

© 1990

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ GeS

Д. А. Гусейнова, Д. О. Гамзаев, А. М. Кулибеков, Р. А. Сулейманов

Исследованы поляризационные и деформационные особенности оптических переходов вблизи края фундаментального поглощения кристаллов GeS. В специально выбранной геометрии, соответствующей распространению необыкновенного луча, в спектрах поглощения кристаллов толщиной ~ 2 мм наблюдается линия, которая может быть обусловлена возбуждением «смешанной экситонной моды». Экспериментами по одноосной деформации установлено, что в этих кристаллах меж- и внутрислоевые деформационные потенциалы имеют одинаковые знаки.

1. Зонная структура и оптические переходы вблизи края фундаментального поглощения (КФП) кристаллов группы $A^{IV}B^{VI}$

Полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$ GeS, GeSe, SnSe, SnS имеют слоистую кристаллическую структуру, аналогичную структуре слоистых полупроводников группы $A^{III}B^{VI}$. Каждый слой состоит из четырех атомных подслоев, внутри которых атомы связаны ковалентной связью. Взаимодействуя между собой относительно более слабой связью, слои образуют трехмерную кристаллическую структуру, где ось c перпендикулярна слоям, в слое $a \perp b$.

Согласно расчетам зонной структуры кристаллов $A^{IV}B^{VI}$, природа электронных состояний этих полупроводников в своей основе весьма аналогична природе состояний в кристаллах группы $A^{III}B^{VI}$. Расположение электронных состояний, так же как и в кристаллах группы $A^{III}B^{VI}$, «парное» — учет взаимодействия между слоями приводит к расщеплению состояний на «давидовские» пары [1, 2]. Весьма характерно и поведение ширины запрещенных зон кристаллов типа GeS с давлением: при гидростатическом сжатии E_g в этих кристаллах уменьшается [3]. Так же как и в случае полупроводников группы $A^{III}B^{VI}$, уменьшение E_g с давлением интерпретируется как результат роста расщепления потолка валентной зоны и дна зоны проводимости слоистого кристалла при сближении слоев (рис. 1).

Вместе с тем имеется ряд отличий в кристаллической и зонной структурах полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$, с одной стороны, и $A^{III}B^{VI}$ — с другой. Прежде всего, согласно имеющимся данным, слои в кристаллах типа GaSe «оканчиваются» подслоями аниона. Этим определяется, в частности, «трехмерный» характер основных полупроводниковых свойств кристаллов типа GaSe, поскольку именно анионы дают основной вклад при формировании потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. В кристаллах типа $A^{IV}B^{VI}$ кратчайшее расстояние между слоями не определяется расстояниями анион—анион, поскольку расстояния между катионами и анионами из соседних слоев такого же порядка. Остается неясным, к каким различиям в природе электронных состояний кристаллов группы $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{VI}$ это может привести.

В настоящее время существует большое количество экспериментальных исследований оптических свойств полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ вблизи КФП.

В GeS КФП в поляризации падающего света $E \parallel a$ определяется прямыми разрешенными переходами в экситонное состояние (рис. 2). Коэффициент поглощения света для таких переходов $\geq 10^4 \text{ см}^{-1}$, поэтому экситонный пик поглощения в GeS удается зарегистрировать лишь на достаточно тонких образцах $d \sim 1 \div 2 \text{ мкм}$.

Природа оптических переходов в поляризации $E \parallel b$ не совсем ясна. КФП для указанной поляризации имеет своеобразную спектральную зависимость [4] и по существующим воззрениям обусловлен прямыми запрещенными переходами. Относительно оптических переходов в поляризации $E \parallel c$ существует мнение, что они также являются прямыми разрешенными и соответствующая кривая поглощения совпадает с кривой, полученной для поляризации $E \parallel a$.

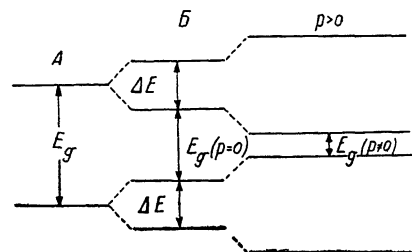


Рис. 1. Схема сдвига зон в слоистом кристалле под давлением.

A — изолированный слой, B — элементарная ячейка, ΔE — межслоевое расщепление.

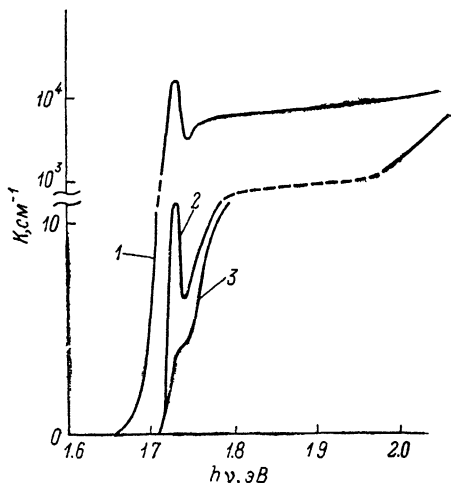


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения кристалла GeS при 4.2 К в поляризации $E \parallel a$ (1) и $E \perp a$ (2, 3) в зависимости от угла α между осью с кристалла и направлением распространения луча (2 — $\alpha \approx 15^\circ$, 3 — $\alpha \approx 0$).

2. Поляризационные особенности оптических переходов в GeS

На рис. 2 (кривые 2, 3) приведены спектры поглощения, зарегистрированные на толстых ($\sim 2 \text{ мм}$) образцах GeS. Отличительной особенностью кривых поглощения, полученных в геометрии $E \parallel b$, является наличие пика поглощения, энергетическое положение которого совпадает с положением экситонного пика поглощения, соответствующего прямым разрешенным переходам (рис. 2, кривая 1).

Как отмечалось, указанный пик обычно регистрируется лишь на тонких (1—2 мкм) образцах GeS в поляризации $E \parallel a$. Другой особенностью спектров поглощения в геометрии $E \parallel b$ является малая величина ($20\text{—}30 \text{ см}^{-1}$) коэффициента поглощения в максимуме пика поглощения. Исследованиями температурных зависимостей спектров поглощения, полученных на толстом образце, удалось установить, что поведение энергетического положения пика поглощения в поляризации $E \parallel b$ полностью совпадает с поведением экситонного пика поглощения в геометрии $E \parallel a$ (рис. 3). Специальными измерениями было показано, что пик поглощения в геометрии $E \parallel b$ появляется в спектре лишь при не строго перпендикулярном падении луча света на поверхность кристаллов, когда в кристалле распространяется свет с компонентой электрического вектора, параллельной оси c . Появление компоненты $E \parallel a$ не приводит к возникновению указанного пика поглощения. Таким образом, можно утверждать, что в спектрах поглощения толстых образцов GeS, полученных в геометрии $E \parallel b$, экситонный пик поглощения проявляется в том случае, когда имеется компонента E_c падающей световой волны. Полученный результат можно объяс-

нить, учитывая, что коэффициент поглощения в геометрии $E \parallel c$ существенно превышает коэффициент поглощения в геометрии $E \parallel b$. При малых величинах компоненты E_c (малые углы между осью c и направлением распространения луча света) итоговый коэффициент поглощения будет близок к коэффициенту поглощения, характерному для переходов в геометрии $E \parallel b$.

Чтобы объяснить, почему аналогичный эффект возникновения экситонного пика поглощения на толстых образцах не наблюдается при наличии малой компоненты электрического вектора света, параллельной оси a , можно предположить, что кривые поглощения в GeS для света $E \parallel a$ и $E \parallel c$ формируются в результате, вообще говоря, различных оптических переходов.

Для получения прямых экспериментальных доказательств сказанного выше необходимы исследования поляризационных особенностей КФП GeS при изменении вектора поляризации падающего света от направления $E \parallel c$ к направлению $E \parallel b$ (при этом $E \perp a$). Такие измерения затруднены, поскольку для их проведения необходимо располагать тонкими (несколько мкм) образцами GeS, имеющими высококачественные грани, перпендикулярные слоям.

С другой стороны, обращает на себя внимание тот факт, что условия реги-

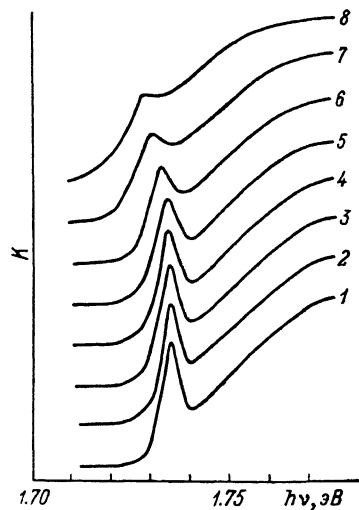


Рис. 3. Температурная зависимость экситонного пика поглощения в геометрии рис. 2 ($\alpha \approx 15^\circ$). Т, К: 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 65 (7), 75 (8).

страции экситонного пика на толстых образцах GeS совпадают с условиями наблюдения «смешанной экситонной моды» в ZnO и CdS [5, 6] при распространении света в поляризации «необыкновенного луча». Для получения прямых доказательств справедливости предложенного механизма требуются детальные исследования энергетического спектра свето-экситонов в GeS.

3. Влияние одноосного давления на КФП GeS

На сегодняшний день имеется большое количество экспериментальных исследований влияния всестороннего давления на зонную структуру слоистых кристаллов. В большинстве случаев приложение гидростатического давления приводит к уменьшению ширины запрещенных зон слоистых кристаллов [7]. Объяснение отрицательности знака барического коэффициента в слоистых кристаллах было дано выше. Исследованиями влияния одноосного давления на КФП слоистых кристаллов GaSe, GaS и InSe [8, 9], проведенными при разных температурах, было показано, что при интерпретации результатов исследований влияния давления на КФП слоистых кристаллов нельзя ограничиваться учетом изменения одних лишь межслоевых расстояний — роль деформации слоев может приводить к весьма существенным эффектам в особенности при низких температурах и высоких давлениях. Особенности деформационных явлений в слоистых кристаллах обусловлены тем, что знаки изменений E_g , обусловленных изменениями межатомных расстояний внутри слоев и между слоями, различны. Итоговое изменение E_g с давлением может быть положительным или отрицательным в зависимости от величин указанных вкладов. Так, в GaSe одноосное давление, параллельное оси c , приводит к росту E_g при низких ($T < 77$ К) температурах и к ее уменьшению при высоких. Аналогичным образом

гидростатическое сжатие GaSe при давлениях $p < 5$ кбар ведет к уменьшению E_g , а при $p > 5$ кбар к ее росту. При низких температурах ($T < < 77$ K) и высоких давлениях ($p > 5$ кбар) в слоистых кристаллах типа GaSe энергетические изменения с давлением в зонной структуре обуславливаются изменениями внутрислоевых межатомных расстояний. Описанные выше особенности деформационных эффектов стали возможными благодаря особенностям зонной структуры слоистых кристаллов: наличию разных по знаку деформационных потенциалов, описывающих изменение E_g при изменении меж- и внутрислоевых расстояний внутри элементарной ячейки.

Представляло интерес выяснить, характеризуются ли слоистые полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$ описанными выше особенностями деформационных явлений.

На рис. 4 приведены спектры поглощения недеформированных и одноосно ($p \parallel c$) деформированных кристаллов GeS при 5 К. Методика деформации подробно описана в работах [8, 9]. Из рис. 4 видно, что край поглощения, соответствующий поляризации падающего света $E \parallel a$, смещается

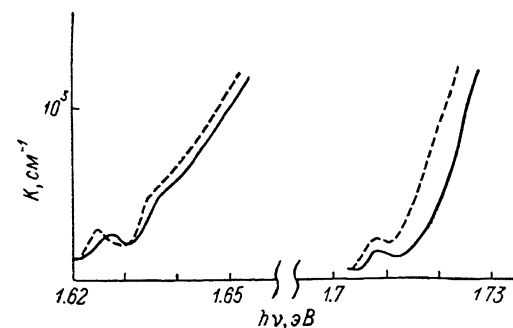


Рис. 4. Деформационная зависимость кривых поглощения в поляризации $E \parallel a$ при $T=5$ (справа) и 220 К (слева).

Давление $p \parallel c$ (штриховая линия), $p \parallel a$ (сплошная линия). Видны интерференционные максимумы.

в длинноволновую сторону при $p \parallel c$. Относительно поведения КФП в геометрии $E \parallel b$ сказать что-либо определенное трудно, так как ввиду пологости кривой поглощения, соответствующей этой поляризации, проследить за ее сдвигом при относительно малых ($p \leq 2$ кбар) давлениях не удается.

Поведение КФП ($E \parallel a$) при давлении $p \parallel c$ в GeS было исследовано в широкой области температур (5—300 K); во всей исследованной области температур давление $p \parallel c$ приводило к сдвигу КФП ($E \parallel a$) в длинноволновую сторону (рис. 4). Таким образом, в отличие от кристаллов группы $A^{III}B^{VI}$ в GeS не наблюдается изменения знака барического коэффициента с температурой. Такое отличие может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, меж- и внутрислоевые деформационные потенциалы в GeS могут обладать одинаковыми знаками. Во-вторых, величины указанных потенциалов (при условии, что их знаки различны) и соответствующие упругие постоянные могут быть такими, что знак изменения E_g с давлением будет определяться изменением межслоевых расстояний во всем использованном интервале температур и давлений.

Для проверки первого предположения можно воспользоваться результатами расчетов влияния одноосного давления на КФП GeS [10]. Согласно расчетам, уменьшение как меж-, так и внутрислоевых расстояний в GeS будет приводить к сдвигу КФП в поляризации $E \parallel a$ в длинноволновую сторону, поэтому эффектов смены знака барических коэффициентов в этом кристалле ожидать не приходится.

Таким образом, отличительная особенность деформационных эффектов в слоистых кристаллах $A^{III}B^{VI}$ в GeS отсутствует — меж- и внутрислоевые деформационные потенциалы в GeS имеют одинаковые знаки.

Список литературы

[1] Гашимадзе Ф. М., Гусейнова Д. А., Мамедов М. М., Оруджев Г. С., Кулибеков А. М. // ДАН АзССР. 1987. Т. 43. № 10. С. 25—29.

- [2] Valiukonis G., Gashimzade F. M., Guseinova D. A., Krivaite G., Kulibekov A. M., Orudzhev G. S., Sileika A. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 117. P. 81—92.
- [3] Valiukonis G., Guseinova D. A., Krivaite G., Sileika A. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 135. P. 299.
- [4] Wiley J. D., Breitschwerdt A., Schönherr E. // Sol. St. Comm. 1975. V. 17. P. 355.
- [5] Hopfield J. J., Thomas D. G. // Phys. Chem. Sol. 1960. V. 12. P. 276.
- [6] Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 1. С. 207.
- [7] Бельный Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А. // УФН. 1988. Т. 155. № 1. С. 89—127.
- [8] Бельный Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А., Мирзоев Э. И. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3153—3154.
- [9] Belenkii G. L., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A., Mirzoev E. I. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 63. N 1. P. 97—102.
- [10] Гашимзаде Ф. М., Гусейнова Д. А., Оруджев Г. С. // ФТП. 1987. Т. 21. № 9. С. 1732—1734.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
13 ноября 1989 г.

В окончательной редакции
4 мая 1990 г.