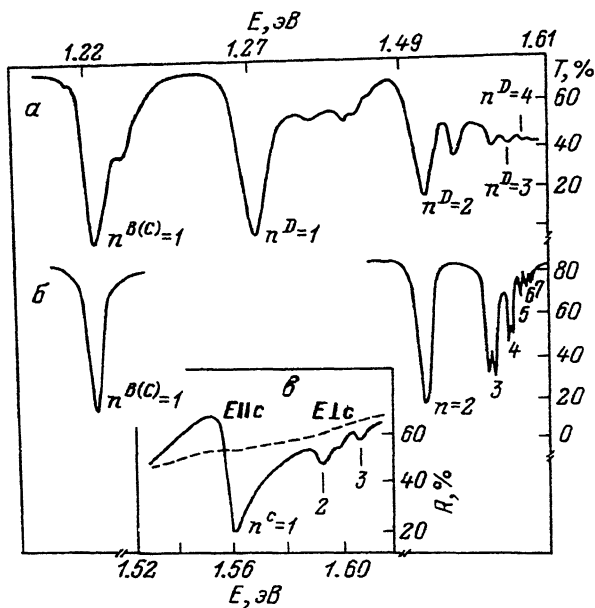


Рис. 2. Спектры пропускания ромбических кристаллов ZnP_2 типа II (а), типа I (б) и спектры отражения кристаллов типа II при 2 К.

Таблица 2

Параметры экситонных состояний $n=1$ в ZnP_2 при 77 К

Экситон	$\hbar\omega_{LT}$, мэВ	$\hbar\omega_0$, эВ	$\hbar\Gamma$, мэВ	M	$f \cdot 10^{-3}$	ϵ_0
A	0.97	1.5492	1.6	$5m_0$	1.2	9.2
C	1.9	1.5591	4.5	$5m_0$	2.0	7.8
B (C)	3.1	1.5567	2.3	$3m_0$	4.2	10.1

С соответственно при энергиях 1.5644, 1.5909 и 1.5976 эВ. Постоянная Ридберга $R=0.048$ эВ и ширина запрещенной зоны $E_g=1.603$ эВ. Спектры поглощения этих кристаллов в $E \perp c$ содержат серии C и D с $n=1, 2, 3$ и 4 при энергиях 1.5744, 1.5939, 1.5997 и 1.6011 эВ. Постоянная Ридберга для серии D $R=0.042$ эВ и $E_g=1.604$ эВ (рис. 2, а).

Спектры поглощения при 2 К в поляризации $E \perp c$ кристаллов типа I содержат серию C с $n=1, 2, \dots, 7$ (рис. 2, б).¹ Постоянная Ридберга $R=0.047$ эВ и $E_g=1.602$ эВ. Для моноклинных кристаллов наблюдается серия A с $n=1, \dots, 4$ при 1.5583, 1.5848, 1.5976 эВ соответственно. Постоянная Ридберга $R=0.046$ эВ и $E_g=1.596$ эВ. По измерениям модулированных по длине волны спектров поглощения полосы $n=1$ при 77 К определено продольно-поперечное расщепление D- и C-экситонов, равное 4.8 и 4.7 мэВ соответственно.

Таким образом, измеренные спектры отражения кристаллов ZnP_2 показывают, что существуют различные типы кристаллов. Наиболее интенсивные линии $n=1$ экситонов наблюдаются в ZnP_2 моноклинной симметрии C_{2h}^2 и ромбической симметрии типа I. Для этих двух типов кристаллов анализировалась форма линий экситонных состояний $n=1$ [13].

¹ Далее триплетное состояние C-экситона обозначено как B(C).

Таблица 3

Параметры экситонов в кристаллах ZnP_2 четырех типов

Кристалл	Экситоны	Разрешающая поляризация	Зона	Эксперимент, эВ	Расчет, эВ	Постоянные R и E_g , эВ	
C_{2h}^5 $n = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$	A	E c	$n = 1$	1.5583	1.5503	$R = 0.46$ $E_g = 1.5963$	
			$n = 2$	1.5848	1.5948		
			$n = 3$	1.5912	1.5912		
			$n = 4$	1.5976	1.5975		
	C	E c	$n = 1$	1.5624	1.5675	$R = 0.0338$ $E_g = 1.6010$	
			$n = 2$	1.5925	1.5925		
			$n = 3$	1.5955	1.5955		
			$n = 4$	1.5972	1.5971		
Ромбический тип I	C	E c	$n = 1$	1.5663	1.5591	$R = 0.0439$ $E_g = 1.6030$	
			$n = 2$	1.5919	1.5919		
			$n = 3$	1.5980	1.5980		
	B (C)	E ⊥ c	$n = 1$	1.5581	1.5578	$R = 0.0454$ $E_g = 1.6032$	
			$n = 2$	1.5919	1.5918		
			$n = 3$	1.5980	1.5981		
				1.5982			
			$n = 4$	1.6004	1.6003		
			$n = 5$	1.6009	1.6007		
Ромбический тип II	C	E c	$n = 1$	1.5644	1.5548	$R = 0.0482$ $E_g = 1.6030$	
			$n = 2$	1.5909	1.5909		
			$n = 3$	1.5976	1.5976		
	B (C)	E ⊥ c	$n = 1$	1.5600	1.5584	$R = 0.0439$ $E_g = 1.6023$	
			$n = 2$	1.5913	1.5913		
			$n = 3$	1.5974	1.5974		
			$n = 4$	1.5985	1.5996		
	D	E ⊥ c	$n = 1$	1.5744	1.5625	$R = 0.0418$ $E_g = 1.6043$	
			$n = 2$	1.5939	1.5937		
			$n = 3$	1.5997	1.5997		
				$n = 4$	1.6011	1.6017	
	Ромбический тип III	A	E c	$n = 1$	1.488	—	$E_g = 1.497$ $R = 0.045$
C		E c	$n = 1$	1.506	—	$E_g = 1.603$ $R = 0.048$	
E		E c	$n = 1$	1.512	—	$E_g = 1.604$ $R = 0.042$	
Ромбический тип IV	A	E c	$n = 1$	1.449	—	$E_g = 1.497$ $R = 0.045$	
	C	E c	$n = 1$	1.466	—	$E_g = 1.514$ $R = 0.043$	
			$n = 2$	1.498	—		

Форма линий экситонных спектров отражения

Для анализа формы линий экситонного отражения использованы результаты теории изотропного кристалла. Известно, что система, состоящая из экситона, фононов и фотонов, описывается гамильтонианом вида [17]

$$H = H_0 + H_1 + H_2,$$

где H_0 — невозмущенная часть, являющаяся суммой гамильтонианов, свободных экситонов, фотонов и фононов; H_1 описывает взаимодействие экситонов с фононами и H_2 — взаимодействие экситонов с фотонами. К настоящему времени известен подход, когда взаимодействие между экситоном и фотоном рассматривается в первом приближении, а экситон-фотонное взаимодействие учитывается

поправкой теории возмущения [18]. Такое рассмотрение привело к понятию поляритона (светоэкситона). До появления поляритона предполагалось, что поглощающая среда — это совокупность несвязанных осцилляторов, взаимодействующих лишь с электромагнитным полем падающей световой волны. В этом случае диэлектрическая проницаемость в области резонанса зависит от частоты падающего света [19]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{2\varepsilon_0\omega_{LT}\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma},$$

где ε_0 — фоновая диэлектрическая проницаемость, обусловленная вкладом всех механизмов взаимодействия, кроме рассматриваемого осциллятора; ω_0 — собственная частота свободного экситонного перехода; Γ — коэффициент затухания; ω_{LT} — продольно-поперечное расщепление. Пространственная дисперсия (ПД) учитывает передачу возбуждения осцилляторов между собой в среде. При учете ПД исследования свойств поверхности показали существование «мертвого» без-экситонного слоя (МС), введенного Томасом и Хопфильдом [20]. На внутренней границе МС кристалла справедливы дополнительные условия Пекара [21]. Диэлектрическая проницаемость кристалла в окрестности экситонного резонанса имеет вид

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \frac{2\varepsilon_0\omega_{LT}\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\omega_0 - i\omega\Gamma},$$

где ω_0 — поперечная частота экситона, M — трансляционная масса, \mathbf{k} — волновой вектор, $\omega_{LT} = \omega_0 - \omega_L$ — продольно-поперечное расщепление, ω_L — продольная частота экситона [22].

Экспериментальные исследования большого количества кристаллов группы $A^{IV}B^{VI}$ и др. показали, что экситон-фотонное взаимодействие значительно ослабляется при высоких температурах, при температурах, близких к 77 К [8]. При температурах, при которых экситон-фотонное взаимодействие мало, экситонные контуры оптических спектров описываются экситон-фононным взаимодействием [23, 24]. Взаимодействие экситонов с колебаниями решетки приводит к уширению (затуханию) и смещению (сдвигу) экситонного уровня. Тойозавой [23, 24] показано, что при слабом экситон-фононном взаимодействии и малой эффективной массе экситона форма линий экситонных спектров отражения (ЭСО) описывается лоренцевской зависимостью, а при сильном экситон-фононном взаимодействии и большой эффективной массе экситона форма линий является гауссовой.

Спектральная зависимость диэлектрической постоянной в случае слабого экситон-фононного взаимодействия определяется [25] как

$$\varepsilon(\omega) \cong \frac{2A - 1}{(\hbar\omega - E_{ex}) - i\Gamma},$$

где Γ — полуширина, обусловленная уширением экситонного уровня за счет рассеяния на фононах; E_{ex} — собственная энергия экситонного перехода; A — коэффициент асимметрии, который отличен от нуля из-за слабой зависимости плотности экситонных состояний от энергии вблизи пика поглощения.

В первом приближении коэффициент отражения для изотропного кристалла при нормальном падении света на границу кристалл—МС—вакуум определяется формулами

$$R = \left| \frac{\left(\frac{1 - n_0}{1 + n_0} \right) + \left(\frac{n_0 - n^*}{n_0 + n^*} \right) e^{i2kn_0t}}{1 + \left(\frac{1 - n_0}{1 + n_0} \right) \left(\frac{n_0 - n^*}{n_0 + n^*} \right) e^{i2kn_0t}} \right|^2,$$

где $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$; $n^* = (n_1 n_2 + \varepsilon_0) / (n_1 + n_2)$; t — глубина мертвого слоя; k — волновой вектор экситона в этом слое; n_1, n_2 — показатели преломления поперечных волн с учетом зависимости от Γ [20]. Контуры экситонных спектров отражения рассчитывались в рамках классической кристаллооптики ($M = \infty, t = 0$) с учетом пространственной дисперсии и наличия мертвого слоя (M, t). При этом определялись $\omega_L, \omega_0, \Gamma, \varepsilon_0, M$ и толщина безэкситонного слоя t (табл. 2). Для моноклинных кристаллов при азотных температурах обнаружено лучшее совпадение экспериментальных и расчетных спектров экситонного отражения при использовании математических зависимостей классического осциллятора Лоренца без учета ПД. Спектры кристаллов ромбического типа также описываются осциллятором Лоренца с учетом ПД. Сила осциллятора определена из соотношения

$$f = m_0 \varepsilon_0 \omega_{LT} \omega_0 / 2\pi e^2 N,$$

где N — число молекул в единице объема кристалла. Экситонные спектры ромбических кристаллов при 2 К описываются соотношениями сильного экситон-фононного взаимодействия с учетом ПД и МС Томаса—Хопфильда. При этих температурах уверенно проявляются поляритоны. При 77 К в ромбических кристаллах эффекты пространственной дисперсии продолжают играть существенную роль и формируют коэффициент отражения. Поскольку в ромбических кристаллах $\Gamma < 4\omega_{LT} \left(\frac{m_0}{M} \right)^{1/2}$, светоэкситонное взаимодействие (образование поляритонов) все еще оказывает влияние на ЭСО [22], в то время как в моноклинном ZnP_2 пространственная дисперсия и экситон-фотонное взаимодействие незначительны. Параметр затухания экситонов в моноклинном и ромбических кристаллах ZnP_2 при $T = 2$ К $\hbar\Gamma \sim 0.1$ мэВ, а при $T = 77$ К $\hbar\Gamma \sim 1$ мэВ.

Затухание экситонных резонансов в кристалле обусловлено экситон-фононным взаимодействием, которое по мере повышения температуры кристалла увеличивается. Последнее приводит к возрастанию параметра затухания Γ .

Существует так называемая критическая температура $T_{кр}$, соответствующая некоторому критическому значению $\Gamma_{кр}$, выше которой оптические свойства среды с ПД можно описать формулами классической кристаллооптики [26]. По всей видимости, в области температуры $T = 77$ К в ZnP_2 происходит переход к дисперсионным кривым классической кристаллооптики. Поскольку $\hbar\omega_{LT} < \hbar\Gamma$ (табл. 2), это соответствует случаю слабого поляритонного эффекта в отсутствие пространственной дисперсии. Сила осциллятора перехода в основном состоянии экситона ромбического ZnP_2 значительно больше, чем для моноклинного, а эффективная масса экситона меньше, т. е. переход к дисперсионным кривым классической кристаллооптики для ромбических кристаллов ZnP_2 должен наступать при более высоких температурах ($T > 77$ К).

Таким образом, в кристаллах β - ZnP_2 при $T > 77$ К рассеяние экситонов на фонах происходит интенсивнее, чем образование поляритонов, т. е. для исследования роли экситон-фононного взаимодействия в формировании экситонных спектров отражения можно воспользоваться теорией формы линий Гойозавы.

Повышение температуры уменьшает силу осциллятора экситонного перехода, увеличивает параметр затухания, а следовательно, размывает контур спектра

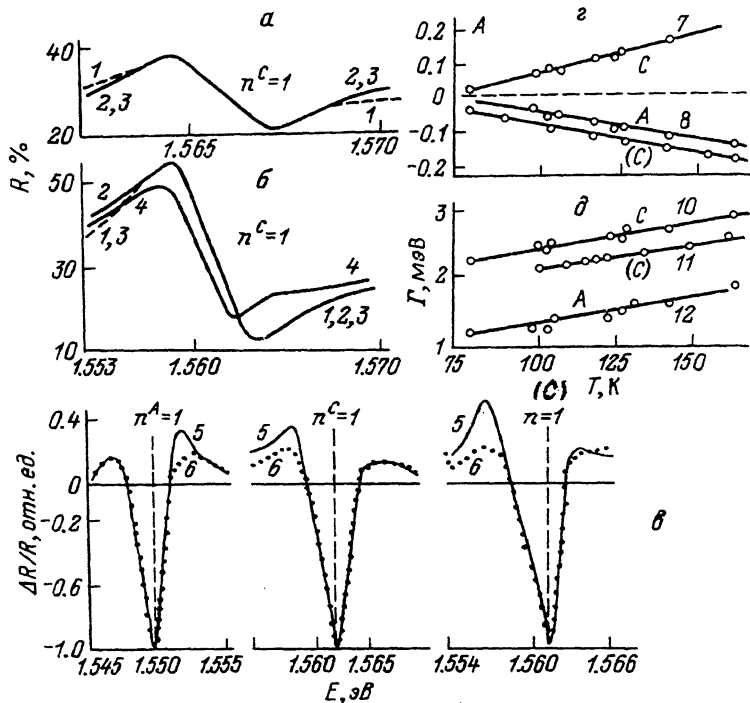


Рис. 3. Экспериментальные (1) и теоретически рассчитанные экситонные спектры отражения (2—4) $\text{ZnP}_2\text{—C}_{2h}^{\zeta}$ (а) и ромбического типа I (б) при 77 К.

2 — модель классического осциллятора, 3 — модель с учетом среды ПД, 4 — то же с учетом ПД и МС. Экспериментально (5) и теоретически рассчитанные (6) спектры λ -модулированного экситонного отражения при 77 К (б). Температурные зависимости коэффициента асимметрии (з) и параметра затухания (д) экситонных полос $n=1$ для экситонов А (8, 12) и С (7, 10) в кристаллах $\text{ZnP}_2\text{—C}_{2h}^{\zeta}$ и экситонов С (9, 11) в кристаллах типа I [экситон с обозначением (С)].

экситонного отражения. Поэтому для анализа экситонных состояний использована методика измерения и расчета λ -модулированных спектров отражения [27].

Известно, что $\Delta R/R$ связано с ϵ следующим соотношением:

$$\Delta R/R = \alpha (\epsilon_1, \epsilon_2) \Delta \epsilon_1 + \beta (\epsilon_1, \epsilon_2) \Delta \epsilon_2.$$

Из этого соотношения следует, что $\Delta R/R$ зависит от изменений $\Delta \epsilon_1$ и $\Delta \epsilon_2$, вызванных модуляцией реальной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$. На основе спектральных зависимостей ϵ_1 и ϵ_2 , рассчитанных для $\beta\text{-ZnP}_2$, согласно предыдущему анализу, было получено, что в области края собственного поглощения $|\alpha| \gg |\beta|$, т. е. в выражении для $\Delta R/R$ существен только первый член и поведение $\Delta R/R$ полностью определяется видом функции $\Delta \epsilon_1 = f(\omega)$ [28]:

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \omega} \cong \frac{(\hbar\omega - E_{ex})^2 - \Gamma^2 - 4A\Gamma(\hbar\omega - E_{ex})}{[(\hbar\omega - E_{ex})^2 + \Gamma^2]^2}.$$

На рис. 3 показано сравнение экспериментально полученных с теоретически рассчитанными формами А- и С-экситонных полос моноклинного и (С)-полосы² ромбического кристаллов ZnP_2 при 77 К. Как видно, теоретическая и экспериментальная кривые совпадают в центральной части,

² Для кристаллов типа I С-экситон обозначен (С), чтобы отличать от экситонов в кристаллах C_{2h}^{ζ} .

расхождения имеются только на крыльях линий. Согласно теории формы линий Тойозавы, в формировании экситонной полосы принимают участие два типа колебаний: один формирует центральную часть полосы (LA - или LO -фононы), другой — края полосы (TA -фононы) [14]. Таким образом, можно сказать, что центр и края A -, C - и B -полос формируются разными типами фононов. Форма A - и C -линий при 77 К практически симметрична ($A = -0.06$ и 0.01), что соответствует случаю слабого экситон-фононного взаимодействия. С повышением температуры форма линий обеих полос становится более асимметричной и коэффициент асимметрии растет по абсолютной величине (рис. 3) начиная с $T = 100$ К. Однако значения его показывают, что взаимодействие экситона с фононами и при этих температурах остается все еще слабым. Одновременно с увеличением асимметрии при повышении температуры расхождение между теоретической и экспериментальными кривыми на крыльях увеличивается, что объясняется возрастанием вклада TA -фононов, формирующих края.

Согласно теоретическим исследованиям, асимметрия экситонной полосы связана в основном с положением минимума экситонной зоны в k -пространстве [23, 25]. Асимметрия полос может быть отрицательной или положительной в зависимости от знака кривизны экситонной зоны в области, соответствующей вертикальным переходам. По нашим расчетам, знак коэффициента асимметрии для A - и C -полос отрицательный, для S -полос — положительный, т. е. можно предположить, исходя из сказанного, что эффективная масса A -экситонов отрицательная, а S -экситона — положительная. Однако знак коэффициента симметрии полос $n^A = 1$ и $n^{(C)} = 1$, имеющих затянутый длинноволновый край, не согласуется со знаками эффективных масс электронов и дырок в зонах $m_e^* > 0$, $m_h^* > 0$ [29]. Отрицательный коэффициент асимметрии для $n^{(C)} = 1$ может быть объяснен тем, что в данном расчете не учитывались поляритонные эффекты и ПД. Действительно, поглощение при $k = 0$ не должно иметь резкой длинноволновой границы, как в случае не взаимодействующей со светом экситонной зоны, а может распространяться по поляритонной ветви вниз, что и обуславливает затянутый «красный» край [19]. Это заключение находится в соответствии с результатами расчета спектров отражения $n = 1$ (C)-экситона в ромбическом ZnP_2 , приведенными выше, где показано, что при 77 К в этих кристаллах необходимо учитывать эффекты ПД и образование поляритонов. Отрицательный знак коэффициента асимметрии для $n = 1$ A -полосы в моноклинном ZnP_2 может быть вызван вкладом в интенсивность данной линии возбужденных состояний биелектронно-примесного комплекса [10], что и приводит к уширению $n^A = 1$ в длинноволновую область.

Полуширина Γ A -, C - и S -полос (1.3, 2.3, 1.9 мэВ) при 77 К не превышает kT (6.6 мэВ), что характерно для слабого экситон-фононного взаимодействия. На такой же характер взаимодействия указывают температурные зависимости параметра уширения (рис. 3): зависимости $\Gamma(T)$ линейные, что подтверждает возможность привлечения экситон-фононного механизма рассеяния и свидетельствует о слабом экситон-фононном взаимодействии [14].

На основании проведенного сопоставления экспериментальных и теоретических спектров отражения и λ -модулированного отражения в экситонной области спектра ZnP_2 сделан вывод о том, что при 77 К учет пространственной дисперсии и светоэкситонного взаимодействия необходим для описания экситонных спектров отражения ромбических кристаллов ZnP_2 , а для моноклинных кристаллов может быть использована модель классического диэлектрика. Согласно результатам теории формы экситонных линий Тойозавы, установлено, что экситон-фононное взаимодействие в этих кристаллах носит слабый характер.

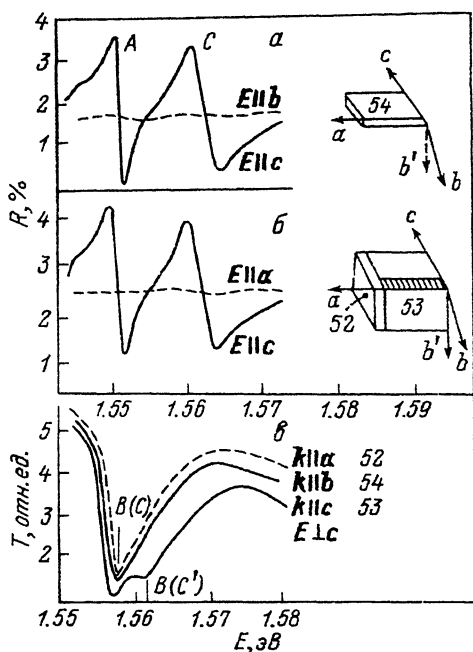


Рис. 4. Спектры отражения различных поверхностей кристаллов ZnP_2 (C_{2h}^5) (а, б) и спектры пропускания для $E \perp c$ при разных направлениях распространения света (в).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что нарушение стехиометрии (кристаллы ZnP_2 — D_2^4 типа I по отношению к C_{2h}^5) приводит к изменению механизма (характера) экситон-фононного взаимодействия.

Оптическая ориентация экситонов в ZnP_2

В кристаллах $A^{II}B^{VI}$ (CdS , ZnS) экситонные серии А, В и С при различных направлениях распространения света и поляризации излучения дают различные дипольно-активные состояния. В ZnP_2 нарушение стехиометрии состава влияет на энергетическое положение экситонных линий, а следовательно, и на ориентацию экситонных диполей в кристалле.

На рис. 4 показаны конфигурации трех образцов (52, 53 и 54), вырезанных из одного слитка и позволяющих проводить измерения при различных ориентациях электрического вектора и направлениях распространения света. В спектрах отражения от плоскости (bc) (52) в поляризации $E \parallel c$ при 77 К обнаруживаются линии $n = 1$ экситонных серий А и С (рис. 4, а). В поляризации $E \parallel b$ (соответствует условию $E \perp c$) в спектрах отражения линии $n = 1$ не наблюдаются. Для образца 54 [плоскость (ca)] наблюдаются также оба максимума отражения А и С в поляризации $E \parallel c$, в поляризации $E \parallel a$ линии отсутствуют (рис. 4, б). В спектрах отражения с поверхности ($b'a$) (образец 53) в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel b$ не обнаружены какие-либо особенности. При измерении спектров поглощения толщина всех трех кристаллов (52, 53 и 54) была одинаковой ($d \sim 360$ мкм). Измерения проведены для поляризации $E \perp c$ при распространении света в направлениях $k \parallel b$, $k \parallel a$ и $k \parallel c$ (рис. 4, в). Изменение направления распространения света от $k \perp c$ и $k \parallel c$ приводит к появлению (разрешению) $n = 1$ экситонной С-серии. Линия $B(C)$ ($n = 1$) в поляризациях $E \perp c$ и $k \parallel c$ обнаруживается при энергии 1.5340 эВ. Изменение поляризации излучения при $k \parallel c$, $E \parallel b$ и $E \parallel b$ не сказывается на спектрах поглощения. Энергетическое

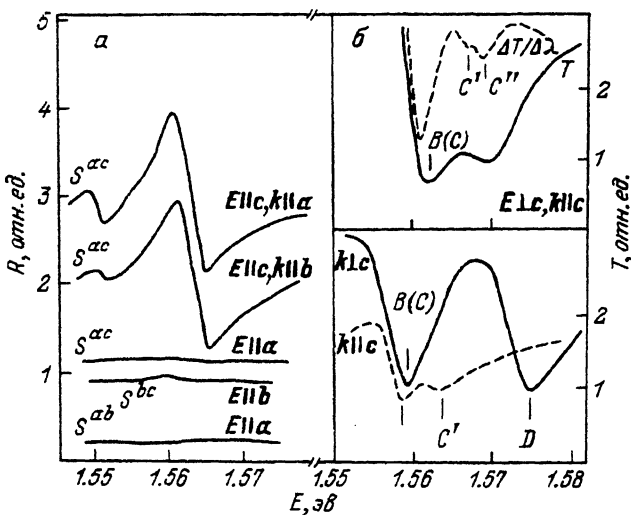


Рис. 5. Спектры отражения (а), модулированного пропускания (б) и пропускания (в) для разных направлений распространения света и поляризации кристаллов в ZnP_2 типа II при 77 К.

положение линий $n=1$ [$B(C)$ -экситона] при изменении направления света $k \perp c$ на $k \parallel c$ смещается очень слабо — на 0.06 мэВ (погрешность эксперимента ± 0.2 мэВ).

В кристаллах ромбической симметрии (тип II) измерены спектры отражения от поверхностей (bc) , (ac) и (ab) (рис. 5, а). В поляризациях $E \parallel c$, $k \parallel a$ и $E \parallel c$, $k \parallel b$ спектры совпадают в области $n=1$ C -экситонов и несколько различаются в области $n=1$ A -экситонов. В поляризациях $E \parallel a$, $E \parallel b$ поверхностей (ac) , (bc) и (ab) в спектрах отражения особенности не обнаружены. В спектрах поглощения в поляризациях $E \perp c$, $k \perp c$ в этом кристалле обнаруживаются полосы $B(C)$ и D . Изменение направления света с $k \perp c$ на $k \parallel c$ приводит к появлению C' -экситонной линии при 1.5646 эВ. Коротковолновая D -линия (1.5765 эВ) не проявляется. Экситонная линия $B(C)$ смещается с 1.5990 на 0.4 мэВ. Малая величина расщепления $B(C)$ -экситонной линии обусловлена слабой анизотропией эффективных масс дырок. На рис. 5, б представлены спектры пропускания и первой производной спектров пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) в поляризациях $E \perp c$, $k \parallel c$. При этом видно, что полоса C' является дублетной ($C - C'$), расщепленной на 2.0 мэВ. При температуре 2 К в немодулированных спектрах поглощения также проявляется дублетность полосы C' .

Сопоставление спектров поглощения ромбических кристаллов типа II в поляризации $E \perp c$ и направления света $k \perp c$ и $k \parallel c$ при 2 К показывает, что при изменении направления распространения света изменяются спектры поглощения. С коротковолновой стороны $n=1$ $B(C)$ -экситона проявляется дублетная линия $n=1$ C -экситона (рис. б). В более коротковолновой области проявляется серия максимумов, которые могут быть отнесены к $n=2, 3 \dots$ D - и C -экситонных серий. В поляризациях $E \perp c$, $k \parallel c$ линии $n=2$ и 3 D - и C -экситонов проявляются достаточно интенсивно.

Сравнивая оптические спектры ZnP_2 симметрии с C_{2v}^5 и ромбической симметрии (тип II), можно отметить, что спектры в экситонной области имеют заметное различие (в поляризации $E \perp c$ проявляется D -серия).

Оптические спектры отражения кристаллов ZnP_2 типа III ромбической симметрии в области экситонных линий A и C в поляризации $E \parallel c$ (рис. 7, а) отличаются от спектров моноклинных кристаллов тем, что интенсивность максимума A значительно меньше. Причем в поляризации $E \parallel c$ для поверхности

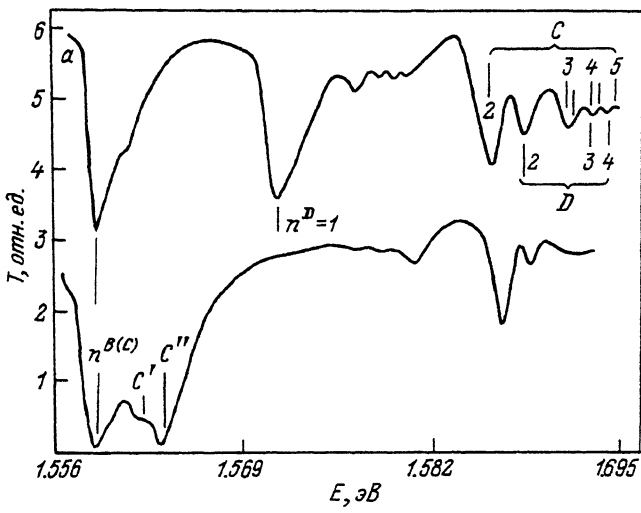
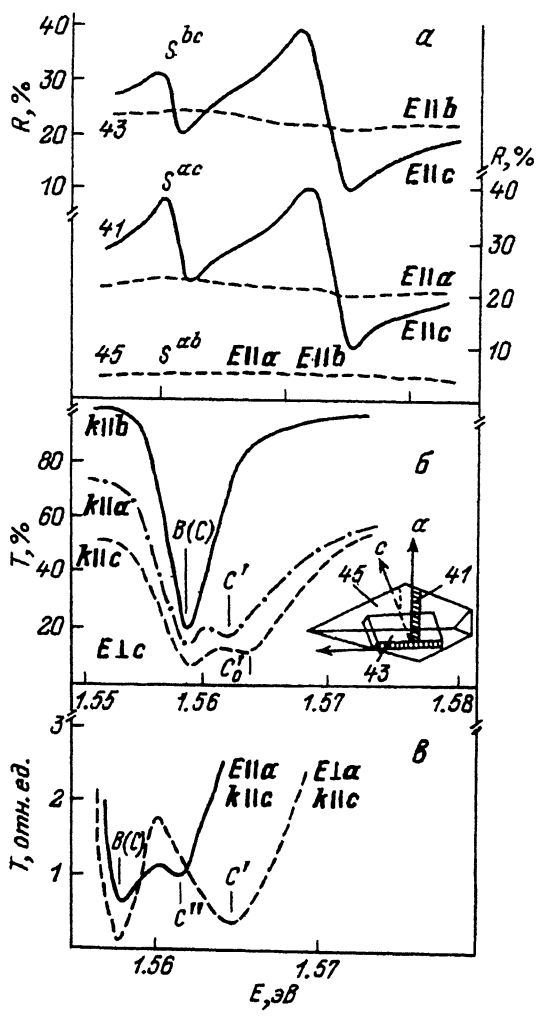


Рис. 6. Спектры пропускания образцов ZnP_2 типа II при 2 К для $E \perp c, k \perp c$ (а); $E \perp c, k \parallel c$ (б).



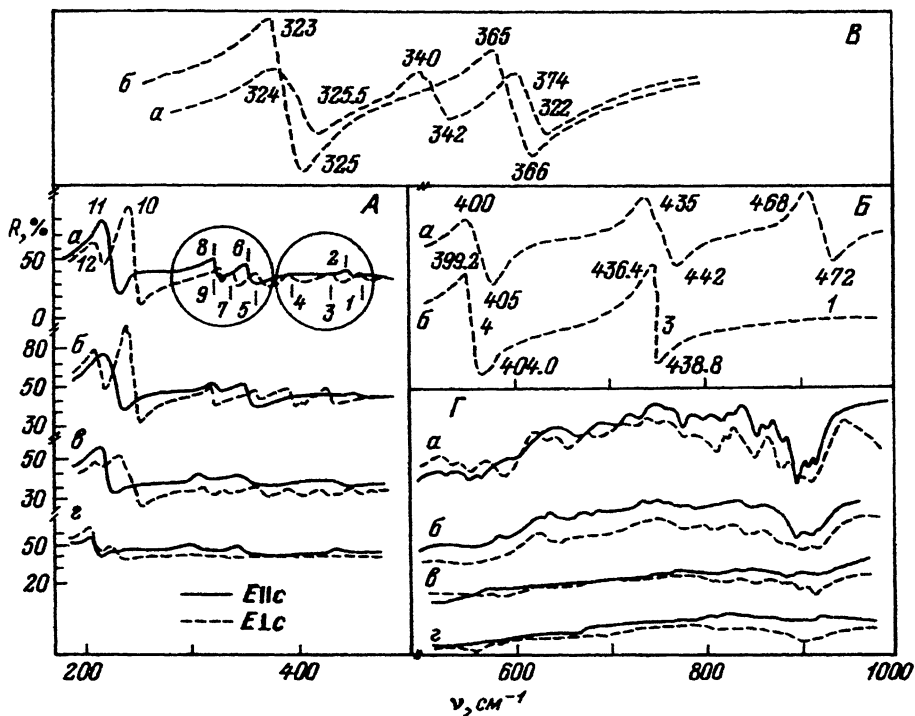


Рис. 8. Спектры отражения (А—В) и двухфотонного поглощения (Г) ромбического типа I (б), типа III (а) и типа IV (z).

S^{bc} амплитуда отражения А-линии меньше, чем амплитуда отражения этой линии от поверхности S^{ac} . Спектры отражения в поляризациях $E \parallel c$, $E \parallel b$ от поверхностей (ab), (bc) и (ac) не содержат максимумов.

Спектры поглощения кристаллов, вырезанных в соответствии с чертежом, показанным на рис. 7, б (образцы 41, 43, 45), отличаются от спектров рассмотренных выше кристаллов. При температуре 77 К в поляризации $E \perp c$ и направлениях света $k \parallel c$ и $k \parallel a$ наблюдаются дополнительные максимумы C' и C_0 соответственно. На рис. 6 показаны аналогичные спектры при 2 К. При температурах 2 и 77 К величина расщепления $C' - C_0$ не превышает 0.5 эВ. При направлении света $k \parallel c$ изменение поляризации электрического вектора с $E \perp a$ на $E \parallel a$ приводит к смещению максимума С от 1.5643 до 1.5610 эВ (C''). Энергетическое положение максимума В(С) при этом не меняется. Рассмотренные спектры свидетельствуют о том, что осциллятор экситона С поляризован в плоскости (ab) и отличается от ориентации в кристаллах симметрии C_{2h}^5 и ромбической симметрии типа I и II.

Полярные колебательные спектры ZnP_2

В кристаллах ZnP_2 моноклинной модификации (кристаллы получены при наблюдении стехиометрического соотношения компонент) в области частот 180—

Рис. 7. Спектры отражения образцов от разных поверхностей (а) и пропускания (б, в) при различных ориентациях поляризаций и направлений распространения света в кристаллах ZnP_2 типа III при 77 К.

500 см⁻¹ обнаружено 12 поляризованных полос отражения (рис. 8, а), обусловленных однофононными процессами, а именно ИК активными фононами симметрии A_u в поляризации $E \perp c$ и B_u в поляризации $E \parallel c$. Параметры фононов

Таблица 4
Параметры фононов в кристаллах ZnP_2 черной модификации

Мода	C_{2h}^5				Тип II			
	ω_{TO_j} , см ⁻¹	ω_{LO_j} , см ⁻¹	Γ_j , см ⁻¹	S_j	ω_{TO_j} , см ⁻¹	ω_{LO_j} , см ⁻¹	Γ_j , см ⁻¹	S_j
12	212	215	11.3	0.42	209	214	9.7	0.53
10	236	254	10.5	1.07	238	249	7.3	0.64
9	324	325	10.5	0.07	323	325	8.1	0.08
7	340	342	8.0	0.06	—	—	—	—
5	371	372	6.2	0.04	365	366	6.5	0.02
4	401	402	6.9	0.04	402	403	4.8	0.04
3	438	439	6.8	0.03	438	439	4.8	0.12
1	470	471	6.6	0.03	—	—	—	—
$E \perp c$	$\epsilon_\infty = 8.9$		$\epsilon_s = 10.6$		$\epsilon_\infty = 7.7$		$\epsilon_s = 9.1$	
11	219	229	9.7	0.91	219	228	8.9	0.67
8	326	330	13.1	0.20	328	330	9.7	0.11
6	358	362	9.5	0.18	359	361	8.1	0.11
2	457	458	9.7	0.02	459.0	459.4	5.7	0.01
$E \parallel c$	$\epsilon_\infty = 9.0$		$\epsilon_s = 10.5$		$\epsilon_\infty = 8.3$		$\epsilon_s = 9.2$	

Таблица 4 (продолжение)

Мода	Тип III				Тип IV			
	ω_{TO_j} , см ⁻¹	ω_{LO_j} , см ⁻¹	Γ_j , см ⁻¹	S_j	ω_{TO_j} , см ⁻¹	ω_{LO_j} , см ⁻¹	Γ_j , см ⁻¹	S_j
12	209	211	9.7	0.25	202	207	4.6	0.58
10	231	251	7.6	0.96	—	—	—	—
9	322	323	12.1	0.05	—	—	—	—
7	338	338.2	4.0	0.004	—	—	—	—
5	365	366	11.3	0.05	—	—	—	—
4	400	401	8.5	0.03	397	398	8.9	0.04
3	433	435	6.9	0.05	—	—	—	—
1	466	467	6.5	0.02	—	—	—	—
$E \perp c$	$\epsilon_\infty = 7.2$		$\epsilon_s = 9.0$		$\epsilon_\infty = 7.0$		$\epsilon_s = 7.7$	
11	216	224	11.3	0.76	211	217	17.8	0.49
8	323	327	16.1	0.23	319	321	16.1	0.14
6	358	361	9.7	0.16	357	361	12.9	0.12
2	—	—	—	—	—	—	—	—
$E \parallel c$	$\epsilon_\infty = 9.0$		$\epsilon_s = 10.1$		$\epsilon_\infty = 7.0$		$\epsilon_s = 7.7$	

подробно обсуждены в работах [7, 30–32]. В табл. 4 приведены частоты поперечных ω_{TO_j} и продольных ω_{LO_j} колебаний, фактор затухания Γ_j , сила осциллятора S_j , высокочастотная ϵ_∞ и статическая ϵ_s диэлектрические проницаемости, которые определяли из расчета спектров отражения с помощью моноосцилляторной модели, используя функцию комплексной диэлектрической проницаемости вида

$$\varepsilon(\omega) \neq \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_{T0j}^2}{\omega_{T0j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_j}$$

В области частот 500—1000 см⁻¹ в кристаллах ZnP₂ — C_{2h} в спектрах поглощения наблюдается большое количество поляризованных полос (36 линий), обусловленных двухфононным поглощением.

В спектре отражения кристаллов ZnP₂ типа II в области частот 180—500 см⁻¹ в поляризации E || c наблюдаются все полосы ИК активных фононов симметрии B_u (Γ₄), присутствующие в моноклинных кристаллах, а в поляризации E ⊥ c исчезают полосы 1 и 7 симметрии A_u (Γ₂) (рис. 8, б, в). Как следует из табл. 4, частоты решеточных колебаний, за исключением полосы 5, практически не меняются, однако падает их затухание и происходит распределение сил осциллятора. В дифосфиде цинка высокочастотные колебательные моды описываются P—P-связями [8]. Полученные данные свидетельствуют о том, что внедрение фосфора до небольших концентраций в пределах области гомогенности соединения ZnP₂ происходит в слоях, формирующих элементарную ячейку кристалла. При этом внедренные атомы фосфора разрушают только две колебательные моды (1 и 7), блокируют их. Эти моды исчезают с нарушением стехиометрии подобно «мягкой» моде, зависящей от температуры. Двухфононные спектры поглощения в этих кристаллах имеют более размытую структуру по сравнению с кристаллами моноклинной модификации (рис. 8, з).

Кристаллы, полученные при дальнейшем увеличении содержания фосфора (тип III), в области однофононного резонанса сохраняют все полосы отражения (рис. 8, в). Параметры моды 2 не рассчитывались в силу ее малой интенсивности. В кристаллах этого типа наблюдаются значительное увеличение затухания и уменьшение частот фононных колебаний, кроме мод 4, 6 и 9 (табл. 4). В двухфононной области наблюдается слабо выраженное в обеих поляризациях поглощение (рис. 8, з).

На рис. 8, з представлены спектры отражения ZnP₂ типа IV, полученного при значительном увеличении содержания фосфора. В этих кристаллах полностью исчезают моды 1—3, 5, 7, 9, 10, а частоты фононов 8, 11 и 12 уменьшаются в большей степени, чем в кристаллах типа III, и их затухание возрастает (табл. 4). В двухфононной области спектр поглощения практически бесструктурный.

Результаты исследования спектров одно- и двухфононного поглощения в ZnP₂ свидетельствуют о том, что внедрение избыточного относительно стехиометрии состава фосфора, по-видимому, приводит к протеканию в кристаллах двух процессов. 1) Нарушаются связи P—P в фосфорных цепочках, что обуславливает исчезновение полос 1 и 7 и оставляет практически неизменными остальные полосы. В кристаллах ZnP₂ (D_{2h}⁸) показано, что высокочастотные полосы обусловлены давидовскими квартетами (неэквивалентным положением атомов P в слоях элементарной ячейки). 2) Сильное отклонение от стехиометрии приводит к дефектообразованию, нарушению совершенства кристаллической решетки, что обуславливает размытие всех колебательных полос.

Электронные переходы в глубине полосы поглощения

Спектры отражения в собственной области E > E_g, как известно, содержат информацию об электронных межзонных переходах. Последние практически не меняются при легировании кристаллов или при изменении (нарушении) стехиометрии [1]. Нарушение стехиометрии для большинства исследованных полупроводников, особенно в приповерхностной области, приводит к ухуд-

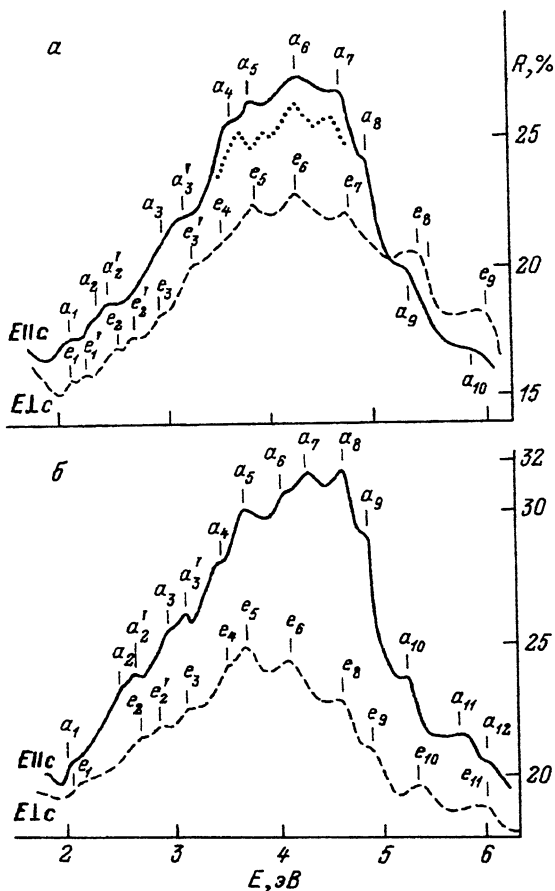


Рис. 9. Спектры отражения $ZnP_2-C_{2b}^5$ (а), ромбического типа I (б) при 77 К.

пению качества спектров, размытию пиков, ухудшению разрешенной тонкой структуры и т. п. [7-12]. В спектрах отражения кристаллов ZnP_2 разных типов наблюдается иная зависимость. Структура отражения не размывается. Пики отражения преимущественно смещаются в длинноволновую сторону по мере увеличения содержания фосфора в кристалле по отношению к стехиометрии. На рис. 9, а представлены спектры отражения в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ при 77 К кристаллов $ZnP_2-C_{2b}^5$. В обеих поляризациях обнаружены пики a_1-a_9 и e_1-e_9 . Наибольшая интенсивность — у группы переходов a_4-a_8 и e_4-e_7 . Для кристаллов ZnP_2 типа I наблюдаются пики отражения a_1-a_{12} в поляризации $E \perp c$ и e_1-e_{11} в поляризации $E \parallel c$. Интенсивность (рельефность) пиков отражения в этом кристалле несколько улучшилась (рис. 9, а, б). Одновременно с этим увеличилась интенсивность пиков a_8 и вся структура отражения сместилась незначительно в сторону больших энергий. Для кристаллов ZnP_2 типа II и III представлены спектры отражения для поляризаций $E \parallel c$ и $E \perp c$ на рис. 10, а и б. Общая картина этих спектров аналогична обсужденным выше спектрам ZnP_2 для кристаллов типа I и C_{2b}^5 . Величины энергий пиков отражения приведены в табл. 5. Главные особенности сопоставлены для разных типов кристаллов и приведены на рис. 11. Как видно, самые высокоэнергетические межзонные интервалы наблюдаются в ZnP_2 ромбического типа I. При переходе к ZnP_2-

Таблица 5

Энергии прямых электронных переходов, определенных из спектров отражения кристаллов ZnP_2 разных типов

Поларизация	Пик	Ромбический тип I (D_2^d)	C_{2h}^5	Ромбический тип III	Ромбический тип IV
E c	a_0	1.674	1.672	1.670	1.612
	a_1	1.83	1.93	2.008	2.000
	a_2	2.479	2.360	2.355	2.207
	a_2'	2.616	2.479	2.541	2.393
	a_3	2.999	—	3.037	3.012
	a_3'	3.136	3.173	—	3.136
	a_4	3.496	—	3.300	3.297
	a_5	3.756	3.731	3.595	3.595
	a_6	4.128	3.992	3.942	3.781
	a_7	4.339	4.289	4.277	4.202
	a_8	4.686	4.661	4.549	4.525
E ⊥ c	a_9	5.132	5.330	5.021	5.233
		5.547	5.454	5.392	5.591
		—	5.950	5.888	5.851
	a_{10}	—	—	—	5.987
		—	—	—	6.161
	e_0	1.804	—	1.692	1.661
	e_1	1.965	2.008	1.971	1.971
	e_1'	—	2.107	1.983	—
	e_2	2.479	2.492	2.231	—
	e_2'	2.678	2.665	2.665	2.541
e_3	2.864	2.900	—	2.789	
e_4	—	3.285	3.161	3.012	
e_5	3.967	3.905	3.657	3.595	
e_6	4.128	4.153	—	4.066	
e_7	4.562	4.624	4.562	4.587	
e_8	4.859	4.880	—	—	
e_9	5.306	5.330	5.207	—	
e_{10}	—	5.454	5.392	5.454	
e_{11}	—	5.950	5.888	—	

C_{2h}^5 и кристаллам типа II и III большая часть энергетических межзонных интервалов уменьшается. Энергетические интервалы, ответственные за пики a_3 , a_3' и a_9 , практически не меняются (рис. 11). Наиболее сильное изменение испытывает энергетический интервал, обуславливающий пик a_6 .

Таким образом, отклонение от стехиометрии в кристаллах дифосфида цинка приводит: 1) к уменьшению межзонной ширины запрещенной зоны и энергетических интервалов во всей зоне Бриллюэна; 2) к изменению правил отбора (разрешение и запрет), изменению параметров экситонных переходов, энергетического положения и силы осциллятора; 3) к изменению механизма электрон-фононного взаимодействия; 4) к отклонению от стехиометрии, что оказывает влияние на динамику кристаллической решетки, избирательно ослабляет некоторые моды, изменяет силу осцилляторов, увеличивает затухание и незначительно уменьшает частоты ИК активных фононов, уменьшает ϵ_∞ и ϵ_s , ослабляет двухфононное поглощение; 5) к избыточному по отношению к стехиометрии фосфору в элементарной ячейке, играющему двойную роль: а) атомы фосфора занимают определенные положения в слоях элементарной ячейки, изменяя ее параметры, и обуславливают разные типы кристаллов — политипы; б) атомы фосфора распределяются хаотически, увеличивают бесструктурное фоновое поглощение.

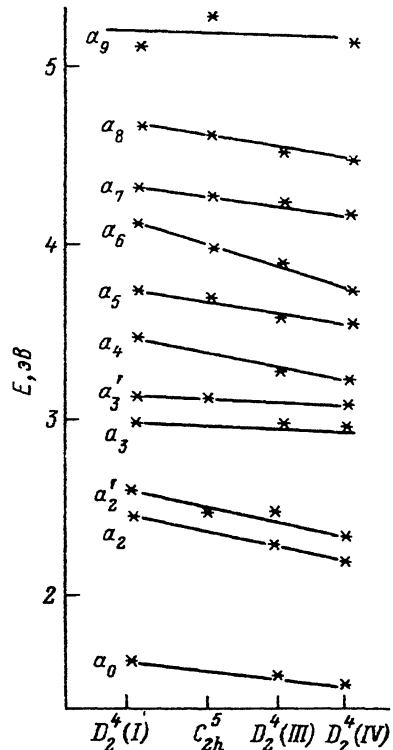
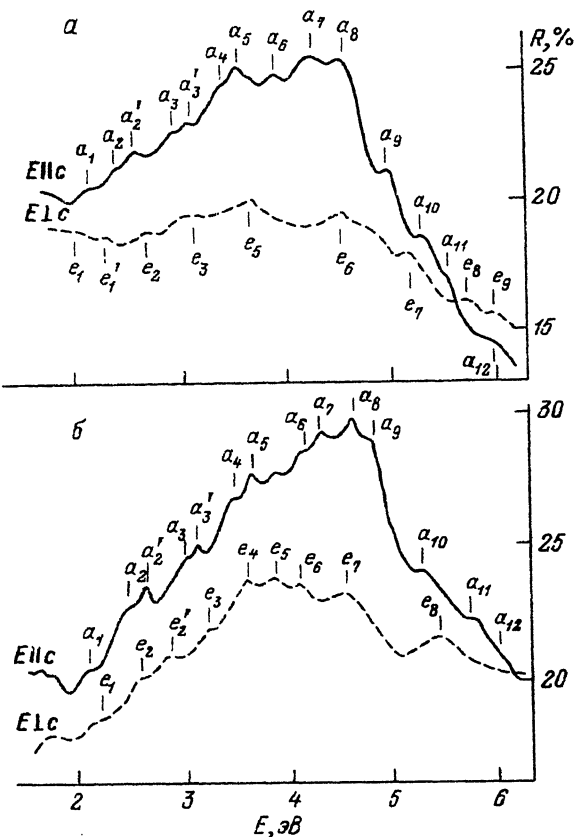


Рис. 10. Спектры отражения ZnP_2 типа III (а) и типа IV (б).

Рис. 11. Изменение энергий некоторых пиков отражения в кристаллах ZnP_2 разных типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений $A^{II}B^V$. Кишинев.
- [2] Певцов А. Б., Пермогоров С. А., Селькин А. В. и др. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 8. С. 1399—1405.
- [3] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Радауцан С. И. // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1982. № 1. С. 27—34.
- [4] Сырбу Н. Н., Мамаев В. М. Свободные экситоны в дифосфиде цинка // ФТП. 1983. Т. 17. В. 4. С. 684—698.
- [5] Певцов А. Б., Селькин А. В., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 89. В. 4. (10). С. 1155—1167.
- [6] Соболев В. В., Козлов А. И., Тычина И. И., Сырбу Н. Н. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 34. В. 3. С. 115—118.
- [7] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1985. Т. 27. В. 9. С. 2687—2690.
- [8] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 8. С. 1498—1500.
- [9] Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // ДАН СССР. 1986. Т. 286. В. 2. С. 345—347.
- [10] Селькин А. В., Стамов И.-Г., Сырбу Н. Н. и др. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 2. С. 51—53.
- [11] Селькин А. В., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. В. 11. С. 439—441.
- [12] Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // ДАН СССР. 1986. Т. 288. В. 3. С. 615—617.
- [13] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // Полупроводниковые структуры, радиоэлектронные устройства и системы контроля. Кишинев, 1989. С. 123—129.
- [14] Berg R. S., Yu P. Y. // Sol. St. Commun. 1983. V. 46. N 2. P. 101—104.
- [15] Шелег А. У., Новиков В. П. // ФТП. 1982. Т. 24. В. 11. С. 3508—3511.
- [16] Зарецкий В. В., Шелег А. У. // ФТП. 1986. Т. 28. В. 1. С. 63—71.
- [17] Segall V., Mahan G. P. // Phys. Rev. 1968. V. 171. N 3. P. 935—948.
- [18] Hophield J. J. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 5. P. 1555—1567.

- [19] Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М., 1979. 432 с.
- [20] Hopfield J. J., Thomas D. G. // Phys. Rev. 1963. V. 132. N 2. P. 563—572.
- [21] Пекар С. И. // Письма ЖЭТФ. 1958. Т. 34. В. 5. С. 1176—1188.
- [22] Ivchenko E. L. // Excitons / Ed. by E. A. Rashba, M. D. Sturge. Amsterdam, 1982. P. 141—176.
- [23] Toyozawa Y. // Progr. Theor. Phys. 1958. V. 19. N 2. P. 214—216.
- [24] Toyozawa Y. // Progr. Theor. Phys. 1962. V. 27. N 1. P. 89—104.
- [25] Toyozawa Y. // Progr. Theor. Phys. 1958. V. 20. N 1. P. 53—58.
- [26] Davydov A. S., Myasnikov E. A. // Phys. St. Sol. 1974. V. 63. N 1. P. 325—331.
- [27] Seraphin B. O., Votka N. // Phys. Rev. 1966. V. 145. N 2. P. 628—636.
- [28] Георгобиани А. Н., Озеров Ю. В., Тигиняну И. М. // Тр. ФИАН. 1985. Т. 163. С. 3—38.
- [29] Syrbu N. N., Stamov I. G., Nachaturova S. B. et al. // Proc. I Int. Symp. Chem. Comp. Poland, P. 247—250.
- [30] Сырбу Н. Н., Нойман Х., Пеев Л. Г., Соббота Х., Хачатурова С. Б. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 4. С. 1260—1263.
- [31] Sobotta H., Neumann H., Riede V., Syrbu N. N. // Sol. St. Commun. 1983. V. 48. N 3. P. 297—299.
- [32] Сырбу Н. Н., Стратан Г. И., Заднипру И. Б., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 5. С. 783—791.

Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо

Получена 14.01.1992
Принята к печати 21.01.1992