

УДК 621.315.592

©1993

## ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_x Cd_{1-x} Se$

*Д.Л.Федоров, С.А.Пермогоров, А.С.Насибов,  
П.В.Шапкин, Ю.А.Коростелин*

Исследованы спектры отражения, люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния в твердых растворах  $ZnCdSe$  со структурным переходом сфалерит-вюрцит при  $T = 2$  К. Установлен неоднородный характер уширения экситонных спектров исследуемых твердых растворов. Преимущественное проявление в спектрах вторичного свечения  $LO$  фононов соответствует характерному для экситонных состояний в соединениях  $A_2B_6$  фрелиховскому механизму экситон-фононного взаимодействия. Обнаруженная высокая интенсивность  $LO$  линий свидетельствует о большом времени жизни экситонов в состояниях, непосредственно возбуждаемых светом.

Полупроводниковые соединения II-VI являются перспективными материалами для создания оптоэлектронных устройств на основе многослойных гетероструктур с квантово размерными эффектами [1]. Однако существенным обстоятельством, затрудняющим создание таких структур, является большое по сравнению с соединениями III-V расхождение параметров решетки для чистых бинарных соединений [2], приводящее к возникновению сильных механических напряжений, появлению дополнительных эффектов и ухудшению качества структур.

Значительное улучшение параметров гетероструктур может быть получено при использовании в качестве одного из компонентов полупроводникового твердого раствора с составом, близким к материалу второго компонента гетероструктуры. Сильная зависимость ширины запрещенной зоны от состава в твердых растворах соединений II-VI позволяет обеспечить одновременно достаточную высоту барьеров и малое изменение постоянной решетки на гетеропереходе.

Исследования последних лет показали [3], что образование твердых растворов сопровождается плавным изменением ширины запрещенной зоны и постоянной решетки при изменении состава, а также приводит к принципиальному изменению их электронных и транспортных свойств, обусловленному неупорядоченностью.

Для ряда твердых растворов II-VI с замещением в анионной подрешетке ( $CdS_{1-x}Se_x$ ,  $ZnSe_{1-x}Te_x$ ,  $ZnS_{1-x}Se_x$ ) было установлено, что в широкой области составов флуктуации концентрации приводят к появлению экспоненциального хвоста плотности состояний, в котором при гелиевых температурах осуществляется эффективная локализация экситонов [3]. Как следствие, происходит практически полное подавление миграции

экситонной энергии по кристаллу, сопровождаемое одновременно увеличением квантового выхода люминесценции. Твердые растворы такого типа могут найти применение для создания в сверхрешетках слоев, обеспечивающих эффективную излучательную рекомбинацию.

В то же время для твердых растворов II-VI с замещением в катионной подрешетке в широком интервале составов наблюдается одновременное проявление нескольких каналов излучательной рекомбинации [3], что свидетельствует о сохранении процессов миграции энергии. Такие твердые растворы могут быть успешно использованы в сверхрешетке в качестве барьеров, обеспечивающих перенос энергии возбуждения к рекомбинационным слоям.

В этой работе мы сообщаем результаты исследования спектров отражения, люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния в твердых растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  при  $T = 2$  К. Твердые растворы  $Zn_xCd_{1-x}Se$  образуют хорошие монокристаллы во всем интервале составов  $0 < x < 1$ , при этом композиционное изменение ширины запрещенной зоны охватывает практически весь диапазон видимого спектра от 2.82 до 1.84 эВ [4]. Особый интерес представляет наличие в кристаллах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  структурного перехода от кубической структуры сфалерита (ZB) в составах, близких к ZnSe, к гексагональной структуре вюрцита (W) по мере приближения состава к CdSe [5]. Основное внимание в работе уделяется влиянию неупорядоченности на электронные спектры, зонную структуру и люминесцентные свойства твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$ .

## 1. Методика эксперимента

Исследованные образцы были выращены из газовой фазы методом свободного роста в виде булль диаметром до 50 мм. Состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа, точность определения состава  $x$  была не хуже 0.01. Было установлено, что распределение состава раствора по радиусу булль является неоднородным. Однако выкалывание образцов параллельно оси выращивания с последующим контролем однородности образца по спектральному положению линий экситонных переходов позволяло существенно уменьшить влияние неоднородности. Измерение спектров проведено от плоскостей [1120] для образцов вюрцитной фазы и от плоскостей [110] для образцов со структурой сфалерита.

Спектры отражения и люминесценции исследованы на спектрометре ДФС-12 с регистрацией сигнала по методу счета фотонов. Для уменьшения влияния неоднородности на щель спектрометра проектировалось увеличенное изображение образца. Для возбуждения спектров люминесценции использовалась линия 441.5 нм He-Cd лазера. Спектры резонансного комбинационного рассеяния исследованы от линии 476.5 нм  $Ag^+$  лазера.

## 2. Композиционная зависимость экситонного спектра и структурный переход в $Zn_xCd_{1-x}Se$

Композиционная зависимость ширины запрещенной зоны кристаллов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  исследовалась ранее по спектрам отражения в [6] и по спектрам поглощения в [7]. Однако в этих работах не учитывалась зависимость ширины запрещенной зоны от типа структурной модификации.

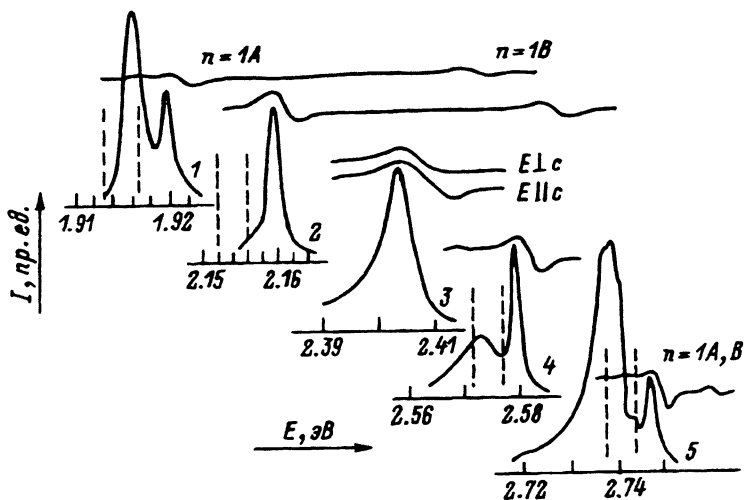


Рис. 1. Сопоставление спектров люминесценции и отражения твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  в широком интервале составов при  $T = 2$  К.

Содержание Zn в образцах (x): 1 — 0.11, 2 — 0.39, 3 — 0.62, 4 — 0.82, 5 — 0.95. Штриховыми линиями показаны ожидаемые положения линий связанных экситонов  $I_1$  и  $I_2$ .

Согласно данным [8,9], для кристаллов чистого ZnSe ширина наименьшего межзонного зазора гексагональной модификации на 0.061 эВ больше, чем в кубической модификации.

Тщательное измерение композиционной зависимости ширины запрещенной зоны твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  при  $T = 2$  и 77 К было проведено в [5] по спектрам экситонного отражения. Было установлено, что зависимость ширины наименьшего межзонного зазора от состава для образца  $Zn_xCd_{1-x}Se$  со структурой вюртцита при  $T = 2$  К может быть описана формулой

$$E_g(x) = (1.841 + 0.690x + 0.35x^2), \text{ эВ}, \quad (1)$$

а для образцов со структурой сфалерита формулой

$$E_g(x) = (1.780 + 0.690x + 0.35x^2), \text{ эВ}. \quad (2)$$

В пределах экспериментальной погрешности кривые второго порядка, описывающие зависимость  $E_g(x)$ , имеют одинаковый параметр кривизны для обеих структур.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции и спектры отражения в области нижайшего экситонного резонанса твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  во всем интервале составов. Спектры отражения всех составов содержат дисперсионную структуру, позволяющую определить положение и ширину экситонного перехода. В качестве резонансной частоты перехода мы использовали среднее значение положений минимума и максимума кривых отражения. Ширина линии отражения измерялась как расстояние между минимумом и максимумом. Измеренная таким образом зависимость ширины линии низшего экситонного перехода от состава образцов представлена на рис. 2,а.

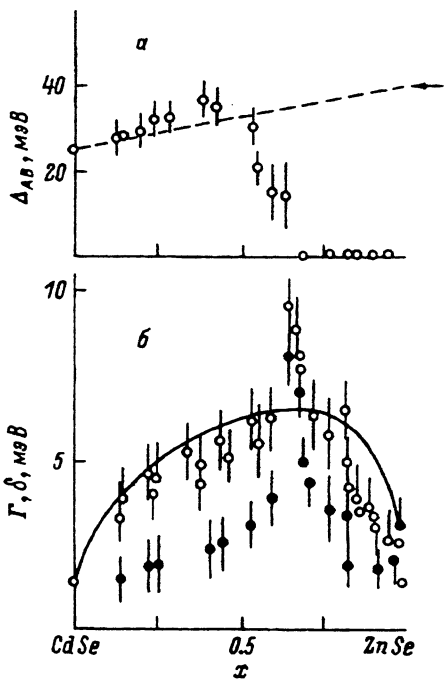


Рис. 2.

*a* — зависимость от состава ширины линии отражения перехода в нижнее экситонное состояние ( $\Gamma$ ) кристаллов твердых растворов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  при  $T = 2$  К (светлые точки) и полуширина линии экситонной люминесценции  $I_L$  (темные точки). Сплошная линия — теоретическая зависимость (3);  
*б* — композиционная зависимость величины расщепления экситонных линий  $n = 1A$  и  $n = 1B(\Delta_{AB})$  в твердых растворах  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  при  $T = 2$  К.

Как видно из рис. 2, *a*, ширина экситонной линии отражения плавно увеличивается при увеличении степени смешивания в твердом растворе и достигает максимума при  $x \approx 0.7$ . Уширение линий, наблюдаемое в этой области, составляет 5–7 мэВ.

Характерной чертой полупроводниковых твердых растворов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  является наличие структурного перехода, происходящего в процессе изменения его состава. При малых содержаниях Zn твердые растворы  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ , так же как и бинарные кристаллы CdSe, имеют гексагональную структуру вюртцита. В соответствии с этим в спектрах отражения наблюдаются головные линии  $n = 1$  трех экситонных серий: полностью поляризованной  $E \perp c$  серии  $A(\Gamma_9 - \Gamma_7)$  и практически неполяризованных серий  $B(\Gamma_7 - \Gamma_7)$  и  $C(\Gamma_7 - \Gamma_7)$ . На рис.1 головные линии экситонных серий  $A$  и  $B$  (в поляризации  $E \perp c$ ) отчетливо наблюдаются на кривых 1 и 2.

Величина расщепления  $\Delta_{AB}$  экситонных линий  $n = 1$  серий  $A$  и  $B$  непосредственно связана с величиной одноосного кристаллического поля симметрии  $C_{6V}$  [10]. Зависимость  $\Delta_{AB}$  от состава для твердых растворов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  представлена на рис.2, *б*. В области  $0 < x < 0.5$  величина  $\Delta_{AB}$  плавно увеличивается с составом, так что наблюдаемое изменение примерно соответствует линейному изменению  $\Delta_{AB}$  от значения 26.4 мэВ, характерного для кристаллов CdSe, до значения 38.6 мэВ, сообщавшегося для гексагональных кристаллов ZnSe [11], что отражает монотонное возрастание величины кристаллического поля. В области  $0.5 < x < 0.7$  наблюдается уменьшение расщепления  $\Delta_{AB}$ . При  $x \approx 0.7$  линии отражения  $n = 1 A$  и  $B$  полностью сливаются. Спектр отражения при этом содержит одну широкую полосу, положение которой практически совпадает для двух поляризаций (кривые 3 на рис. 1).

Таким образом, переход от гексагональной структуры вюртцита к кубической структуре сфалерита в твердых растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  сопровождается постепенным уменьшением анизотропной составляющей кристаллического поля в интервале составов  $0.5 < x < 0.7$ .

Переменная анизотропия кристаллической структуры может быть обеспечена созданием дефектов упаковки и хорошо известна, например, для кристаллов  $ZnS$  [12]. Дефекты упаковки могут быть представлены как включение областей с кубическим порядком чередования упакованных слоев в гексагональную структуру. Если чередование областей кубической и гексагональной упаковки является регулярным, то кристаллическая структура соответствует политипной модификации [13]. В случае хаотического расположения слоев дефекты упаковки могут приводить к дополнительному уширению экситонных спектров. Такое уширение ранее было обнаружено для области структурного перехода в твердых растворах  $Zn_{1-x}Mg_xS$  [14].

В твердых растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  для области составов, соответствующих структурному переходу ( $0.5 < x < 0.7$ ), не удается выделить дополнительное уширение линий, которое могло бы быть отнесено к проявлению неупорядоченности, обусловленной дефектами упаковки.

Аномально большая ширина линий отражения для составов  $x \approx 0.7$  может быть объяснена тем, что в этом случае ожидаемое расщепление экситонных линий  $A$  и  $B$  сравнимо по величине с их шириной. При этом переходы не могут быть разрешены спектрально, и их наложение проявляется в виде аномального уширения линии отражения.

Сплошной линией на рис. 2,а нанесена теоретическая кривая уширения экситонной линии поглощения флуктуациями состава, вычисленная в соответствии с результатами работы [15] в приближении «донорного атома» по формуле

$$\Gamma = 0.47 \frac{dE_c}{dx} \sqrt{\frac{x(1-x)}{N a_B^3}}. \quad (3)$$

Здесь  $N$  — концентрация узлов в единице объема, меняющаяся от  $1.78 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  в кристаллах  $ZnSe$  до  $2.28 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  в кристаллах  $CdSe$ ;  $a_B$  — боровский радиус экситона, составляющий 4.3 и 5 нм в кристаллах  $ZnSe$  и  $CdSe$  соответственно;  $x$  — состав раствора.

Скорость изменения положения дна зоны проводимости  $dE_c/dx$  была вычислена в предположении, что эта величина составляет 0.75 от экспериментально измеряемой величины  $dE_g/dx$ . Такое предположение основано на том, что при образовании идеального гетероперехода  $CdSe/ZnSe$  скачок зоны проводимости должен составлять 0.75 от полной разности ширины запрещенных зон  $\Delta E_g$  [16]. Величина  $dE_g/dx$  в соответствии с (1) и (2) определяется формулой

$$dE_g/dx = (0.69 + 0.70x), \text{ эВ}. \quad (4)$$

Формула (3) учитывает одновременно локализацию и рассеяние экситонов флуктуациями состава. При построении кривой на рис. 2,а к теоретическому значению была прибавлена величина 1.3 мэВ, соответствующая ширине экситонных линий отражения в чистых кристаллах  $ZnSe$

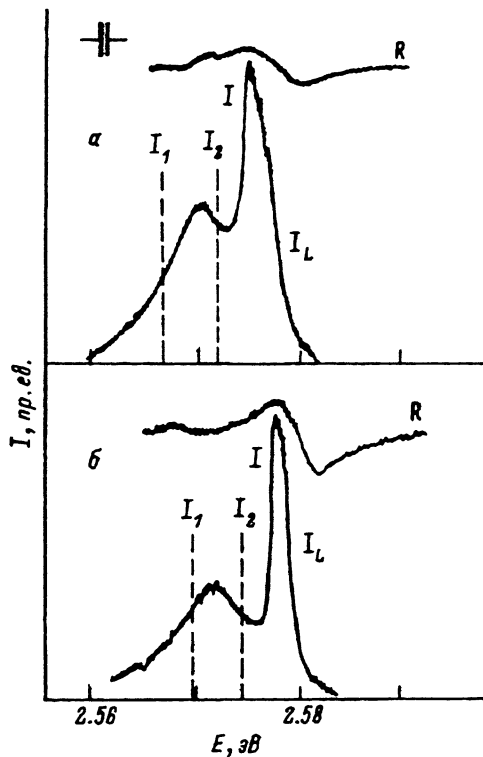


Рис. 3. Сопоставление при  $T = 2$  К экситонных спектров отражения двух образцов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  примерно одинакового состава ( $x \approx 0.85$ ).

и CdSe. Как видно из этого рисунка, в пределах экспериментальной погрешности формула (3) удовлетворительно описывает наши экспериментальные результаты.

Оценивая согласие результатов расчета с экспериментальными данными, следует учесть, что ширина линии отражения даже при одном составе твердого раствора может сильно меняться от образца к образцу. В качестве примера на рис.3 представлены спектры отражения двух образцов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  с  $x \approx 0.85$ , для которых ширина линии экситонного отражения составляет соответственно 6.5(а) и 4.7 мэВ(б). Такое большое отличие ширины линии отражения в разных образцах указывает, что флуктуации состава не являются единственной причиной, вызывающей неупорядоченность твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , и качество образцов сильно зависит от условий выращивания.

### 3. Спектры люминесценции твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$

Исследованные нами кристаллы обладали яркой люминесценцией в экситонной области спектра. Наиболее коротковолновая линия в спектре люминесценции  $I_L$  для всех составов расположена непосредственно в пределах контура линии отражения, и ее максимум приблизительно совпадает с максимумом линии отражения. На основании спектрального положения линия  $I_L$  может быть отнесена к люминесценции основного экситонного состояния.

На рис. 2,а представлена зависимость полуширины линии  $I_L$  от состава твердого раствора. Полуширина была измерена как удвоенная раз-

ность положения максимума и точки на коротковолновом спаде линии, в которой интенсивность люминесценции составляет половину от значения в максимуме. Как видно из этого рисунка, во всем интервале составов наблюдается корреляция между шириной линии экситонного отражения и полушириной линии  $I_L$ , однако линия люминесценции примерно в два раза уже линии отражения.

С длинноволновой стороны от линии  $I_L$  в спектре люминесценции наблюдаются интенсивные и очень сильно уширенные полосы, которые могут быть отнесены к излучательной рекомбинации экситонов, связанных с нейтральными донорами ( $I_2$ ) или акцепторами ( $I_1$ ). Ожидаемые положения линий  $I_1$  и  $I_2$ , вычисленные как результат линейной интерполяции соответствующих значений для кристаллов ZnSe и CdSe, показаны на рис. 1 штриховыми линиями.

Кроме того, в области меньших энергий в спектре люминесценции наблюдаются более слабые линии  $LO$  фоновных повторений связанных экситонов и характерные полосы излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар.

Как видно из рис. 1, излучение связанных экситонов имеет интенсивность, сравнимую с интенсивностью линии  $I_L$  практически во всей области исследованных составов твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$ .

Согласно общим теоретическим представлениям [15], уширение собственных экситонных линий в твердых растворах определяется двумя факторами. Первый из них связан с появлением хвоста функции плотности состояний, обусловленного флуктуациями состава. В области хвоста экситонный спектр является неоднородно-уширенным, что приводит к возможности локализации экситонов. Переходы в локализованные состояния приводят к уширению длинноволновой части экситонной линии. В области хвоста плотности состояний должен быть расположен порог подвижности, разделяющий состояния свободных экситонов. Если плотность состояний в хвосте ниже порога подвижности достаточно велика, то большинство фотовозбужденных экситонов при низких температурах оказывается локализованным, что проявляется в первую очередь в подавлении переноса энергии по решетке и исчезновении из спектра излучения конкурирующих каналов излучательной рекомбинации.

Флуктуации состава помимо локализации экситонов могут вызывать их интенсивное рассеяние, что также приводит к уширению экситонных линий. Согласно [15], это уширение должно проявляться в основном в области высокочастотного крыла экситонной линии. Важно отметить, что уширение, обусловленное рассеянием, не приводит к изменению плотности состояний в экситонных зонах и не вызывает, таким образом, локализации экситонов.

Одновременное проявление нескольких каналов излучательной рекомбинации в спектрах люминесценции  $Zn_xCd_{1-x}Se$  показывает, что роль локализации экситонов в этой системе незначительна и процессы миграции энергии сохраняются в широком интервале составов, за исключением, может быть, области эквимольных составов ( $x \approx 0.5$ ), для которой отсутствие интенсивного излучения связанных экситонов, возможно, указывает на подавление миграции энергии. В то же время линия люминесценции во всем интервале составов примерно в два раза уже линии отражения. Это обстоятельство свидетельствует о наличии неоднородного уширения основного экситонного состояния.

Наиболее ярким проявлением эффектов неупорядоченности в твердых растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  является существенный рост относительной интенсивности линии  $I_L$ , соответствующей бесфононной аннигиляции основного экситонного состояния. В бинарных соединениях II-VI бесфононная линия экситонной люминесценции имеет поляритонную природу [17] и по своей интенсивности при гелиевых температурах значительно (на 2-3 порядка) меньше интенсивности линий связанных экситонов. Увеличение интенсивности линии бесфононной аннигиляции экситонов наблюдалось в твердых растворах с катионным замещением  $Zn_{1-x}Cd_xS$ , а также для ряда растворов II-VI с анионным замещением для области составов, в котором локализация экситонов отсутствует [19]. Таким образом, возгорание бесфононного излучения экситонов в твердых растворах под влиянием неупорядоченности является общим свойством и, несомненно, заслуживает более внимательного исследования.

### Резонансное вторичное свечение кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Se$

Для выяснения роли процессов локализации в формировании спектра экситонной люминесценции мы исследовали спектры свечения твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  при резонансном возбуждении монохроматическим светом линией  $Ar^+$  лазера  $\lambda = 476.5$  нм, попадающей в резонанс с экситонным переходом в образцах с  $x \approx 0.85$ . Для изучения частотной зависимости спектра резонансного вторичного свечения было использовано наличие в исследованном нами образце градиента состава. Смещая пятно возбуждающего света по поверхности образца, мы могли получать спектры вторичного свечения при различных значениях расстройки возбуждающего света относительно экситонного резонанса. Положение экситонного резонанса при этом определялось по спектру люминесценции, записанному от той же точки кристалла при возбуждении линией 441.6 нм.

На рис. 4 представлен пример получаемых спектров. Как видно из этого рисунка, при резонансном возбуждении проявляется лишь та часть линии  $I_L$ , которая расположена с длинноволновой стороны от возбуждающей лазерной линии. Яркой чертой спектров резонансного вторичного свечения твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  является наличие узких линий, сдвинутых в длинноволновую сторону на энергию  $1LO$  фонона от возбуждающей линии. Энергия  $LO$  фононов в исследованном нами образце составляет 31.5 мэВ, что согласуется с данными об одномодовом характере

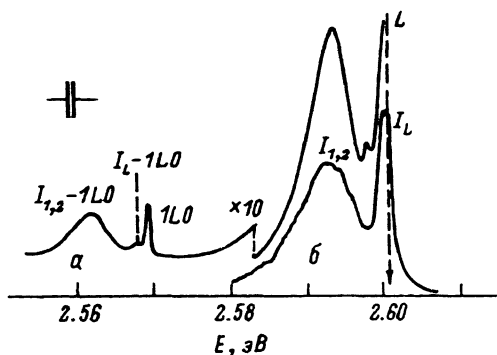


Рис. 4. Спектр резонансного свечения образцов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  ( $x \approx 0.85$ ) при монохроматическом возбуждении лазерной линией 476.5 нм (а). Спектр люминесценции той же точки образца при межзонном возбуждении (б).



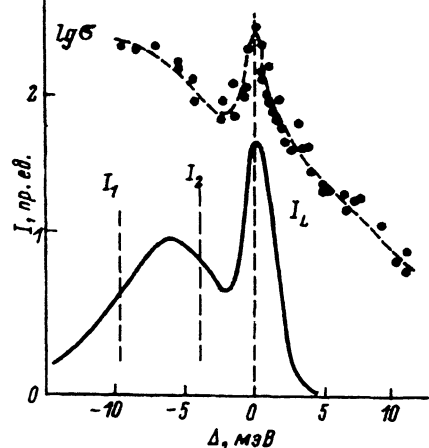


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии  $1LO(\sigma)$  от величины сдвига ( $\Delta$ ) возбуждающей лазерной линии относительно максимума линии экситонной люминесценции  $I_L$  в образце  $Zn_xCd_{1-x}Se$  ( $x \approx 0.85$ ) при  $T = 2$  К (полулогарифмический масштаб).

В нижней части рисунка представлен спектр люминесценции того же образца при межзонном возбуждении.

изменения спектра оптических фононов в твердых растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  [20]. В спектрах свечения содержится также узкая линия, сдвинутая на энергию  $2LO$  относительно возбуждающей частоты. Однако при использованных нами условиях возбуждения она случайно совпадает с лазерной линией 488 нм и ее наблюдение затруднено.

На рис. 5 в полулогарифмическом масштабе представлена зависимость интенсивности линии  $1LO$  от величины расстройки возбуждающей лазерной линии относительно максимума линии  $I_L$ . Как видно из этого рисунка, резонансное увеличение интенсивности линии  $1LO$  в области линии  $I_L$  составляет около одного десятичного порядка. В то же время линия  $1LO$  имеет также высокую интенсивность при возбуждении в резонанс с полосой люминесценции связанных экситонов.

В условиях резонансного возбуждения реальных экситонных состояний процессы, приводящие к возникновению линии  $1LO$ , могут рассматриваться либо как сопровождаемая испусканием фононов люминесценция состояний, непосредственно возбуждаемых светом, либо как резонансное комбинационное рассеяние через реальные состояния. С точки зрения теоретического описания [21] в условиях точного резонанса эти процессы физически неразличимы.

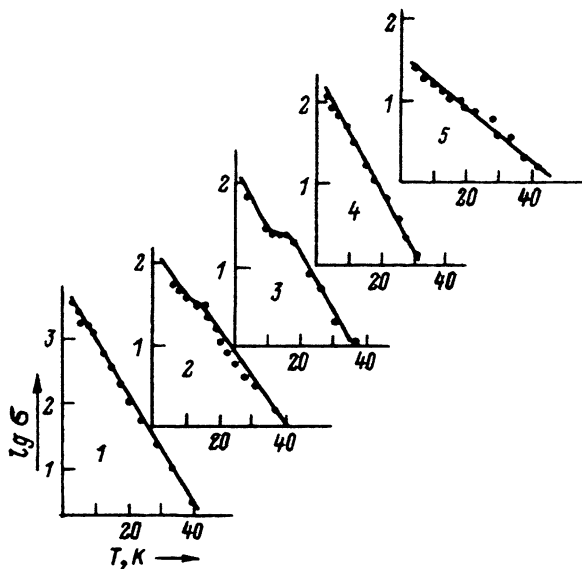
В соответствии с [22] сечение резонансного рассеяния на  $1LO$  фоне  $\sigma_{1LO}(\omega)$  в неупорядоченном твердом растворе в области низшего экситонного резонанса  $n = 1s$  может быть представлено в виде

$$\sigma_{1LO}(\omega) \sim \frac{2\pi g_{LO}^2}{\gamma^{1S}(\omega)} \frac{\Gamma_{kk}}{[\omega - \Delta_{kk}]^2 + \Gamma_{kk}^2} J_{LO}(\omega), \quad (5)$$

где  $\omega$  — частота падающего света;  $\Delta_{kk}$  и  $\Gamma_{kk}$  представляют собой соответственно положение дна экситонной зоны с учетом перенормировки спектра под действием случайного потенциала и полуширины линии оптического перехода в экситонное состояние;  $\gamma^{1S}$  — однородное уширение экситонных переходов;  $g_{LO}$  — фреelixовская константа экситон-фононного взаимодействия; функция  $J_{LO}(\omega)$  описывает зависимость эффективности фреelixовского взаимодействия от энергии локализованного экситонного состояния.

Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности линии  $1LO$  ( $\sigma$ ) при различных значениях расстройки ( $\Delta$ ) возбуждающей лазерной линии относительно максимума линии экситонной люминесценции  $I_L$  (полулогарифмический масштаб) для  $Zn_{0.85}Cd_{0.15}Se$ .

$\Delta = -11$  (1),  $-4$  (2),  $-0.25$  (3),  $1$  (4),  $8$  мэВ (5).



Величина  $\Gamma_{kk}$  определяется полной шириной линии и включает в себя, таким образом, возможное уширение, связанное с образованием хвостов плотности состояний. Величина  $\gamma^{1S}$  обусловлена только однородным уширением линии и соответствует обратному времени жизни экситона в состоянии с данной энергией.

Увеличение интенсивности рассеяния в области локализованных состояний экситонов по сравнению с совершенным кристаллом определяется [22] отношением  $\Gamma_{kk}/\gamma^{1S}$ , которое в случае существенной протяженности спектра локализованных состояний может быть достаточно большим. Как следует из наших результатов, увеличение сечения рассеяния в области резонанса с линией  $I_L$  относительно невелико. Отсюда можно сделать вывод, что неоднородное  $\Gamma_{kk}$  и однородное  $\gamma^{1S}$  уширение экситонных переходов в твердых растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  имеют сопоставимые величины.

Участие реальных промежуточных состояний в формировании линии  $1LO$  подтверждается результатами проведенного нами исследования температурной зависимости спектров вторичного свечения. При повышении температуры линия  $1LO$  практически не уширяется, однако интенсивность ее быстро убывает, что может быть понято как следствие увеличения  $\gamma^{1S}$  в результате ускорения процессов релаксации энергии промежуточных экситонных состояний.

Температурная зависимость интенсивности для нескольких значений первоначальной расстройки представлена на рис. 6. Убывание интенсивности при повышении температуры наблюдается при возбуждении как выше, так и ниже максимума линии люминесценции. В последнем случае, однако, скорость убывания интенсивности меняется с температурой немонотонно, что отражает изменение условий резонанса в результате температурного уменьшения ширины запрещенной зоны, приводящего к смещению максимума линии люминесценции к возбуждающей частоте.

Интересно отметить, что  $1LO$  линия в спектрах резонансного вторичного свечения  $Zn_xCd_{1-x}Se$  практически неполяризована. Большая поло-

жительная степень линейной поляризации  $LO$  линий наблюдалась при резонансном возбуждении линейно-поляризованным светом как для резонансного комбинационного рассеяния в чистых кристаллах II-VI [23], так и для селективно возбуждаемой люминесценции локализованных экситонов в кристаллах твердых растворов с анионным замещением  $CdS_{1-x}Se_x$  [24] и  $ZnSe_{1-x}Te_x$  [3]. По-видимому, в случае кубических твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  отсутствие поляризации  $LO$  линий отражает наличие сильной неупорядоченности в этих системах. Одной из причин появления такой неупорядоченности может служить появление в кубической фазе  $Zn_xCd_{1-x}Se$  дефектов упаковки даже для составов, расположенных относительно далеко от области концентраций, соответствующих структурному переходу.

### Обсуждение результатов

Полученные нами результаты показывают, что неупорядоченность оказывает сильное влияние на экситонные состояния твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Se$ . В первую очередь здесь следует отметить уширение экситонных переходов, величина которого закономерно меняется с составом раствора. В то же время существенный разброс значений ширины экситонных линий в образцах с близким составом указывает, что статистические флуктуации состава не являются единственной причиной уширения экситонных спектров, на ширину которых также влияют и другие дефекты, возникающие в процессе роста кристаллов. В качестве таких дефектов, в частности, могут выступать дефекты упаковки, характерные для соединений II-VI, содержащих Zn.

Особенно велика роль дефектов упаковки может быть в области структурного перехода вюртцит-сфалерит, происходящего в растворах  $Zn_xCd_{1-x}Se$  в области составов  $0.5 < x < 0.7$ . Анализ экситонных спектров показал, что дефекты упаковки обеспечивают переменную анизотропию кристаллов  $Zn_xCd_{1-x}Se$  в процессе перехода. В то же время нам не удалось выделить закономерного дополнительного уширения экситонных спектров, которое могло бы быть сопоставлено со структурным беспорядком.

Сопоставление спектров отражения и люминесценции, а также результаты исследования вторичного свечения  $Zn_xCd_{1-x}Se$  при резонансном монохроматическом возбуждении показали наличие неоднородной ширины экситонных спектров. Однако в  $Zn_xCd_{1-x}Se$  неоднородное уширение не приводит к появлению хвостов плотности состояний, обеспечивающих существенную локализацию экситонов. Как следствие, даже при гелиевых температурах в  $Zn_xCd_{1-x}Se$  сохраняется миграция энергии. В этом проявляется существенное отличие твердых растворов II-VI с замещением в катионной подрешетке от растворов с анионным замещением, для которых локализация экситонов при низких температурах проявляется в широкой области составов.

### Список литературы

- [1] II-VI Compounds. 1989. Proc. IV Int. Conf. II-VI Compounds. Berlin, 17-22 Sept. 1989 / Ed. I. Broser. Н.-Е. Gumlich, J. Gutowski, J. B. Mullin. North-Holland, Elsevier, 1990; II-VI Compounds. 1991. Proc. V Int. Conf. II-VI Compounds, Tamano, Okayama, Japan. 8-13 Sept. 1991 / Ed. S. Fujita, T. Nishino, T. Taguchi. North-Holland, Elsevier, 1992.
- [2] Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение, М.: Воениздат, 1982. 208 с.
- [3] Permogorov S., Reznitsky A. / J. of Luminescence. 1992. V. 52. P. 201-223.

- [4] Насибов А.С., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л., Коростелин Ю.В., Шапкин П.В., Марков Л.С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 70-78.
- [5] Арешкин А.Г., Пекаръ Г.С., Полиский Г.Н., Попова Т.Б., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 12. С. 3743-3745.
- [6] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Гоер Д.Б. // УФЖ. 1970. Т. 15. № 4. С. 587-593.
- [7] Санитаров В.А., Ежовский Ю.К., Калинин И.П. // Изв. вузов. 1976. № 1. С. 62-66.
- [8] Гросс Е.Ф., Суслина Л.Г., Коньков П.А. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 2. С. 396-398.
- [9] Røppisher H., Jacobs J.J., Novikov B.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 27. P. 123-127.
- [10] Birman J.L. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 6. P. 1493-1505.
- [11] Park J.S., Reynolds D.S. // Phys. Rev. 1963. V. 132. P. 2450.
- [12] Бир Г.Л., Пикус Г.Е., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л., Шадрин Е.Б. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 12. С. 3551-3565.
- [13] Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах, М.: Мир, 1969. 274 с.
- [14] Маслов А.Ю., Суслина Л.Г., Арешкин А.Г., Мелехин В.Г., Федоров Д.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 8. С. 372-376.
- [15] Аблязов Н.Н., Райх М.Э., Эфрос А.Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 353-358.
- [16] Harrison W.B. // J. Vac. Sci. Technol. 1977. V. 14. N 4. P. 1016-1021.
- [17] Абдукадыров А.Г. Сажин М.И., Селькин А.В., Юлдашев Н.Х. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 644-662.
- [18] Суслина Л.Г., Федоров Д.Л., Арешкин А.Г., Мелехин В.Г. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 3215-3224.
- [19] Marriette H., Marfraig Y., Cammasel J. // Proc. XVIII Int. Conf. Semicond. Phys. Stockholm, 1986 / Ed. O. Engström. World Scientific. Singapore. 1987. P. 1405-1408.
- [20] Brafman O. // Sol. St. Commun. 1972. V. 11. P. 447-451.
- [21] Klein M.V. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 919-921.
- [22] Клочихин А.А., Оглоблин С.Г. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 1. С. 330-343.
- [23] Martin R.M., Damen T.C. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 86-88.
- [24] Пермогоров С.А., Резницкий А.Н., Вербин С.Ю., Лысенко В.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 8. С. 390-393.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
4 марта 1993 г.