

НОВЫЙ ВИД ЭКСИТОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $CdS_{1-x}Se_x$

Б.В.Новиков¹⁾, Н.Р.Григорьева, Р.В.Григорьев, Б.А.Казеннов, Р.Швабе⁺²⁾,
Й.Ленинер⁺²⁾, Ф.Бигль^{*2)}, Д.Хирш^{*2)}, К.Отте^{*2)}

Санкт-Петербургский государственный университет
198904 Санкт-Петербург, Россия

⁺Leipzig University, Leipzig, Germany

^{*}Institute of surface modification, Leipzig, Germany

Поступила в редакцию 21 июня 1999 г.

В спектрах отражения и фотолюминесценции кристаллов $CdS_{1-x}Se_x$ разного состава обнаружено проявление объемных кристаллических областей с дефектами упаковки. Оценена величина анизотропии кристаллического поля и спин-орбитального расщепления в этих кристаллах. Показано влияние реабсорбции на вид фотолюминесценции в кристаллах с дефектами упаковки.

PACS: 71.35.+g

Твердые растворы (ТР) $CdS_{1-x}Se_x$ являются известными модельными объектами для исследования процессов локализации экситонов на объемных крупномасштабных флуктуациях состава [1–3]. В них детально изучены процессы излучательной рекомбинации экситонов [4] и форма края длинноволнового поглощения [4, 5]. В ряде работ было показано, что в ТР $CdS_{1-x}Se_x$ с низкой концентрацией одной из анионных компонент ($x = 0.01$) экситонный спектр отражения (ЭСО) и фотолюминесценции (ФЛ) может быть сильно изменен [6, 7]. Это обусловлено процессами локализации экситонов в приповерхностных потенциальных ямах, формируемых твердым раствором с шириной запрещенной зоны (E_g) меньшей, чем в объеме.

Открытым оставался вопрос о приповерхностной локализации экситонов в ТР $CdS_{1-x}Se_x$ с большим x . До настоящего времени в ЭСО наблюдались лишь уширенные полосы A , B , C экситонов, монотонно сдвигающиеся (с изменением x), и характерная ФЛ, состоящая из линии локализованного экситона (нулевая линия) и ее фононных повторений [3, 4]. Поэтому первоначальной целью работы была попытка обнаружения процессов приповерхностной, излучательной локализации экситонов в ТР $CdS_{1-x}Se_x$ с высоким содержанием анионных компонент. Однако в процессе исследования выяснилось существование иного эффективного канала излучательной рекомбинации экситонов, связанного со структурными дефектами в исследованных кристаллах.

Для исследования нами были выращены методом сублимации при $950^\circ C$ монокристаллы $CdS_{1-x}Se_x$ с $x \approx 0.15, 0.30$ и 0.50 . Предварительно исходная смесь гомогенизировалась путем многократной возгонки. Монокристаллы имели максимальные размеры примерно 2×5 мм и толщину от 0.1 до 1 мм. В процессе роста кристаллы специально не легировались. ЭСО и спектры ФЛ исследовались от естественных

¹⁾ e-mail: bono@onti.niif.spb.su

²⁾ R.Schwabe, J.Lenzner, F.Bigl, D.Hirsch, K.Otte.

граней. В общей сложности было исследовано около 20 образцов. Был качественно исследован стехиометрический состав приповерхностной области ряда исследованных кристаллов. При рентгеновском микроанализе применялся растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6600 (модель рентгеновского детектора ROENTEC-M3). Была произведена коррекция данных с учетом фона и поглощения рентгеновских квантов. На рис.1 показан типичный рентгеновский спектр одного из таких образцов, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x \approx 0.50$), при возбуждении электронами разных энергий. Обработка этих спектров показала, что избыток Se в приповерхностной области мог составлять 1–3% и меняться в разных частях образца в этих пределах.

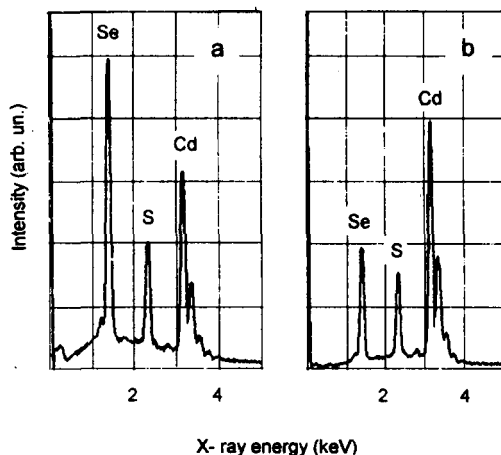


Рис.1. Спектры рентгеновского излучения образцов $\text{CdS}_{50}\text{Se}_{50}$ при возбуждении электронным пучком с энергией: а – 8 кэВ; б – 20 кэВ

В большинстве исследованных образцов ТР наблюдались известные ЭСО, поляризованные в соответствии с литературными данными [3] (рис.2а,д). Однако в ряде образцов удалось наблюдать и иные спектры отражения. Основной их особенностью являлось наличие новой поляризованной структуры (A_{SF} и B_{SF}) с длинноволновой стороны от экситона А. Новые особенности ЭСО имели вид дисперсионных контуров и были резко поляризованы: $A_{SF} \perp C$, $B_{SF} \parallel C$ (рис.2б,с). Расстояние между новыми линиями (особенностями) составляло в разных образцах от 5 до 15 мэВ. Иногда эти новые линии удавалось наблюдать одновременно с известными линиями ЭСО при исследовании разных частей одного и того же кристалла (рис.2а,б). В этом случае оказалось возможным оценить расстояние $A - A_{SF}$, которое оказалось равным ~ 35 мэВ для ТР с $x \sim 0.30$. Имелись образцы, где новые линии преобладали в спектре. В этом случае удавалось наблюдать еще одну особенность в спектре отражения, смещенную от A_{SF} в коротковолновую сторону на ~ 75 мэВ (рис.2с).

Первоначально мы полагали, что новые особенности могут быть связаны с локализацией экситонов в приповерхностной области кристалла, обогащенного Se. В этом случае около поверхности могла бы возникнуть потенциальная яма из-за уменьшения E_g [8]. Однако высокая интенсивность новых линий в спектре отражения, сравнимая с известными ЭСО ТР, их своеобразная поляризация и расщепление привели нас к другому предположению.

Как известно [9], соединения группы A_2B_6 и ТР на их основе кристаллизуются в кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит) решетках. Характерной структурной особенностью этих кристаллов является тенденция к образованию дефектов

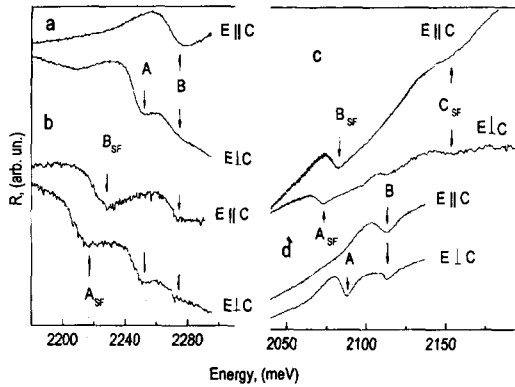


Рис.2. ЭСО при $T = 4.2$ К: а – классический ЭСО образцов $CdS_{70}Se_{30}$; б – аномальный ЭСО образцов $CdS_{70}Se_{30}$; в – аномальный ЭСО образцов $CdS_{50}Se_{50}$; д – классический ЭСО образцов $CdS_{50}Se_{50}$

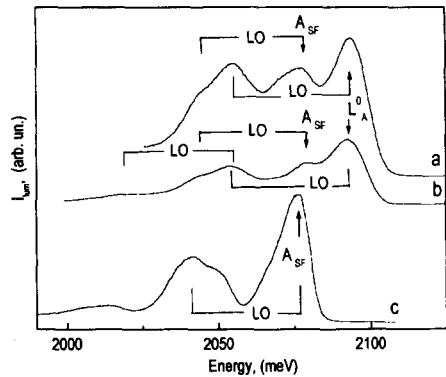


Рис.3. Спектры ФЛ образцов $CdS_{50}Se_{50}$ при $T = 4.2$ К в поляризации $E \parallel C$: а, б – ФЛ из областей с гексагональной упаковкой и с ДУ; в – ФЛ из области с ДУ

упаковки (ДУ), то есть к неправильному, с точки зрения данной последовательности, чередованию слоев. Влияние ДУ на ЭСО в соединениях A_2B_6 и их ТР подробно исследовались в работах Суслиной, Федорова и их сотрудников [10]. Возникновение ДУ в структуре сфалерита приводит к расщеплению одиночной экситонной линии на дублет с противоположно поляризованными компонентами. Величина расщепления определяется величиной анизотропного кристаллического поля [9, 10].

Мы полагаем, что наблюдаемая нами дополнительная структура в ЭСО ТР $CdS_{1-x}Se_x$ связана с возникновением в них кристаллических областей, содержащих структуру сфалерита с ДУ. Это приводит к возникновению дублета экситонных линий (A_{SF} , B_{SF}) с противоположной поляризацией. Дублет смещен в длинноволновую сторону, так как E_g для сфалерита меньше, чем E_g для вюрцита как в CdS , так и в $CdSe$. Довольно значительная величина расщепления дублета (до 15 мэВ) говорит о высокой величине анизотропного кристаллического поля. Эта величина для гексагональной структуры составляет в CdS – 17, а в $CdSe$ – 25 мэВ, монотонно меняясь с составом. Новую коротковолновую особенность в спектре отражения следует в этом случае отнести к спин-орбитально отщепленному состоянию в структуре с ДУ (C_{SF}).

Новые особенности отчетливо наблюдаются и в спектре ФЛ кристаллов с ДУ. Обычно в спектре ФЛ ТР $CdS_{1-x}Se_x$ при низких температурах наблюдается характерное излучение локализованных экситонов (L_A^0) и их фонных повторений ($L_A^{1,2}$). Излучение бесфонной линии смещено относительно экситонной линии поглощения ТР на величину, которую сопоставляют с энергией локализации экситона. В спектрах ТР $CdS_{1-x}Se_x$ с ДУ наблюдаются, наряду с обычной ФЛ локализованных экситонов (а иногда и без нее), интенсивные линии излучения, резонансные с особенностями в спектре отражения. На рис.3 показан спектр ФЛ трех таких образцов $CdS_{1-x}Se_x$ с $x \sim 50$. Кроме линии ФЛ L_A^0 наблюдается линия A_{SF} и ее фонные повторения. В спектре на рис.3с обнаруживается люминесценция, в основном связанная с ДУ. В этом спектре можно видеть и ослабленное фонное повторение от L_A^0 , хотя бесфонная линия не наблюдается, что связано, вероятно, с ее реабсорбцией.

Таким образом, кристаллам с ДУ в ФЛ соответствует характерная линия излучения и система фоновых реплик. Ранее одним из авторов и коллегами [11] наблюдалась сходная дополнительная структура в $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.15$), но она не была связана с ДУ.

Для выяснения роли поверхности в излучательных процессах была произведена ее обработка для ряда образцов в полирующем травителе. Из рис.4 видно, что после травливания поверхностного слоя исчезла бесфононная линия люминесценции, вызванная излучением локализованных экситонов гексагональной фазы, и существенно ослабли ее фоновые реплики. Мы полагаем, что это может быть обусловлено как локализацией экситонов этой кристаллической фазы в приповерхностной области, о чем говорилось выше, так и реабсорбцией, связанной с определенным взаимным расположением слоев с ДУ и слоев с гексагональной фазой. Так, для кристаллов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x = 0.30$ при изменении длины волны возбуждения от 350 до 514 нм (то есть при увеличении глубины проникновения света в объем) максимум смещался в длинноволновую область от 2230 до 2226 мэВ, что также может быть связано с явлением реабсорбции.

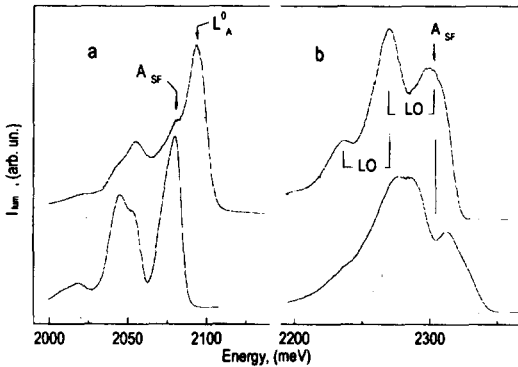


Рис.4. Спектры ФЛ при $T = 4.2$: а – образцов $\text{CdS}_{50}\text{Se}_{50}$ до травления вверху, после травления внизу (поляризация $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$); б – образцов $\text{CdS}_{50}\text{Se}_{50}$ до травления вверху, после травления вверху (поляризация $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$)

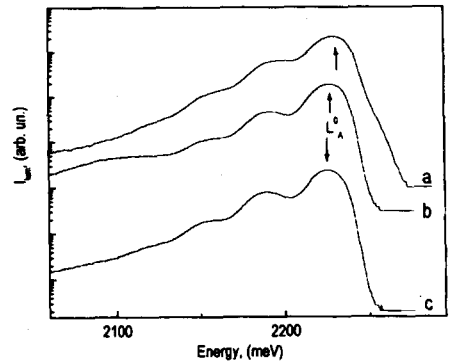


Рис.5. Спектры ФЛ при $T = 2$ К образцов $\text{CdS}_{70}\text{Se}_{30}$ при возбуждении лазером с длиной волны: а – 350 нм; б – 476 нм; с – 514 нм

Яркое проявление эффектов реабсорбции наблюдается в образце с ДУ ($x = 0.15$) после обработки в полирующем травителе. На кривой ФЛ до травления четко наблюдается минимум при 2.30 эВ (рис.4б, спектр 2), расположенный в области экситонного резонанса. После травления в полирующем травителе в этой области возникает четкий максимум излучения (A_{SF}) и четкая система фоновых повторений (рис.4б, спектр 1). Характерно, что система фоновых повторений начинается от минимума излучения, что еще раз подтверждает роль процессов реабсорбции (минимум излучения соответствует максимуму экситонной линии поглощения).

Наличие ДУ в образцах было подтверждено рентгеновскими исследованиями по методике [12].

Таким образом, обнаруженные нами экситонные состояния, связанные с существованием в ТР $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, наряду с гексагональной фазой, фазы с ДУ, играют важ-

ную роль в процессах отражения и излучения кристаллов $CdS_{1-x}Se_x$. Важную роль в формировании экситонного излучения играют также процессы реабсорбции.

Авторы благодарят Е.П.Денисова за проведение рентгеноструктурного анализа исследованных образцов.

-
1. E.Cohen and M.Sturge, Phys. Rev. **B25**, 3828 (1982).
 2. S.Permogorov, A.Reznitsky, V.Travnikov et al., Phys. Status Solidi (b)**113**, 589 (1982).
 3. Т.Г.Заболотная, М.И.Страшникова, Укр. физ. журнал **18**, 389 (1973).
 4. С.Ю.Вербин, С.А.Пермогоров, А.Н.Резницкий и др., ФТТ **31**, 84 (1989).
 5. А.А.Клочихин, С.А.Пермогоров, А.Н.Резницкий, ФТТ **39**, 1170 (1997).
 6. А.А.Киселев, Б.В.Новиков, С.С.Утнасунов, А.Е.Чередниченко, ФТТ **28**, 2946 (1986).
 7. А.С.Батырев, Н.В.Карасенко, Б.В.Новиков и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 397 (1995).
 8. А.А.Киселев, Б.В.Новиков, А.Е.Чередниченко, *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников*, Л.: Изд. ЛГУ, 1987.
 9. Л.С.Марков, Д.Л.Федоров, Кристаллография **38**, 179 (1993).
 10. Г.Л.Бир, Г.Е.Пикус, Л.Г.Сулина, Д.Л.Федоров, ФТТ **14**, 858 (1972).
 11. V.Agekyan, R.Bindemann, R.Schwabe et al., Status Solidi (b)**116**, K43 (1983).
 12. Е.П.Денисов, А.Г.Арешкин, Д.Л.Федоров, С.Г.Конников, ФТТ **39**, 49 (1997).