

# Прямое наблюдение локализованных экситонных состояний в твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Н. Р. Григорьева<sup>1)</sup>, Р. В. Григорьев, Б. В. Новиков

Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 4 июня 2003 г.

В кристаллах  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  наблюдалась система выделенных локализованных экситонных состояний, соответствующих конкретным энергиям из хвоста плотности состояний. Анализ полученных спектров возбуждения фотолюминесценции позволил определить границу между свободными и локализованными экситонами и длину участка хвоста плотности локализованных состояний, вносящих существенный вклад в излучательную рекомбинацию. Показано, что локализованные и свободные экситоны оказываются разделенными и представляют собой две экситонные подсистемы. Точно определены энергии актуальных оптических фононов, которые составили для  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$   $23.6 \pm 0.2$  и  $35.6 \pm 0.3$  мэВ, а для  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$   $20.7 \pm 0.2$  и  $31.4 \pm 0.3$  мэВ.

PACS: 71.35.+g

Важную роль в формировании оптических свойств твердых растворов (ТР) играют энергетические состояния экситонов, локализованных флуктуационным потенциалом. В ТР на основе соединений  $\text{A}_2\text{B}_6$  процессы локализации экситонов наиболее интенсивно изучались для систем  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  [1–4]. Исследование времен релаксации излучения в кристаллах  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  [2] позволило оценить спектральную границу подвижности, разделяющую области свободных и локализованных экситонов. Авторами [5] был проведен теоретический анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) рассматриваемых ТР, учитывающий конечное время жизни экситона и экситон-фононное взаимодействие. В этой работе для наиболее адекватного описания данных эксперимента в широком интервале составов использовались две модели локализованного экситона: 1) экситон, локализованный как целое, и 2) система, образованная электроном, взаимодействующим с усредненным потенциалом локализованной дырки.

Принято считать, что в низкотемпературных спектрах ФЛ кристаллов  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  в диапазоне концентраций от 3 до 60% проявляется главным образом излучение экситонов, локализованных на флуктуациях состава. Спектр ФЛ состоит при этом из относительно широкой полосы, расположенной в области хвоста плотности экситонных состояний, и фононных повторений этой полосы [1–5]. При повышении температуры полоса локализованных эксито-

нов гаснет, а в спектре возникает излучение свободных экситонов, донорно-акцепторных пар и излучение зона–акцептор [3]. В наших работах была выявлена большая роль дефектов упаковки в формировании спектров отражения и ФЛ для кристаллов  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  различного состава [6, 7].

В настоящей работе мы исследовали спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и спектры селективно возбуждаемой ФЛ кристаллов ТР состава  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$  и  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ . Спектры ВФЛ исследовались для различных участков бесфононной полосы и ее фононных повторений.

Хорошо ограниченные кристаллы были получены сублимацией при  $950^\circ\text{C}$  из газовой фазы. Предварительно исходная смесь гомогенизировалась путем многократной возгонки. Образцы имели ясно выраженную форму шестигранников. Размеры исследуемых граней составляли в среднем  $1 \times 3$  мм, а толщина образцов колебалась от 0.1 до 1 мм. В процессе роста образцы специально не легировались, а их поверхность после роста не обрабатывалась.

Как показали рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы и HRTEM-исследования, наши образцы, обладая высокой степенью гомогенности, являются однофазными ТР без выделения отдельных компонент  $\text{CdS}$  или  $\text{CdSe}$  и представляют собой монокристаллы, которые состоят из кристаллических блоков, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, а также структуру с промежуточной анизотропией [6, 7].

Возбуждение образцов производилось через монохроматор ДФС-12 (спектральная ширина щели

<sup>1)</sup>e-mail: N.Grigorieva@pobox.spbu.ru

$\sim 1.3$  мэВ), а регистрация излучения осуществлялась на предварительно устанавливаемой длине волны с помощью монохроматора ДФС-24 (спектральная ширина щели  $\sim 0.13$  мэВ). В качестве источника сплошного спектра использовалась лампа ДКсШ-150. Все исследования выполнены при 4.2 К. Спектры отражения и ФЛ исследовались на той же установке.

Спектры ВФЛ были сняты для 24 точек регистрации излучения в спектральном интервале, включающем в себя бесфононную линию и первое фонное повторение от 2.246 до 2.195 эВ для кристаллов  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$  и 2.080 до 2.029 эВ для кристаллов  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ . Одновременно были сняты спектры отражения и ФЛ при возбуждении из области собственного поглощения.

На рис.1 и 2 показаны спектры возбуждения для двух актуальных областей кристалла ТР  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ . Спектр ВФЛ, представленный на рис.1, типичен для области регистрации излучения,

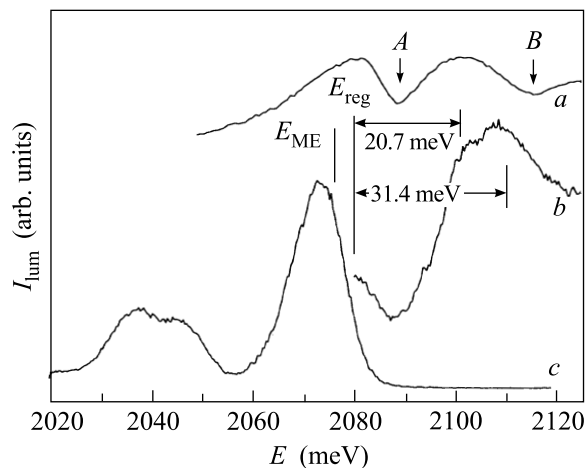


Рис.1. Оптические спектры кристалла  $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ : *a* – спектр отражения; *b* – спектр ВФЛ в области коротковолнового спада ФЛ ( $E_{\text{reg}} = 2.0799$  эВ); *c* – спектр ФЛ

находящейся на коротковолновом спаде бесфононной линии ФЛ. Спектральное расстояние между особенностями спектра ВФЛ и энергетическим положением точки регистрации может быть сопоставлено величине оптических фононов. Весьма характерно, что в области 2.101–2.083 мэВ, где имеется сильное экситонное поглощение, наблюдается спад в спектре ВФЛ, то есть излучение из этой области возбуждается слабо, а быстрая релаксация через оптические фононы является наиболее вероятной.

Другой типичный спектр ВФЛ, показанный на рис.2, получен при регистрации излучения в области фонных повторений спектра ФЛ. В его длинноволновой части наблюдаются два острых пика *M1* и

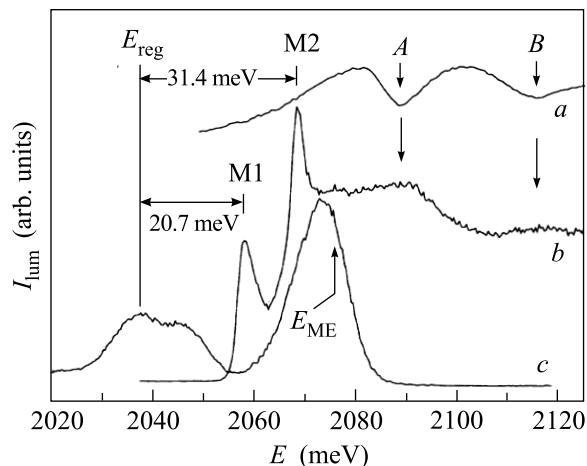


Рис.2. Оптические спектры кристалла  $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ : *a* – спектр отражения; *b* – спектр ВФЛ в области первого фонного повторения ( $E_{\text{reg}} = 2.373$  эВ); *c* – спектр ФЛ

*M2*. Спектральный контур этих пиков асимметричен, он имеет хвост, плавно спадающий в сторону высоких энергий. Полуширина спектрального контура находится в пределах 1–2 мэВ. Пики возникают при энергии 2.076 эВ и смещаются по спектру вслед за смещением длины волны регистрируемого излучения, при этом расстояние между спектральным положением пиков и длиной волны регистрируемого излучения всегда остается постоянным и равным для *M1*  $20.7 \pm 0.2$  мэВ и для *M2*  $31.4 \pm 0.3$  мэВ. Появление и смещение пиков *M1* и *M2* происходит в спектральном интервале от 2.076 до 2.049 эВ, то есть от положения максимума бесфононной полосы в спектре ФЛ до начала области первого фонного повторения. Интенсивность этих пиков максимальна внутри указанного интервала, резко падает в коротковолновую область и более медленно в длинноволновую. В коротковолновой части спектра ВФЛ для этого интервала регистрации наблюдаются широкие максимумы, соответствующие *A*- и *B*-экситонам. Расстояние между спектральным положением пиков *M1* и *M2* и длиной волны регистрируемого излучения для кристаллов ТР  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$  составляет соответственно  $23.6 \pm 0.2$  и  $35.6 \pm 0.3$  мэВ. Появление и смещение пиков *M1* и *M2* происходит при этом в спектральном интервале от 2.233 до 2.195 эВ.

Различия в спектрах ВФЛ, зарегистрированных в разных участках спектра ФЛ, связаны с действием различных механизмов излучательной рекомбинации в бесфононной полосе ФЛ, а именно, с излучением свободных и локализованных экситонов. Излучение в коротковолновой части (вплоть до максимума) бесфононной полосы ФЛ в кристаллах  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  связа-

но в основном с излучением свободных экситонов, а излучение в более длинноволновой части бесфононной полосы и в области фононных повторений обусловлено, главным образом, локализованными экситонами<sup>2)</sup>.

Спектры ВФЛ свободных и связанных экситонов в бинарных соединениях  $A_2B_6$  подробно исследованы в работах [8, 9]. Авторами этих работ было установлено, что важную роль в формировании спектров ВФЛ играет время жизни экситонов в кристаллах. Если время жизни экситона в зоне превышает время установления теплового равновесия, то в спектре экситонной ФЛ проявляется равновесная функция распределения. В этом случае форма спектра ВФЛ не зависит от того, с какой энергией был создан экситон (вероятно, возможна лишь зависимость от концентрации экситонов в той или иной области спектра). В том случае, когда время безызлучательной рекомбинации велико, время жизни экситонов становится меньше времени установления теплового равновесия. При этом проявляется лишь быстрая релаксация через оптические фононы. В спектре ВФЛ возникают максимумы, связанные с релаксацией по оптическим фононам.

Анализ спектров ВФЛ показывает, что свободные экситоны в ТР имеют малое время жизни и не успевают прийти в тепловое равновесие с решеткой, поэтому в спектре проявляется лишь быстрая релаксация с участием оптических фононов. В спектре ВФЛ, приведенных на рис.1, этому соответствуют два максимума разной интенсивности, отстоящие от экситонной линии на энергию оптических фононов  $20.7 \pm 0.2$  и  $31.4 \pm 0.3$  мэВ. В аналогичном спектре для ТР  $CdS_{0.70}Se_{0.30}$  соответствующие два максимума отстоят от экситонной линии примерно на  $23.6 \pm 0.2$  и  $35.6 \pm 0.3$  мэВ.

Такая ситуация особенно четко проявляется, если энергия регистрации возбужденного излучения находится в коротковолновой области спектра ФЛ, который формируется излучением свободных экситонов.

При регистрации спектра ВФЛ в области фононных повторений (рис.2) естественно ожидать, что наибольший вклад в спектр ВФЛ внесет резонансно возбужденное стационарное состояние, сдвинутое относительно энергии регистрации ( $E_{reg}$ ) на энергию

оптического фонона [1]. В этом случае при регистрации спектра в области фононных повторений становится возможным непосредственное наблюдение конкретных локализованных состояний. Локализованные состояния, удовлетворяющие вышеназванному условию, проявляются в виде узких пиков. При изменении  $E_{reg}$  происходит смещение по непрерывному хвосту плотности состояний. Поэтому острые пики всегда отстоят от энергии регистрации на одну и ту же величину, равную энергиям оптических фононов, способных распространяться в ТР  $CdS_{1-x}Se_x$ . Амплитуда пика в зависимости от его энергетического положения пропорциональна заселенности локализованных состояний и может быть описана с учетом моделей, предложенных в [5].

Самое высокоэнергетическое положение острого пика, наблюдаемого на рис.2, можно рассматривать как самое мелкое локализованное состояние, а энергию этого состояния использовать для оценки положения края подвижности  $E_{ME}$ . Для ТР  $CdS_{0.50}Se_{0.50}$  она составляет  $2.076 \pm 0.001$  эВ. Положение края подвижности относительно спектра ФЛ, определенное таким образом, соответствует расчетному положению, полученному в работе [5] для ТР  $CdS_{0.50}Se_{0.50}$ . Положение края подвижности относительно спектра ФЛ для ТР  $CdS_{0.70}Se_{0.30}$  определяется величиной  $2.233 \pm 0.001$  эВ.

Значительная интенсивность острых пиков говорит о сильном экситон-фононном взаимодействии. Асимметрию спектрального контура этих пиков можно объяснить релаксацией локализованного экситона с участием акустических фононов, которая происходит в пределах суперкластера.

Следует отметить, что в спектрах ВФЛ, зарегистрированных в области фононных повторений (как на рис.2), наблюдаются достаточно ясно выраженные особенности в области экситонов  $A$  и  $B$ . Эти особенности должны быть связаны с механизмами заселения данного локализованного состояния. В отличие от спектра ВФЛ, изображенного на рис.1, рассматриваемый спектр не содержит максимумов, связанных с быстрой релаксацией экситонов. Это говорит о том, что в данном случае при заселении локализованных состояний действует другой механизм, чем при заселении состояний выше порога подвижности. Отсутствие фононных повторений означает, что механизм образования локализованных экситонов путем локализации их как целого не эффективен.

Как видно из рис.1, в кристалле существуют только нетермализованные экситоны с коротким временем жизни. При этом образование локализованного экситона происходит путем захвата электрона дыр-

<sup>2)</sup> Раздельный вклад этих механизмов в ФЛ бесфононной полосы подтверждают и наши исследования температурной зависимости излучения ТР. При повышении температуры ФЛ локализованных экситонов гаснет быстрее, чем ФЛ свободных экситонов, поэтому четко видно, как в контуре бесфононной полосы в ее коротковолновой части проявляется линия свободного экситона.

кой, локализованной на флуктуации. Дырка локализуется мгновенно, а электрон живет долго и успевает термализоваться. Это обусловлено тем, что флуктуации состава изменяют в основном край валентной зоны, а зона проводимости практически не искажена. Термализация электрона приводит к тому, что в спектре ВФЛ остаются лишь особенности, связанные с ростом концентрации электронов.

Свободные электроны и дырки могут возникать как при непосредственном их возбуждении, так и при диссоциации экситонов. Процесс диссоциации экситонов перед их локализацией имеет своим следствием то, что между системой локализованных и свободных экситонов затруднен прямой энергетический обмен. Локализованные и свободные экситоны оказываются разделенными и представляют собой две экситонные подсистемы. Они разделены так называемой границей подвижности. Переход экситонов как целого в хвост локализованных состояний затруднен, вероятно, потому, что эти состояния обычно заняты быстро локализующейся дыркой.

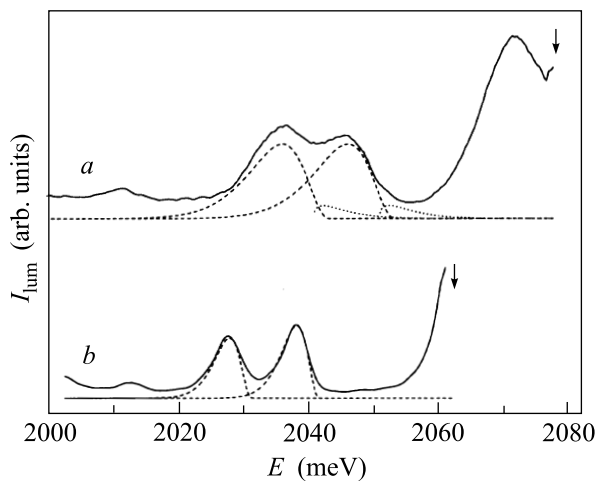


Рис. 3. Спектр селективно возбуждаемой ФЛ кристалла  $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  (стрелками помечена энергия возбуждающего света): *a* – энергия возбуждающего света 2.0778 эВ (пунктиром показан модельный контур первых фононных повторений от локализованных экситонов; точками – от свободных экситонов); *b* – энергия возбуждающего света 2.0623 эВ (пунктиром показан модельный контур первых фононных повторений от локализованных экситонов)

Независимость двух экситонных подсистем можно обнаружить, анализируя фононные повторения спектров селективно возбуждаемой ФЛ. Проведенный нами с учетом [5] модельный анализ показывает, что в спектре, полученном при возбуждении выше порога подвижности, фононные повторения состоят из

вклада локализованных экситонов и вклада свободных экситонов. Вклад последних описывается распределением Максвелла–Больцмана. Спектры ФЛ, селективно возбуждаемой как выше (рис.3а), так и ниже (рис.3б) порога подвижности, позволяют убедиться, что эти вклады различны. В спектре селективно возбуждаемой ФЛ, приведенном на рис.3б, положение и форма фононных повторений зависят от энергии возбуждения. Форма фононных повторений отражает заселенность небольшого участка хвоста локализованных состояний и описывается выражением  $\text{const}(\omega - \omega_0)^3 \exp(-(\omega - \omega_0)/d)$ , где  $d$  – параметр, зависящий от длины участка хвоста локализованных состояний;  $\omega_0$  – частота, отстоящая от порога подвижности (рис.3а) или от частоты возбуждающего света (рис.3б) на величину оптического фонона.

В заключение следует отметить, что по спектрам ВФЛ оказалось возможным наблюдать излучение экситонов, резонансно возбужденных на конкретные локализованные состояния. В других опытах эти состояния проявляются как непрерывный спектр (например, при исследовании спектров поглощения, а также ФЛ при возбуждении из области фундаментального поглощения).

Таким образом, по спектрам ВФЛ в ТР  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$  и  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$  оказалось возможным выделить два механизма излучения. Наблюдалась система отдельных локализованных состояний, соответствующих определенным энергиям из хвоста плотности состояний. Анализ полученных спектров ВФЛ позволил определить положение границы между свободными и локализованными экситонами:  $2.076 \pm 0.001$  эВ для ТР  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$  и  $2.233 \pm 0.001$  эВ для ТР  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$ . Установлено, что локализованные и свободные экситоны оказываются разделенными и представляют собой две экситонные подсистемы. Они разделены так называемой границей подвижности. Определена длина участка хвоста плотности локализованных состояний, вносящих существенный вклад в излучательную рекомбинацию. Она оказалась равной для  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$   $38 \pm 1$  мэВ (в диапазоне от 2.195 до 2.233 эВ), а для  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$   $27 \pm 1$  мэВ (в диапазоне от 2.049 до 2.076 эВ). Точно определены энергии актуальных оптических фононов, которые составили для  $\text{CdS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$   $23.6 \pm 0.2$  и  $35.6 \pm 0.3$  мэВ, а для  $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$   $20.7 \pm 0.2$  и  $31.4 \pm 0.3$  мэВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 02-02-16690) и Минобразования РФ совместно с Администрацией Санкт-Петербурга (грант # PD02-1.2-272).

- 
1. E. Cohen and M. D. Sturge, Phys. Rev. **B25**, 3828 (1982).
  2. J. A. Kassh, Arza Ron, and E. Cohen. Phys. Rev. **B28**, 6147 (1983).
  3. S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin et al., Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 589 (1982).
  4. S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, and V. Lysenko. Sol. St. Comm. **47**, 5 (1983).
  5. А. А. Ключихин, С. А. Пермогоров, А. Н. Резницкий, ФТТ **39**, 1170 (1997).
  6. N. R. Grigorieva, R. V. Grigoriev, E. P. Denisov et al., J. Crystal Growth **214/215**, 457 (2000).
  7. B. V. Novikov, N. R. Grigorieva, B. A. Kazennov et al., J. Crystal Growth **233**, 68 (2001).
  8. Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, В. В. Травников, А. В. Селькин, ФТТ **13**, 699 (1971).
  9. Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, В. В. Травников, А. В. Селькин, ФТТ **14**, 1388 (1972).