

АНИЗОТРОПИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ GeS

О. З. Алекперов, Д. О. Гамзаев, А. М. Кулибеков, Р. А. Сулейманов

Институт физики Академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан
(Получена 24 февраля 1993 г. Принята к печати 4 марта 1993 г.)

Исследованы спектры фотопроводимости (ФП) слоистого полупроводника GeS при различных поляризациях падающего излучения ($E \parallel a$, $E \parallel b$) и различной ориентации приложенного электрического поля ($F \parallel a$, $F \parallel b$). Установлено, что для спектров ФП GeS характерно свойственное многим слоистым полупроводникам «попарное» расположение особенностей, по-разному поляризованных. Показано, что ФП в GeS является «горячей», что позволяет установить анизотропию проводимости для различных электронных состояний по спектрам ФП.

Халькогениды германия и олова (GeS, GeSe, SnS и SnSe) относятся к классу полупроводников со слоистой кристаллической структурой. Указанные полупроводники кристаллизуются в орторомбической структуре с пространственной группой симметрии D_{2h} . Оси $a = 4.30$ и $b = 3.65$ Å лежат в плоскости слоев, ось $c = 10.44$ Å перпендикулярна слоям.

Как и большинство слоистых полупроводников, кристаллы типа GeS характеризуются значительной анизотропией электрических свойств в направлении, параллельном и перпендикулярном слоям. В отличие от полупроводников типа GaSe (GaS, InSe и др.), которые практически изотропны в плоскости слоев, GeS и его аналоги демонстрируют существенную анизотропию оптических свойств в плоскости слоев.

Оптические и фотоэлектрические свойства GeS достаточно хорошо исследованы (см., например, [1-11]). Установлено, что переходы в ориентации электрического вектора излучения $E \parallel a$ и $E \parallel c$ являются оптически разрешенными. В спектрах поглощения достаточно тонких образцов при низких температурах проявляется экситонный пик поглощения с энергией 1.74 эВ (4.2 К). Относительно природы переходов при $E \parallel b$ единого мнения не существует [1, 11]. Установлено лишь, что коэффициент поглощения, соответствующий переходам при $E \parallel b$, существенно меньше, а край фундаментального поглощения (КФП) при такой поляризации сдвинут в коротковолновую сторону (относительно КФП при $E \parallel a$ и $E \parallel c$) примерно на 40 мэВ.

Хотя спектры фотопроводимости (ФП) GeS исследовались во многих работах [9-11], подробные измерения ФП при различных ориентациях приложенного электрического поля весьма малочисленны. Так, практически отсутствуют данные об анизотропии проводимости в плоскости слоев. Последнее представляется весьма важным с точки зрения построения полной картины эффектов анизотропии в этом достаточно новом классе слоистых полупроводников.

В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров ФП монокристаллов GeS при различных поляризациях падающего излучения ($E \parallel a$, $E \parallel b$), различных ориентациях приложенного электрического поля ($F \parallel a$, b) и разных температурах ($T = 293.77$ К). Используются различные геометрии измерений, исследовано влияние подсветки на спектры ФП.

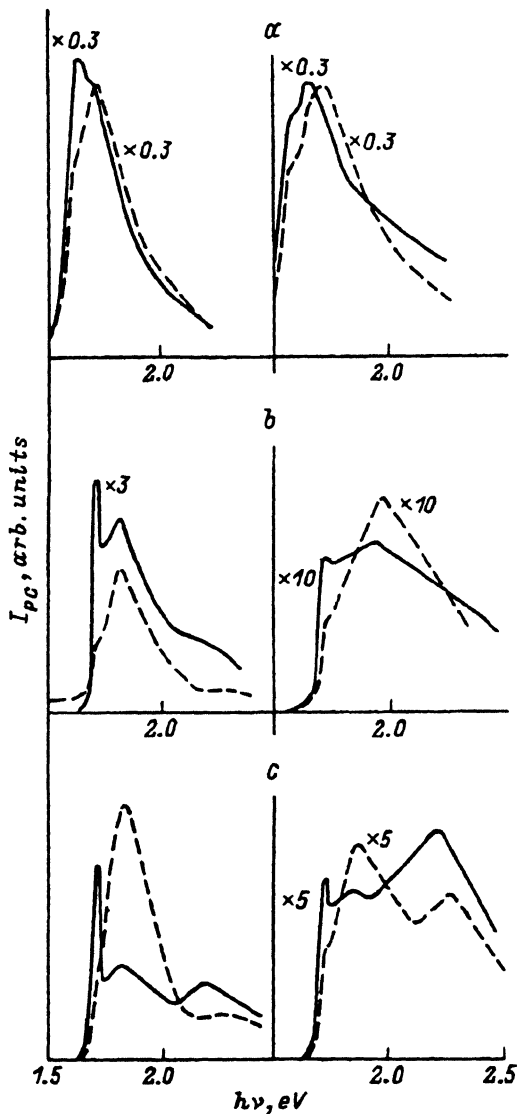
Рис. 1. Спектры ФП GeS при $E \parallel a$ (сплошные линии), $E \parallel b$ (пунктир) и $F \parallel a$ (справа), $F \parallel b$ (слева) при температурах 300 (a) и 77 К (b — без подсветки, c — с подсветкой).

На рис. 1 приведены спектры ФП GeS при 77 и 293 К в так называемой «обычной» геометрии измерений, когда контакты располагаются на плоскости слоя, свет падает на ту же плоскость. В работе использовалась и «обратная» геометрия измерений (см. далее), когда контакты располагались на поверхности, противоположной освещаемой. Спектры, приведенные на рис. 1, a, b (слева) для двух поляризаций света $E \parallel a$ и $E \parallel b$, зарегистрированы при ориентации электрического поля $F \parallel b$. Такая ориентация поля характерна практически для всех работ по ФП GeS.

Спектры, показанные на рис. 1, a, b (слева), весьма схожи с имеющимися в литературе [9]: длинноволновый пик с $h\nu = 1.71$ эВ при $E \parallel a$ соответствует экситонному состоянию, полосы с $h\nu = 1.82$ и $h\nu = 2.18$ эВ соответствуют более глубоким состояниям, которые обнаруживаются и в других оптических измерениях (например, в спектрах отражения, электроотражения и т. д.).

Слабый пик, зарегистрированный при $E \parallel b$ и имеющий приблизительно ту же энергию, что и экситонный пик при $E \parallel a$, также был ранее зарегистрирован. Его появление специально не обсуждалось, предполагалось, что это вызвано, к примеру, недостаточной полной поляризацией излучения и наличия компоненты $E \parallel a$, которая ввиду большого коэффициента поглощения и приводит к слабому пику в спектрах ФП при $E \parallel b$. Запись спектров ФП в области экситонных переходов с большим разрешением показывает, что энергетические положения пиков в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel b$ достаточно различаются, $\Delta h\nu \sim 15\text{--}20$ мэВ, причем пик при $E \parallel b$ расположен при больших энергиях. Это позволяет предположить, что КФП при $E \parallel a$ также характеризуется экситонным состоянием, а величина $15\text{--}20$ мэВ не намного отличается от разницы ширины запрещенных зон в $E \parallel a$ и $E \parallel b$.

Следующие по энергии пики в спектрах ФП в области $h\nu \approx 1.82$ эВ в поляризации $E \parallel a$ и $E \parallel b$ соответственно также близки. В ряде работ это обстоятельство приводит к их идентификации как одного слабо поляризованного



пика. Однако и в этом случае энергетические положения указанных двух пиков различаются, причем и в этом случае пик в поляризации $E \parallel b$ располагается коротковолннее пика в $E \parallel a$. Аналогичная ситуация характерна и для полос в области $h\nu \approx 2.2$ эВ.

Таким образом, для спектров ФП GeS характерно «попарное» расположение особенностей, по-разному поляризованных, причем особенности при $E \parallel b$ имеют большую энергию. Заметим, что попарное расположение особенностей характерно для широкого класса слоистых полупроводников, что объясняется расщеплением зонных состояний при учете межслоевого взаимодействия [12, 13].

Спектры ФП существенно меняются при изменении направления электрического поля с $F \parallel b$ на $F \parallel a$. На рис. 1, *a* приведены спектры ФП GeS при различных поляризациях падающего излучения и разных ориентациях приложенного электрического поля при 300 К. Как видно из рисунка, отличительной особенностью спектров при $F \parallel a$ является отсутствие экситонной ФП для $E \parallel a$, которая наблюдалась при $F \parallel b$. Обращает на себя внимание наличие новой наиболее длинноволновой структуры ($h\nu = 1.58$ эВ), неполяризованной по излучению, но зависящей от ориентации электрического поля. В имеющейся литературе эти состояния идентифицируются как примесные. Можно предположить, что носители, образованные при примесном поглощении, обладают высокой степенью анизотропии дрейфовой подвижности или эффективных масс в плоскости слоев, что характерно и для экситонных переходов.

Понижение температуры позволяет выявить новые особенности зависимости ФП от ориентации электрического поля. При $T = 77$ К сигнал ФП при $F \parallel a$ существенно меньше, чем при $F \parallel b$. Именно эта причина, по-видимому, и обусловила отсутствие исследований при $F \parallel a$.

Как видно из рис. 1, *b*, наиболее длинноволновые пики, имеющие экситонную природу, заметно упали по интенсивности по отношению к коротковолновой части спектра, которая претерпела существенное изменение. Вместо полос при $h\nu = 1.84$ и $h\nu = 2.25$ эВ при $F \parallel b$ появилась интенсивная полоса с $h\nu = 1.98$ эВ. При этом, как и все отмеченные выше при $F \parallel b$ особенности, при $F \parallel a$ в области $h\nu \approx 1.95$ эВ существуют две полосы с $h\nu = 1.93$ и $h\nu = 1.98$ эВ по-разному поляризованные, особенность при $E \parallel b$ располагается со стороны больших энергий.

Изменение спектра ФП при изменении направления электрического поля с $F \parallel b$ на $F \parallel a$ можно объяснить, видимо, единственным образом. Следует предположить, что в ФП участвуют «горячие» носители, соответствующие разным зонным состояниям и обладающие поэтому различной анизотропией подвижности.

Определенным подтверждением возможности участия горячих носителей в ФП можно считать зарегистрированную в GeS при $F \parallel a$ и 4.2 К горячую фотолуминесценцию (рис. 2). Как видно из рис. 2, интенсивность излучения в области $h\nu > E_g$ заметно превышает интенсивность краевого излучения.

Существенные изменения претерпевает спектр ФП при $F \parallel a$ при подсветке белым светом [рис. 1, *b*, *c* (справа)]. Как видно из рис. 1, *c* (справа), при подсветке спектр ФП при $F \parallel a$ качественно становится идентичным спектру при $F \parallel b$ [рис. 1, *b* (слева)]. По-видимому, переходы с $h\nu = 1.98$ эВ перестают быть фотоактивными при подсветке. Спектр

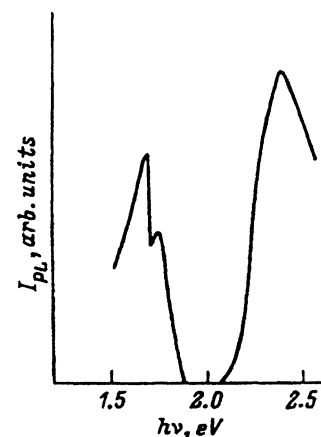
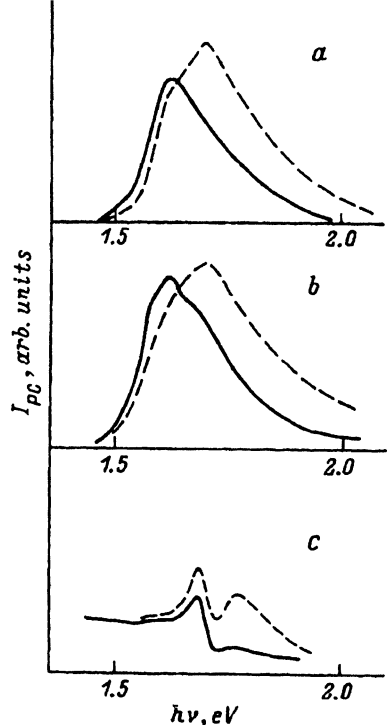


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции GeS при 4.2 К (неполяризованный свет).

Рис. 3. Спектры ФП GeS₂, зарегистрированные в обычной (а) и в обратной геометрии (b, c), для $E \parallel a$ (сплошная линия) и $E \parallel b$ (пунктир) при температурах 300 (a, b) и 77 К (c).



ФП при $F \parallel b$ качественно не меняется при подсветке [рис. 1, b, c (слева)], имеющие особые особенности становятся более ярко выраженными.

Полезную информацию можно получить исследуя спектры ФП в обратной геометрии. На рис. 3, a, b приведены спектры ФП при $F \parallel b$ в двух поляризациях падающего света, $E \parallel a$ и $E \parallel b$ в обычной и обратной геометрии, $T = 293$ К. Наиболее интересной особенностью спектров в обратной геометрии является их практическая идентичность спектрам в обычной геометрии — в последнем случае сигнал ФП в обоих поляризациях лишь вдвое больше. Учитывая достаточно большую толщину (~ 200 мкм) образцов и большие значения коэффициентов поглощения (к примеру, для света с $E \parallel a$), появление столь больших сигналов на поверхности, противоположной освещаемой, требует пояснений. Можно предложить следующие варианты объяснения: а) свободные носители, генерированные вблизи освещаемой поверхности, достигают противоположной благодаря диффузии; б) существует эффективный механизм передачи энергии светового возбуждения (например, поляритонный) в направлении, перпендикулярном слоям.

В пользу первой возможности свидетельствуют спектры ФП, зарегистрированные в обратной геометрии при понижении температуры до 77 К (рис. 3, c). Как видно, спектр существенно изменился, и многие его особенности можно объяснить с учетом поглощения света вблизи освещаемой поверхности. Действительно, в поляризации $E \parallel a$ в области энергий ниже экситонного состояния регистрируется значительный сигнал в соответствии с примесным характером ФП [6] и малым коэффициентом поглощения, характерным для таких переходов. Затем следует рост ФП ввиду роста числа генерированных носителей при росте коэффициента поглощения. При энергиях, равных энергии экситона, и далее наблюдается резкий спад ФП из-за существенного поглощения света вблизи освещаемой поверхности. Заметим, что в поляризации $E \parallel b$ сигнал ФП заметно выше, а величина его в месте экситонного состояния такого же порядка, что и в длинноволновой области, что становится понятным, если учесть малость коэффициента поглощения для света с $E \parallel b$.

Трансформация спектра ФП в обратной геометрии при изменении направления электрического поля с $F \parallel b$ на $F \parallel a$ также соответствует данным, полученным в обычной геометрии эксперимента. Несколько необычным является рост сигнала ФП при энергии выше экситонной [рис. 3, c ($E \parallel b$, $F \parallel b$)].

Таким образом, большую совокупность данных, полученных в обратной геометрии при понижении температуры, можно объяснить с учетом диффузии, если предположить, что такая диффузия должна существенно затрудниться при движении носителей перпендикулярно слоям.

Второй из предложенных выше механизмов, объясняющих появление значительных сигналов ФП в обратной геометрии, также нельзя полностью исключить, учитывая большие значения диэлектрических проницаемостей ($15-20$) [¹⁴] и сил осцилляторов при $h\nu > E_g$ в GeS [¹⁵].

Таким образом, основные результаты, полученные в настоящей работе, сводятся к следующему.

1. Благодаря высокому качеству поверхности слоев GeS в спектрах ФП в области $h\nu > E_g$ удается зарегистрировать ряд глубоких экситонных состояний. Существование пар состояний, регистрируемых при $E \parallel a$ и $E \parallel b$ соответственно, характерно для зонной структуры слоистых полупроводников.

2. ФП в области $h\nu > E_g$ является горячей, что позволяет установить анизотропию подвижности носителей, соответствующих различным состояниям в плоскости GeS.

3. Несмотря на большие коэффициенты поглощения в области $h\nu > E_g$, характерные для GeS, существует возможность регистрации свободных носителей вблизи поверхности слоев, противоположной освещаемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. D. Wiley, A. Breitschwerdt, E. Schonherr. Sol. St. Commun., 17, 355 (1975).
- [2] J. D. Wiley, D. Thomas, E. Schonherr, A. Breitschwerdt. J. Phys. Chem. Sol., 41, 801 (1980).
- [3] T. Grandke, L. Ley. Phys. Rev. B, 16, 832 (1977).
- [4] J. D. Wiley, W. J. Buckel, W. Braun, G. W. Fehrenbach, F. J. Himpfel, E. E. Koch. Phys. Rev. B, 14, 691 (1976).
- [5] G. Valiukonis, D. A. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileika. Phys. St. Sol. (b), 135, 299 (1986).
- [6] Д. И. Блецкан, В. Н. Бондаренко, И. Ф. Копинец, М. Ю. Сичка. ФТП, 9, 1149 (1975).
- [7] F. Lukes, E. Schmidt, A. Lacina. Sol. St. Commun., 39, 921 (1981).
- [8] В. С. Багаев, Л. И. Падучих, В. Б. Стопачинский, Р. Г. Хакимов, Л. Штоурач. ФТТ, 21, 398 (1979).
- [9] Д. И. Блецкан. ФТТ, 14, 1222 (1980).
- [10] J. D. Wiley, S. Pennington, E. Schonherr. Phys. St. Sol. (b), 96, K43 (1979).
- [11] Д. И. Блецкан, Е. Ю. Индус. Изв. АН СССР. Неорг. матер., вып. 4, 544 (1982).
- [12] M. Schluter. Il Nuovo Cimento, 13, 313 (1973).
- [13] G. Valikonis, F. M. Gashimzade, D. A. Guseinova, G. Krivaite, A. M. Kulibekov, G. S. Orudzhev, A. Sileika. Phys. St. Sol. (b), 117, 81 (1983).
- [14] S. Logothetidis, L. Vina, M. Cardona. Phys. Rev. B, 31, 2180 (1985).
- [15] Д. А. Гусейнова, Д. О. Гамзаев, А. М. Кулибеков, Р. А. Сулейманов. ФТТ, 32, 3301 (1990).

Редактор В. В. Чалдышев