

## ЭКСИТОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ В СПЕКТРЕ $\lambda$ -ОТРАЖЕНИЯ $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$

А.Н. Георгобидани, П.Н. Метлинский, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну,  
В.В. Урсаки, А.Н. Грузинцев

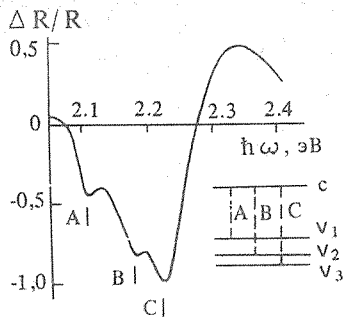
УДК 621.315.592

*Исследованы спектры  $\lambda$ -модулированного отражения селеногаллата ртути в области края фундаментального поглощения. Обнаружены особенности, связанные с переходами электронов в экситонные состояния.*

Соединение  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  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. Считалось, что стехиометрические пустоты являются причиной отсутствия экситонных линий в оптических спектрах соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ . Между тем, в литературе появились сведения об обнаружении экситонов в спектрах отражения  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  [1-3]. Для выяснения вопроса о наличии экситонов в  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  в данной работе приводятся результаты исследования спектров  $\lambda$ -модулированного отражения материала в области края собственного поглощения.

Использованные монокристаллы получались йодидным транспортом и имели форму пластинок с наиболее развитой зеркальной плоскостью (001). Удельное сопротивление образцов  $\rho \geq 10^8$  Ом·см при  $T = 300$  К. Снимались спектры отражения от естественных граней. Модуляция длины волны света осуществлялась с помощью вибрирующего зеркала, смонтированного внутри монохроматора МДР-3. Спектральное разрешение составляло 1 мэВ.

На рис. 1 показан спектр  $\lambda$ -модулированного отражения  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  при  $T = 10$  К. На нем видны три минимума при энергиях 2,105; 2,175 и 2,221 эВ (отмеченных соответственно буквами А, В и С). С увеличением температуры интенсивность пиков резко падает и уже при 80 К кривая  $\lambda$ -отражения становится абсолютно гладкой. Сильная температурная зависимость  $\Delta R/R$  в области края собственного поглощения  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  указывает, по нашему мнению, на экситонную природу обнаруженных пиков. Вполне возможно, что, как и в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [2], наличие трех экситонных пиков в спектре  $\lambda$ -отражения  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  связано с расщеплением валентной зоны соединения на три подзоны  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  (рис. 1) за счет действия кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.



Р и с. 1. Спектр  $\lambda$ -отражения  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  при 10 К и структура энергетических зон соединения в точке  $\vec{k} = 0$ .

Если считать, что энергии связи экситонов селеногаллата ртути близки по значению, что предполагается, например, для соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}1/4/$ , то тогда расстояния между валентными подзонами  $v_1, v_2$  и  $v_3$  соответствуют расстояниям между энергетическими положениями экситонных пиков А, В и С. В этом случае появляется возможность оценить расщепление валентной зоны  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$ , вызванное тетрагональным кристаллическим полем  $\Delta_{\text{кр}}$  и спин-орбитальным взаимодействием  $\Delta_{\text{со}}$ . С этой целью применим квазикубическую модель, разработанную Хопфильдом для объяснения валентной зоны вюрцита /5/ и распространенную на структуру халькопирита Роу и Шзем /6/. Предположим, что структура валентной зоны  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  такая же, как и в халькопирите, где расположение валентных подзон  $v_1$  и  $v_3$  относительно  $v_2$  дается соотношением

$$E_{1,3} = \frac{1}{2} (\Delta_{\text{кр}} - \Delta_{\text{со}}) \pm \frac{1}{2} [(\Delta_{\text{кр}} - \Delta_{\text{со}})^2 + \frac{8}{3} \Delta_{\text{кр}} \Delta_{\text{со}}]^{1/2},$$

$$E_2 = 0.$$

Подставляя для  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  значения  $E_1 = 0,070$  и  $E_3 = -0,046$  эВ, получаем  $\Delta_{\text{кр}} = 0,083$  и  $\Delta_{\text{со}} = 0,059$  эВ. Отметим, что значение  $\Delta_{\text{кр}}$  коррелирует с величиной кристаллического расщепления (0,05 эВ), полученного из данных исследования спектров фотопроводимости  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  в поляризованном свете /7/.

Была предпринята попытка определения энергии связи экситонов в  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  по формуле

$$E_i = 13,6 (\mu/m_0 \epsilon_0^2) \text{ эВ}, \quad (1)$$

где  $\mu$  — приведенная масса экситона;  $m_0$  — масса свободного электрона;  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Для оценки

$\mu$  использовалась эмпирическая формула Кейна /8/, в соответствии с которой величина эффективной массы электронов в  $\Gamma$ -минимуме зоны проводимости пропорциональна  $E_g$  (эВ):  $m_e^*/m_0 \approx 0,05 E_g$ . Принимая  $E_g \approx 2,1$  эВ для кристаллов  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  /7/, получаем  $m_e^* \approx 0,11 m_0$ . Используя это значение для  $\mu$  (что оправдано в случае  $m_e^* \ll m_h^*$ ), а также значение  $\epsilon_0 \approx 10$ , из (1) получаем  $E_1 = 0,015$  эВ. Детальный анализ спектров  $\lambda$ -отражения (рис. 1) показал, что в  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  форма экситонных пиков описывается асимметричной лоренцевой функцией. Это соответствует, согласно теории Тойозавы /9/, случаю слабого экситон-фононного взаимодействия. Сравнительно большая полуширина экситонных пиков в  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$  (полуширина пика экситона А составляет около 25 мэВ) может быть обусловлена наличием в кристалле заряженных дефектов. Для сравнения отметим, что полуширина пика экситона А в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  составляет 3,8 мэВ при 10 К /2/.

Таким образом, в спектре  $\lambda$ -отражения монокристаллов  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$ , несмотря на наличие в них стехиометрических катионных пустот, обнаружены особенности, связанные с переходами электронов в экситонные состояния.

Поступила в редакцию 24 апреля 1985 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арешкин А.Г. и др. ФТП, 13, 337 (1979).
2. Георгобини А.Н. и др. ФТТ, 23, 2094 (1981).
3. Васевич Р. Phys. St. Sol. (b), 122, k 155 (1984).
4. Сегал Б., Мэрил Д. В сб. Физика и химия соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , М., Мир, 1970, с. 266.
5. Hopfield J.J. J. Phys. Chem. Sol., 15, 97 (1960).
6. Rowe J.E., Shay J.L. Phys. Rev., B 3, 451 (1971).
7. Лебедев А.А. и др. ФТП, 11, 1038 (1977).
8. Кане Е.О. J. Phys. Chem. Sol., 1, 249 (1956).
9. Тойозава У. Progr. Theor. Phys., 20, 53 (1958).