

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА HgGa_2Se_4
ВБЛИЗИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯА. Н. Георгобиани, П. Н. Метлинский, С. И. Радауцан,
И. М. Тигиняну, В. В. Урсаки

Соединение HgGa_2Se_4 относится к тройным алмазоподобным полупроводникам $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, в которых четверть катионных мест пуста. Долгое время считалось, что стехиометрические пустоты являются причиной отсутствия экситонных линий в оптических спектрах этих соединений. Между тем появились сведения об обнаружении экситонов в спектрах отражения CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 [1-3]. Для выяснения вопроса о наличии экситонов и о причине размытия края собственного поглощения HgGa_2Se_4 нами проведено исследование спектров поглощения и λ -модулированного отражения.

Использовались монокристаллы HgGa_2Se_4 n -типа с удельным сопротивлением $\rho \geq 10^8$ Ом·см, выращенные методом транспортных реакций

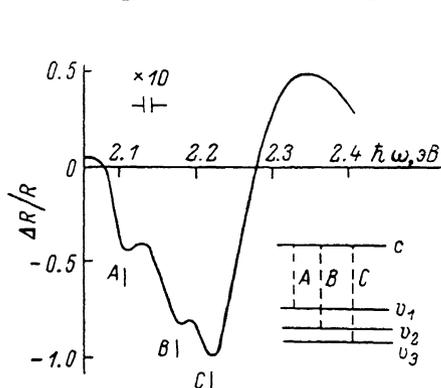


Рис. 1. Спектр λ -отражения HgGa_2Se_4 при 10 К и структура энергетических зон соединения в точке $k=0$.

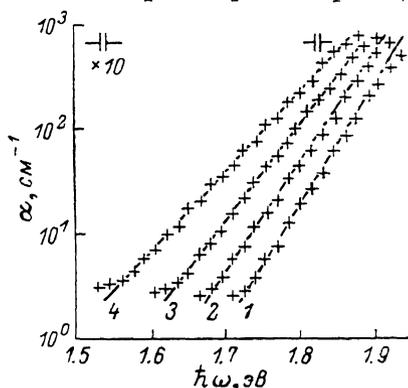


Рис. 2. Спектры поглощения HgGa_2Se_4 при разных температурах.
Т, К: 1 — 80, 2 — 170, 3 — 250, 4 — 330.

с иодом в качестве транспортера. Спектры отражения снимались от естественных граней. Для измерения пропускания изготовлялись пластинки размерами $3 \times 3 \times 0.1$ мм. Коэффициент поглощения α рассчитывался из данных по пропусканию с учетом потерь на отражение.

На рис. 1 показан спектр λ -модулированного отражения HgGa_2Se_4 , снятый на частоте модуляции при $T=10$ К. На нем видны три отрицательных пика с экстремумами при энергиях 2.105, 2.175 и 2.221 эВ (отмеченных буквами А, В и С соответственно). С увеличением температуры интенсивность пиков резко падает, и уже при 80 К спектр λ -отражения становится гладким. Сильная температурная зависимость этого спектра в области края собственного поглощения указывает, по нашему мнению, на экситонную природу обнаруженных пиков. Вполне возможно, что, как и в CdGa_2S_4 [2], наличие трех экситонных пиков связано с расщеплением валентной зоны на три подзоны v_1 , v_2 и v_3 (рис. 1) за счет действия кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.

Если предположить, что энергии связи экситонов селеногаллата ртути близки по значению, что имеет место, например, для соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ [4], то тогда расстояние между валентными подзонами v_1 , v_2 и v_3 соответствуют расстояниям между энергетическими положениями экситонных пиков А, В и С. В этом случае возможно оценить расщепление валентной зоны HgGa_2Se_4 , вызванное тетрагональным кристаллическим полем Δ_{np} и спин-орбитальным взаимодействием Δ_{so} . Для этого мы применили квазикуби-

ческую модель, разработанную Хопфилдом для вюрцита [5] и распространенную Роу и Шэем на структуру халькопирита [6]. Предположим, что структура валентной зоны HgGa_2Se_4 такая же, как и в халькопирите, где расположение валентных подзон v_1 и v_3 относительно v_2 дается соотношением

$$\left. \begin{aligned} E_{1,3} &= \frac{1}{2} (\Delta_{\text{кр}} - \Delta_{\text{с0}}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{\text{кр}} - \Delta_{\text{с0}})^2 + \frac{8}{3} \Delta_{\text{кр}} \Delta_{\text{с0}} \right]^{1/2}, \\ E_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Подставляя для HgGa_2Se_4 значения $E_1=0.070$ и $E_3=-0.046$ эВ, получаем $\Delta_{\text{кр}}=0.083$ эВ и $\Delta_{\text{с0}}=0.059$ эВ. Отметим, что значение $\Delta_{\text{кр}}$ коррелирует с величиной кристаллического расщепления, полученного из данных по исследованию спектров фотопроводимости HgGa_2Se_4 в поляризованном свете (0.05 эВ [7]).

Перейдем к результатам исследования спектров вблизи края собственного поглощения HgGa_2Se_4 .

На рис. 2 приведены спектры поглощения селеногаллата ртути в области края собственного поглощения при разных температурах. Видно, что для HgGa_2Se_4 характерна экспоненциальная зависимость α от энергии квантов, причем наклон прямых $\lg \alpha = f(\hbar\omega)$ зависит от температуры. Анализ показывает, что край собственного поглощения монокристаллов HgGa_2Se_4 соответствует правилу Урбаха.

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[- \frac{\sigma (E_0 - \hbar\omega)}{kT} \right], \quad (2)$$

где α_0 и E_0 — параметры, характеризующие конкретный материал. Для HgGa_2Se_4 они оказались равными соответственно $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и 2.1 эВ. Параметр σ при заданной температуре определяет крутизну края собственного поглощения. Для температур 80 и 330 К значения σ составляют для HgGa_2Se_4 соответственно 0.18 и 0.51.

Такое поведение края собственного поглощения селеногаллата ртути с температурой указывает на участие фононов в процессе поглощения. Энергию фононов $\hbar\omega_{\text{ф}}$, взаимодействующих с экситонами, можно оценить, используя формулу [8],

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{\text{ф}}} \ln \frac{\hbar\omega_{\text{ф}}}{2kT}, \quad (3)$$

где σ_0 — параметр кристалла. Получается значение $\hbar\omega_{\text{ф}} \approx 48$ мэВ.

Таким образом, в монокристаллах HgGa_2Se_4 , несмотря на наличие в них стехиометрических катионных пустот, имеются условия для существования экситонов. Установлено также, что размытие края собственного поглощения селеногаллата ртути обусловлено экситон-фононным взаимодействием.

Л и т е р а т у р а

- [1] Арешкин А. Г., Житарь В. Ф., Радауцан С. И., Райлян В. Я., Суслина Л. Г. ФТП, 1979, т. 13, № 2, с. 337—340.
- [2] Георгобиани А. Н., Озеров Ю. В., Радауцан С. И., Тигияну И. М. ФТТ, 1981, т. 23, № 7, с. 2094—2099.
- [3] Vasewicz R. Phys. St. Sol. (b), 1984, vol. 122, № 2, p. K155—K158.
- [4] Сегал Б., Мэрил Д. В сб.: Физика и химия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Мир, 1970. 266 с.
- [5] Hopfield J. J. Phys. Chem. Sol., 1960, vol. 15, № 1/2, p. 97—107.
- [6] Rowe J. E., Shay J. L. Phys. Rev., 1971, vol. B3, № 2, p. 451—453.
- [7] Лебедев А. А., Металлинский И. Н., Рудь Ю. В., Тырziu В. Г. ФТП, 1977, т. 11, № 6, с. 1038—1042.
- [8] Toyozawa Y. Progress Theoret. Phys., 1959, № 12 (suppl), p. 111—140.