

РАЗРЕШЕННЫЕ ЭКСИТОНЫ В CdGa_2S_4

А. Н. Георгобiani, И. М. Тигиняну

УДК 621.315.592

Исследованы спектры λ -модулированного отражения и электроотражения титгаллата кадмия в области края фундаментального поглощения. Обнаружены особенности, связанные с разрешенными переходами электронов в экситонные состояния.

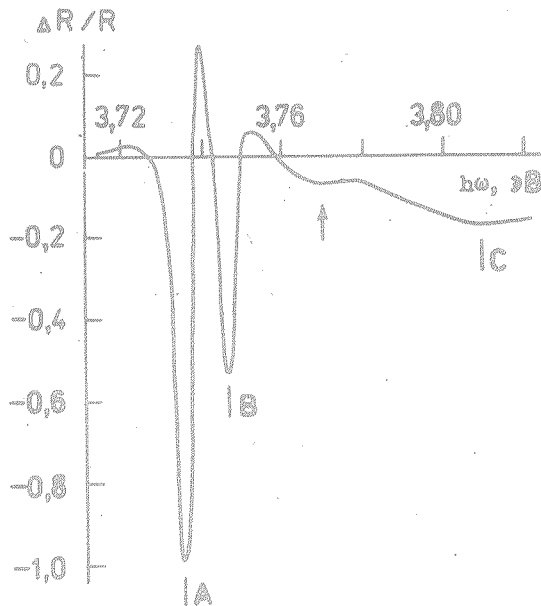
Отсутствие экситонных линий в спектрах отражения и поглощения сложных алмазоподобных полупроводников типа $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_4\text{VI}$ долгое время связывалось с наличием в них большого количества стехиометрических вакансий (в этих соединениях четверть катионных мест пуста /1/). Такое объяснение, однако, кажется небедительным, поскольку очевидно, что стехиометрические вакансии, расположенные в решетке периодически, не обладают свойствами дефектов. Поэтому авторы работы /2/, обнаружившие в спектре отражения CdGa_2S_4 при низких температурах две узкие структуры, связали их с прямыми электронными переходами в экситонные состояния. В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров отражения CdGa_2S_4 в области края собственного поглощения с применением модуляционных методов.

Использованные монокристаллы получены йодидным транспортом * и представляют собой прозрачные призмы с зеркальными поверхностями. Удельное сопротивление образцов $\rho \geq 10^8$ ом·см при $T = 300$ К. Спектры отражения снимались от естественных граней. При исследовании λ -отражения модуляция длины волны света осуществлялась с помощью вибрирующего зеркала, смонтирован-

* Авторы выражают благодарность сотруднику ИПФ АН МССР В. С. Дону за любезное предоставление монокристаллов.

ного внутри монохроматора МДР-3. Спектральное разрешение было не хуже 0,5 мэВ. При исследовании электроотражения (ЭО) напряжение прикладывалось к образцу через металлические контакты, которые наносились на поверхности кристалла вплавлением индия. Спектральным прибором служил в этом случае монохроматор СРМ-2, разрешение составляло 20 мэВ.

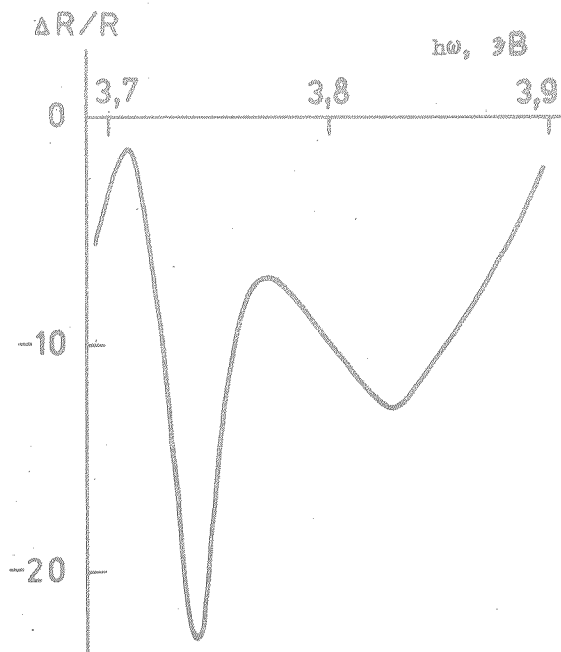
На рис. I показан спектр λ -модулированного отражения CdGa_2S_4 при $T = 10$ К. На нем видны два узких отрицательных пика с полуширинами около 4 мэВ и минимумами при энергиях 3,735 эВ и 3,747 эВ и более слабые пики при 3,77 эВ и 3,81 эВ. Положение первых двух пиков согласуется с энергетическим положением экситонов, обнаруженных в /2/. Назовем их А- и В-экситонами соответственно.



Р и с. I. Спектры λ -отражения CdGa_2S_4 при $T = 10$ К

На рис. 2 приводится спектр ЭО при $T = 80$ К, на котором видны два отрицательных пика: узкий при 3,74 эВ, который, видимо, обусловлен А- и В-экситонами и более широкий пик с минимумом при энергии 3,83 эВ. С увеличением прикладываемого к кристаллу внешнего поля сигнал ЭО возрастает без заметного энергетического смещения пиков.

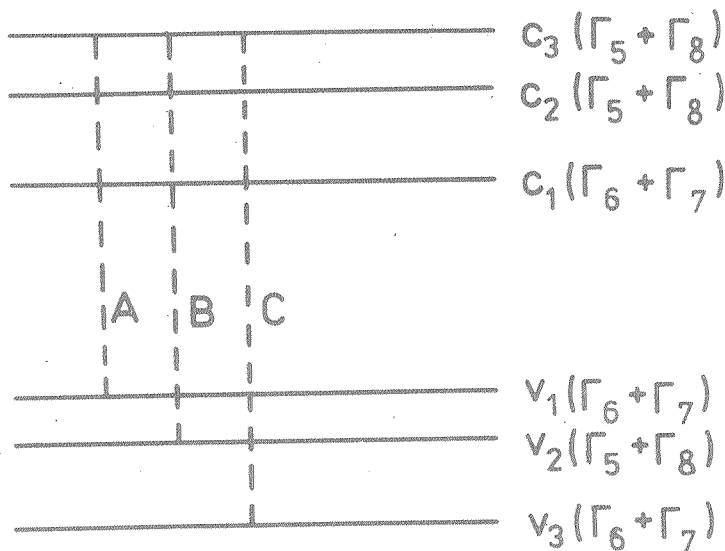
Нами были сопоставлены наблюдавшиеся особенности в спектрах отражения с зонной структурой CdGa_2S_4 , приведенной в /3/ (см. рис. 3). Отметим, что при получении этой зонной структуры учитывалось сходство кристаллических структур соединений типа тисгалдата и типа халькопирита. В результате получено, что у CdGa_2S_4 , также как и у его ближайшего изоэлектронного аналога — соединения ZnGeP_2 , две нижележащие зоны проводимости $\epsilon_1(\Gamma_6 + \Gamma_7)$



Р и с. 2. Спектр ЭО CdGa_2S_4 в экситонной области при $T = 80$ К

и $c_2(\Gamma_5 + \Gamma_8)$ соответствуют непрямым критическим точкам X феррита /3/. В $ZnGeP_2$ переходы в эти зоны являются маловероятными или "псевдопрямыми" /4/, поэтому можно ожидать пониженную вероятность таких переходов и для $CdGa_2S_4$.

Аналогами переходов А, В и С халькопирита /4/ являются переходы из трех валентных зон v_1 , v_2 и v_3 в зону проводимости c_3 (рис.3). Экситон А тригалата кадмия образуется при связывании электрона зоны проводимости c_3 с дыркой валентной зоны v_1 , а В-экситон - с дыркой зоны v_2 . Проявление особенности при 3,81 эВ в спектре λ -отражения (рис. 1) и пика с минимумом при энергии 3,83 эВ в спектре ЭО (рис. 2), видимо, связано с экситоном, образованным электроном зоны c_3 и дыркой зоны v_3 . Назовем его С-экситоном. Судя по рис. 1 и 2, пик С-экситона шире, чем пики экситонов А и В. Такая ситуация наблюдается во многих соединениях, в частности, в CdS /5/, и объясняется тем,



Р и с. 3. Структура энергетических зон $CdGa_2S_4$ при $\vec{k} = 0$ с учетом спин-орбитального взаимодействия /3/

что экситон С попадает в ионизационный континуум экситонов А и В. Видимо, в CdGa_2S_4 имеет место аналогичный случай. В связи с этим особенность в спектре λ -отражения, отмеченную на рис. 1 стрелкой, мы связываем с проявлением границы ионизации А-экситона.

Детальный анализ спектров λ -отражения показал, что в CdGa_2S_4 форма линий экситонов А и В хорошо описывается асимметричной лоренцевой функцией. Это соответствует, согласно теории Тойозавы /6/, случаю слабого экситон-фононного взаимодействия. Сравнительно большая полуширина экситонных линий CdGa_2S_4 (в CdS , к примеру, полуширина линий составляет около 1 мэВ /7/) связана, на наш взгляд, с наличием в кристаллах неконтролируемых примесей. Отметим, что учет формы линий показывает, что основные состояния А- и В-экситонов CdGa_2S_4 находятся при энергиях на 1 мэВ больших, чем положение минимумов пиков в спектре λ -отражения.

В заключение оценим энергию связи А-экситона E_1 и его приведенную массу μ . Энергию связи определим как разность между границей ионизации экситона E_∞ и энергетическим положением его основного состояния E_0 :

$$E_1 = E_\infty - E_0 = 0,034 \text{ эВ.} \quad (1)$$

Приведенную массу можно оценить исходя из формулы

$$E_1 = 13,6 \frac{\mu}{m_0 \epsilon_0^2} \text{ эВ,} \quad (2)$$

где ϵ_0 - статическая диэлектрическая проницаемость кристалла, m_0 - масса свободного электрона. Как и в случае кубических кристаллов, будем использовать обычную "водородоподобную" модель, пренебрегая анизотропией. Для этого вычислим "среднюю" диэлектрическую проницаемость ϵ_0 по формуле

$$\epsilon_0 = \sqrt{\epsilon_0^{\parallel} \epsilon_0^{\perp}}, \quad (3)$$

где ϵ_0'' и ϵ_0' обозначены статические диэлектрические проницаемости вдоль оптической оси кристалла и перпендикулярно ей. Значения $\epsilon_0'' = 9,6$ и $\epsilon_0' = 12,3$ приведены в /8/. Подставляя (1) и (3) в (2), получаем $\mu \approx 0,3\epsilon_0'$.

Поступила в редакцию
II ноября 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. Н. А. Горжинова. Сложные алмазоподобные полупроводники. "Сов. радио", М., 1968 г.
2. А. Г. Арешкин, В. Ф. Житарь, С. И. Радаупан, В. Я. Райлян, Л. Г. Суслина, ФТП, 13, 337 (1979).
3. Д. А. Гусейнова, Т. К. Керимова, Р. Х. Нани. ФТП, 11, 1136 (1977).
4. A. Shileika, Surface Science, 37, 730 (1973).
5. Б. Сегал, Д. Мэрил. В сб. "Физика и химия соединений A^{IV}B^{VI}" "Мир", М., 1970 г., с.266.
6. Y. Toyozawa, Progr. Theoret. Phys., 20, 53 (1958).
7. А. Н. Георгобиани, Ю. В. Озеров, Х. Фридрих, ФТТ, 15, 2986 (1973).
8. Т. Г. Керимова, Р. Х. Нани, Э. Ю. Салаев, В. Я. Штейншрайбер, ФТТ, 21, 2791 (1979).