

© 1990

ЭКСИТОНЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

О. З. Алекперов, М. О. Годжаев, М. З. Зарбалиев, Р. А. Сулейманов

В спектрах фотопроводимости слоистых полупроводников InSe, GaSe и GaS в глубине края фундаментального поглощения обнаружены экситонные состояния, проявляющиеся в виде резких минимумов фототока. Большая энергия связи, малый борковский радиус, слабое участие в процессах фотопроводимости позволяют отнести их к типу экситонов с переносом заряда. Показано, что слоистая кристаллическая структура приводит к возможности существования двух различных типов экситонов в слоистых полупроводниках: «обычных» экситонов Ванье—Мотта вблизи края поглощения и экситонов с переносом заряда в глубине поглощения.

Роль краевых экситонов в процессах ФП полупроводников велика ввиду их активного взаимодействия с примесями и колебаниями решетки. Изучение роли более глубоких экситонных состояний в ФП полупроводников существенно затруднено в значительной степени из-за спада ФП при поверхностном поглощении света.

Слоистые полупроводники ввиду специфики их кристаллического строения характеризуются практическим отсутствием оборванных связей на поверхности слоев, слабой адсорбционной способностью и, как следствие, высокой фоточувствительностью в широкой области спектра, включая ультрафиолетовую (УФ) область [1, 2].

Последнее позволяет изучить роль глубоких экситонных состояний в процессах ФП, исследуя фотопроводимость СК в области $h\nu \gg E_g$.

В настоящей работе приводятся данные, свидетельствующие о возможности регистрации в спектрах ФП слоистых полупроводников InSe, GaSe и GaS глубоких экситонных состояний. Такие состояния обладают большой энергией связи, малым борковским радиусом, слабо участвуют в фотопроводимости и проявляются в спектрах ФП в виде резких минимумов фототока. Изучено влияние температуры, подсветки и легирования на процесс формирования фотосигнала при образовании глубоких экситонных состояний. Полученные результаты позволяют отнести глубокие экситонные состояния в слоистых полупроводниках InSe, GaSe и GaS к типу экситонов с переносом заряда.

Спектры ФП СК InSe, GaSe и GaS изучены во многих работах преимущественно в области края поглощения. В большинстве случаев спектры ФП характеризуются длинноволновым пиком, соответствующим краевым экситонам и спадом фототока в области энергий, обусловленным, как принято считать, влиянием поверхности [3]. В InSe и GaSe краевые экситоны образуются в результате прямых переходов в точке $k=0$ зоны Бриллюэна, энергия связи прямых экситонов $E_{\text{св}} \approx 15 \div 20$ мэВ, борковский радиус $a_B \sim 35 \div 40$ Å. В GaS минимальный энергетический зазор соответствует непрямым переходам, $E_{\text{свс}}$ непрямым экситонов в GaS $\sim 30 \div 35$ мэВ.

В работе [2] было показано, что путем специальной обработки СК можно получить образцы, характеризующиеся высокой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне (1—6 эВ) и отличающиеся при $h\nu \gg E_g$ ростом фототока по мере роста энергии кванта в соответствии с рас-

том коэффициента поглощения (рис. 1). Как видно из рис. 1, и в таких образцах существует область спектра $h\nu \gg E_{\text{гв}}$ в которой наблюдается спад фототока (2—3 эВ в InSe, 3—4 эВ в GaSe, 3—5 эВ в GaS). В указанной области энергий при понижении температуры проявляются отчетливые минимумы (рис. 2), энергетические положения которых совпадают с положениями пиков, обнаруженных в спектрах поглощения и имеющих, по данным [4—7], экситонную природу ($h\nu_{\text{экс}} = 3.44$ эВ в GaSe, 2.55 эВ в InSe, 4.06 эВ в GaS). В ряде работ [4, 5] предполагается, что экситоны в глубине зоны соответствуют седлообразным состояниям (гиперболический экситон) с $E_{\text{экс}} \approx 300$ мэВ. В [6, 7] полагается, что глубокие экситонные состояния мало отличаются от обычных параболических экситонов с $E_{\text{экс}} \approx 30$ мэВ.

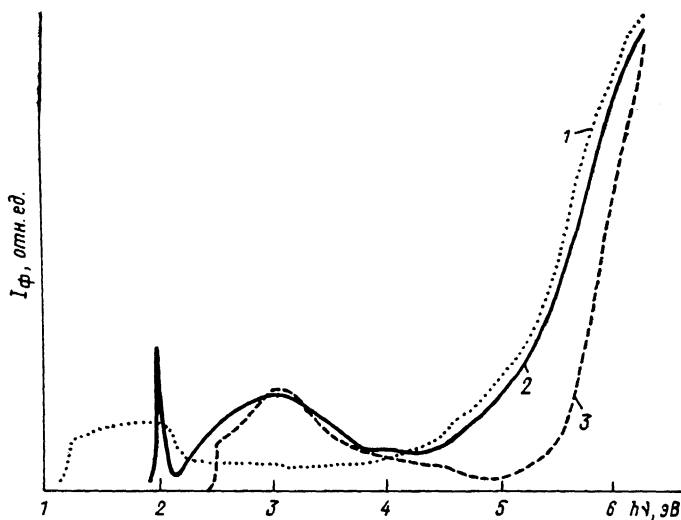


Рис. 1. Спектры ФП СК InSe (1), CaSe (2) и GaS (3) при 300 К.

Свет падает на поверхность слоев, контакты располагаются на той же поверхности.

На рис. 2 (вставка) приведен спектр ФП, зарегистрированный на одном из образцов GaSe, в котором видна тонкая структура экситонной линии в области ~ 3.4 эВ. Три минимума укладываются в серийную зависимость R_y/n^2 со значением $R_y \approx 90$ мэВ, величина $a_B \approx 8$ Å. Полученные характеристики глубоких экситонных состояний в CaSe свидетельствуют об их существенном отличии от краевых экситонов.

Исследования влияния температуры, подсветки и легирования на спектры фотопроводимости позволяют проследить за особенностями взаимодействия глубоких экситонов с примесями и колебаниями решетки.

Как видно из рис. 2, резкие минимумы, регистрируемые при низких температурах, с ростом температуры становятся менее выраженными и регистрируются лишь в виде слабых провалов фототока при высоких температурах.

Существенно влияние подсветки на спектр фотопроводимости. На рис. 2 (вставка) приведен спектр фотопроводимости одного из образцов GaSe, в котором глубокие экситонные состояния проявляются в виде слабого минимума. При подсветке белым светом спектр изменяется — сигнал в минимуме падает, а по обе стороны от него растет, пик выражается в виде резкого минимума, проявляется тонкая структура экситонной линии. По-видимому, подсветка, нейтрализуя центры, с которыми взаимодействуют глубокие экситоны, заметно ослабляет их распад.

Удалось установить, что наличие примеси хрома способствует активному распаду глубоких экситонов, что проявляется в виде максимумов фотопроводимости в соответствующей области спектра.

Описанная выше картина участия глубоких экситонов в фотопроводимости является общей для слоистых кристаллов InSe, GaSe и GaS. Это позволяет сделать определенные выводы о природе соответствующих оптических переходов, сопоставляя энергетические положения глубоких экситонов с зонной структурой указанных кристаллов, рассчитанной во многих работах [7, 8].

Из такого сравнения следует, что глубокие экситонные состояния в InSe, GaSe и GaS образуются в результате переходов с валентных состояний, расположенных в непосредственной близости от потолка валентной зоны,

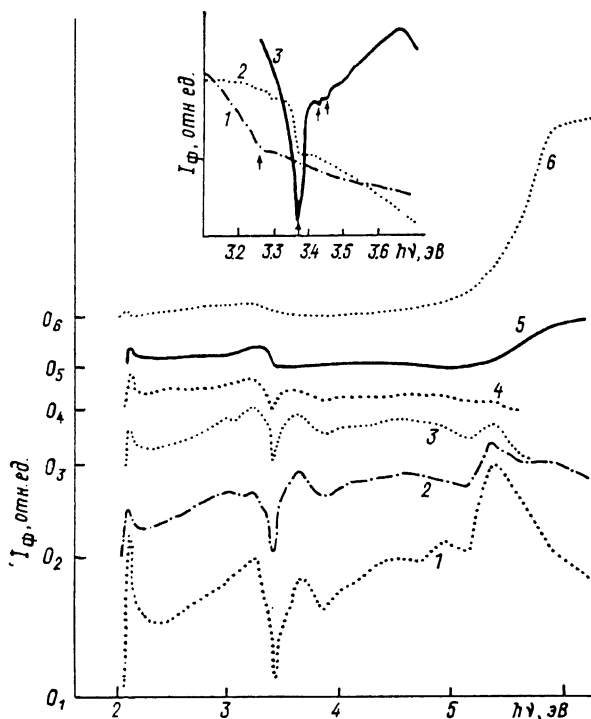


Рис. 2. Спектры ФП GaSe при $T=20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 80 (5), 120 К (6).

Спектры смещены относительно друг друга, O_{1-6} — нулевые значения фототока. На вставке — спектры ФП GaSe в области существования глубоких экситонных состояний. 1, 2 — без подсветки; 3 — с подсветкой. $T=300$ (1) и 77 К (2, 3).

в зону проводимости. Такие состояния, согласно расчетам, сформированы из атомоподобных состояний, в результате чего возбуждение, соответствующее переходу, оказывается локализованным вблизи атомного узла [7].

Сказанное позволяет понять причины существования в слоистых полупроводниках экситонных состояний, аналогичных существующим в щелочно-галлоидных и молекулярных кристаллах [9].

Таким образом, в слоистых кристаллах могут существовать два типа экситонных состояний. Одни из них образуются в результате переходов между абсолютными экстремумами зоны проводимости и валентной зоны и являются типичными экситонами Ванье—Мотта, другие соответствуют возбуждениям, локализованным вблизи узла решетки, обладают большой энергией связи, малым боровским радиусом, слабо участвуют в фотопроводимости и могут быть отнесены к экситонам промежуточного типа.

Авторы выражают благодарность Ф. М. Гашимзаде и М. Г. Шахтагтинскому за обсуждение полученных результатов.

- [1] Салаев Э. Ю., Годжаев М. О., Беленький Г. Л., Алиева Л. Н. // ДАН АзССР. 1986. Т. 42. № 3. С. 15—18.
- [2] Салаев Э. Ю., Годжаев М. О., Алиев Е. Т., Зарбалиев М. З. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 17. С. 1628—1631.
- [3] Segura A., Guesdon J. P., Besson J. M., Chevy A. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54 (2). P. 876—889.
- [4] Абуталыбов Г. И., Белле М. Л. // ФТП. 1974. Т. 8. № 12. С. 2392—2397.
- [5] Sokolov V. I., Kushev D. B., Subashiev V. K. // Phys. St. Sol. b. 1972. V. 50. P. K125—K127.
- [6] Kuroda N., Munakata I., Nishina Y. // Sol. St. Comm. 1980. V. 33. P. 687—690.
- [7] Schluter M., Camassel J., Kohn S., Voitchovsky J. P., Shen Y. R., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3534—3547.
- [8] Piacentini M., Doni E., Girlanda R., Grasso V., Balzarotti A. // Nuovo Cimento. 1979. V. 54B. P. 269—298.
- [9] Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стерджа. М.: Наука, 1985. 616 с.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
23 мая 1990 г.