

С. И. СУББОТИН, В. В. ПАНФИЛОВ, академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН,
Р. Т. МОЛЧАНОВА, Г. А. АХУНДОВ

СМЕЩЕНИЕ МАКСИМУМА ЭКСИТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СЕЛЕНИДЕ ГАЛЛИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Гексагональный селенид галлия GaSe является слоистым кристаллом. В последнее время материалы такого типа привлекают внимание исследователей, в частности, в связи с наличием сверхпроводимости у некоторых из них (см., например, обзор ⁽¹⁾). Интересной особенностью слоистых кристаллов является также наличие характерных максимумов экситонного происхождения вблизи края фундаментального поглощения (¹, ²). Смещение экситонных максимумов под действием давления позволяет судить об изменении ширины запрещенной зоны с давлением и в ряде случаев дает возможность уточнить некоторые детали зонной структуры *. Подобные исследования слоистых кристаллов были начаты недавно и проведены лишь для MoS₂ (¹, ⁴) и PbJ₂ и BiJ₂ (⁵). Изучение влияния давления на оптические свойства полупроводников типа A^{III}B^{VI}, к которым принадлежит селенид галлия, до сих пор не проводилось. В этой связи мы исследовали влияние давления на максимум экситонного поглощения GaSe.

Образец был выполнен из материала с проводимостью p -типа с концентрацией дырок $\sim 10^{16}$ см⁻³. Он был сколот из монокристаллического слитка и имел толщину 30 м. Оптическая камера высокого давления, в которую помещался образец, аналогична использованной нами ранее (⁶). Средой, передающей давление, в данном случае являлась полисилоксановая жидкость. Исследование проводилось при комнатной температуре в диапазоне до 8 кбар. Давление измерялось манганиновым манометром с точностью 0,5%. Установка для измерения оптического поглощения при высоком давлении была собрана на базе монохроматоров УМ-2 и ИСП-51. Регистрация производилась фотоумножителем ФЭУ-79 с усилителем У2-6 и синхродетектором. Разрешение установки позволяло измерять положение максимума экситонного поглощения GaSe с точностью $\pm 8 \cdot 10^{-4}$ эв. На рис. 1 приведена зависимость энергетического положения этого максимума от давления. Отметим, что давление повышалось и понижалось постепенно, с выдержкой в отдельных точках от 20 до 60 час. Из рисунка видно, что при повышении давления вплоть до 7 кбар экситон-

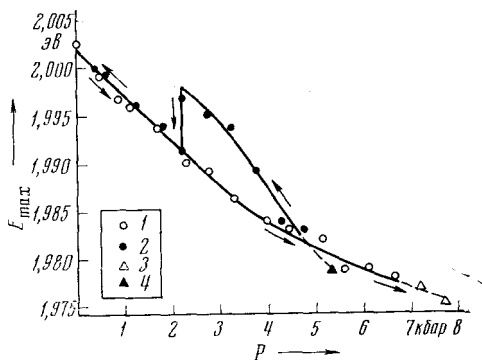


Рис. 1. Смещение экситонного максимума ($n = 1$) GaSe под действием гидростатического давления. 1, 2 — энергия экситонного максимума при повышении (прямой ход) и понижении (обратный ход) давления соответственно; 3, 4 — энергия, соответствующая порогу пропускания, при повышении и понижении давления соответственно

* Например, это было обнаружено для кубических галогенидов таллия (³).

ный пик смещается в сторону более низких энергий. Однако при давлении 7,2 кбар он исчезает, а при 7,7 кбар в процессе измерения поглощения наблюдается резкое падение прозрачности образца. Известно, что такой эффект имеет место в тех случаях, когда кристалл претерпевает фазовый переход 1 рода ⁽⁷⁾. Таким образом, гексагональный GaSe при давлении 7,7 кбар переходит в другую кристаллическую модификацию, структура которой еще предстоит выяснить.

Обращает внимание то, что при постепенном понижении давления в диапазоне давлений 5—2,2 кбар (точки обратного хода на рис. 1) экс-

Таблица 1

Коэффициенты давления экситонных максимумов
слоистых кристаллов и коэффициенты давления
ширины их запрещенных зон, определенные
из данных по фотопроводимости

Вещество	Поглощение	Фотопроводимость
	$(dE_{\max}/dP)_T \cdot 10^8$ эв/бар	$(dE_g/dP)_T \cdot 10^8$ эв/бар
GaSe	$-(4,8 \pm 0,4)^*$	$-(6,9 \pm 0,5)^{(11)}$
BiI ₃	$-(16,6 \pm 1,0)^{(6)}$	$-(6 \pm 1)^{(12)}$

Примечание. Звездочкой отмечены наши результаты.

ситонный максимум не ложится на кривую прямого хода и возвращается на нее лишь при давлении 2,2 кбар. Это по-видимому, можно объяснить тем, что остаточные внутренние напряжения, возникающие в результате возвращения GaSe из фазы высокого давления в исходную фазу, смещают энергетическое положение экситонного максимума по сравнению с ненапряженным состоянием. Возвращение экситонного максимума при 2,2 кбар на кривую прямого хода означает полное снятие этих напряжений.

Для диапазона 1—3300 бар по рис. 1 был определен коэффициент давления $(dE_{\max}/dP)_T$ экситонного максимума GaSe, приведенный в табл. 1. Согласно теории оптического поглощения в предельно анизотропных полупроводниках ^(8, 9), линейчатый спектр экситонного поглощения при прямых запрещенных переходах, имеющих место в GaSe, описывается выражением

$$\hbar\omega_n = E_g - Ry / (n + 1/2)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, Ry — экситонная постоянная Ридберга. Для экситонного максимума с $n = 1$, наблюдаемого нами, $E_{\max} = E_g - 4/9 Ry$, откуда

$$\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_T = \left(\frac{dE_{\max}}{dP}\right)_T + \frac{4}{9} \left(\frac{dRy}{dP}\right)_T. \quad (2)$$

Если справедливо предположение, что экситонная постоянная Ридберга слабо зависит от давления *, то согласно (2), коэффициент давления экситонного максимума равен коэффициенту давления ширины запрещенной зоны, т. е. коэффициенту давления перехода $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_3^-$ (в обозначениях ⁽¹⁰⁾). Нийлиск и Кирс ⁽¹¹⁾ исследовали зависимость фотопроводимости GaSe от давления (до 5,2 кбар) и определили коэффициент давления красной границы фотоэффекта (см. табл. 1). Эти авторы предполагают, что данный коэффициент непосредственно выражает изменение ширины запрещенной зоны с давлением. Однако отличие их результата от нашего выходит за пределы ошибки опыта. Еще более велико (почти в 3 раза) различие в коэффициентах давления ширины запрещенной зоны, определенных этими двумя методами для другого слоистого кристалла BiI₃ (табл. 1). Представляется, что оптический метод, являющийся, в отличие от фотопроводимости, непосредственным методом определения коэффициентов давления межзонных переходов, приводит к более надежным результатам.

* Проверка этого предположения в настоящее время проводится нами.

Известно, что для полупроводников типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ из эксперимента по изучению влияния давления на межзонные оптические переходы были найдены определенные закономерности в коэффициентах давления этих переходов ⁽¹³⁾, которые недавно получили теоретическое обоснование ⁽¹⁴⁾. Вопрос о существовании аналогичных закономерностей для слоистых материалов в настоящее время нельзя решить столь же успешно, поскольку их оптическое исследование под давлением находится в начальной стадии. Однако, по-видимому, можно ожидать, что при систематическом изучении этих веществ некоторые закономерности подобного рода будут прослеживаться.

Авторы выражают признательность С. С. Кабалкиной и Р. Г. Архипову за обсуждение полученных результатов и А. Я. Куракову за помощь в проведении эксперимента.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Моск. обл.

Поступило
13 VIII 1971

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова
Баку

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. Phys., 18, 493 (1969). ² J. L. Brebner, G. Fischer, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., Exeter, 1962, p. 760. ³ A. J. Grant, W. Y. Liang, A. D. Yoffe, Phil. Mag., 22, 1129 (1970). ⁴ G. A. N. Connell, J. A. Wilson, A. D. Yoffe, J. Phys. Chem. Sol., 30, 287 (1969). ⁵ A. J. Grant, A. D. Yoffe, Phys. Stat. Sol. (b), 43, K29 (1971). ⁶ В. В. Панфилов, С. И. Субботин, Л. Ф. Верещагин, ДАН, 196, № 559 (1971). ⁷ H. G. Drickamer, T. E. Slykhouse, Prop. Opt. et Acous. des Fluides Compr., Paris, 1959, p. 163. ⁸ M. Shinada, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1936 (1966). ⁹ Лехак Бинь, В. К. Субашиев, Физика и техн. полупроводников, 4, 2291 (1970). ¹⁰ H. Kamimura, K. Nakao, J. Phys. Soc. Japan, 24, 1313 (1968). ¹¹ A. J. Nilisk, J. J. Kirs, Phys. Stat. Sol., 31, K91 (1969). ¹² К. Гулямов, Н. А. Тихомирова и др., ФТТ, 8, 2084 (1966). ¹³ W. Paul, Les proprietes physiques des solides sous pression, Grenoble, 1969, p. 199. ¹⁴ D. L. Camphausen, G. A. N. Connell, W. Paul, Phys. Rev. Letters, 26, 184 (1971).