

риментальный спектр  $\epsilon_2$  можно найти в работе [5]. Кроме того, нами был вычислен с помощью анализа Крамерса—Кронига спектр  $\epsilon_2$  из спектров отражения [6] и было получено практически полное совпадение с результатами работы [5].

Как видно из рисунка, при  $\nu=1$  модель лучше описывает эксперимент. Это связано с тем фактом, что для  $\nu < 1$  более сильная локализация волновых функций начального состояния при 2.5 эВ приводит к завышенным значениям  $\epsilon_2$  при  $\hbar\omega > 8$  эВ. Кроме того, состояния при 7 эВ хуже описываются моделью, что неудивительно, так как они значительно отличаются по характеру от состояний при 2.5 эВ [2] и вряд ли их можно описывать простой волновой функцией квантового дефекта.

В рамках простой модели квантового дефекта удается удовлетворительно описать экспериментальные спектры отражения аморфного  $\text{As}_2\text{S}_3$  в интервале энергий 0—7 эВ. Кроме того, выбор волновой функции конечного состояния в виде плоской волны является, по-видимому, неплохим приближением для рассмотрения оптических переходов в аморфном  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

#### Список литературы

- [1] Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1986. 304 с.
- [2] Bishop S. G., Shevchik N. F. // Phys. Rev. 1975. V. B12. N 4. P. 1567—1578.
- [3] Bebb Н. // Phys. Rev. 1969. V. 184. N 3. P. 1116—1126.
- [4] Lucovsky G. // Sol. St. Comm. 1965. V. 3. N 9. P. 299—302.
- [5] Drews R. E., Emerald R. L., Slade M. L. // Sol. St. Comm. 1972. V. 10. N 1. P. 293—296.
- [6] Zallen R., Drews R. E., Emerald R. L., Slade M. L. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. N 25. P. 1564—1567.

Институт физики высоких давлений  
АН СССР  
Троицк  
Московская область

Поступило в Редакцию  
4 апреля 1989 г.

УДК 621.535.372

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 11, 1989

## О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{ZnO}$ В ОБЛАСТИ ЭКСИТОННОГО РЕЗОНАНСА

В. М. Арутюнян, А. Л. Маргарян

Идентификация значительного количества полос люминесценции кристаллов  $\text{ZnO}$  в близкраевой области спектра затруднена ввиду нелинейности процессов, обуславливающих эти полосы. При регистрации фотолюминесценции (ФЛ) возникает необходимость одновременного и строгого учета как температуры кристалла, так и уровня оптической накачки. Настоящая работа посвящена изучению этих вопросов.

Люминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером (длина волны 3371 Å), интенсивность которого строго контролировалась с точностью 1—2 % от заданного ее значения, достигающего ~200 МВт/см<sup>2</sup>. Излучение анализировалось с помощью монохроматора ДФС-12 (линейная дисперсия 5 Å/мм) с использованием фотоэлектрической системы записи спектров. Температура изменялась в интервале 4.2—50 К. Спектры ФЛ были получены также по схеме возбуждения, описанной в [1] (регистрировалось излучение от той части образца, на которую не попадает возбуждающий свет). Однако изменения формы спектра или же энергетического сдвига максимума в этом случае не наблюдалось. Следовательно,

можно полагать, что не имело место перекрытие первичного и вторичного спектров излучения, т. е. полученные спектры являлись «чистыми».

На спектре ФЛ при  $A=4.2$  К наблюдались две линии излучения ( $I$  и  $Q$ ) при длинах волн 3688 и 3695 Å соответственно (рис. 1). Не меняют своего спектрального положения и формы полоса  $I$  и ее зависимости от уровня возбуждения  $L$  и температуры  $T$  для различных кристаллов. В [2] из анализа зеемановского расщепления и полевой зависимости люминесценции  $I$  полосы показано, что она обусловлена излучением связанных на нейтральном центре экситонов. Это подтверждается также полученными нами

зависимостями интенсивности и сдвига максимума полосы от  $L$  и  $T$  (рис. 2). Характеристики наблюдаемой в длинноволновой области спектра новой полосы  $Q$  существенно отличаются от  $I$ .

Отметим, что при максимальном уровне возбуждения  $Q$ -полоса представляет собой относительно широкую линию, которая постепенно сужается и сдвигается в коротковолновую сторону по мере понижения  $L$  (в исследуемом интервале сдвиг составляет примерно 3.2 мэВ), тогда как  $I$  не меняет своего спектрального положения во всем интервале изменения  $L$ . Интересно также сопоставление зависимостей интенсивностей линий  $I$  и  $Q$  от  $L$ . Если для  $I$ -полосы наблюдается близкая к линейной зависимость, то для  $Q$ -полосы она явно сверхлинейная. Температурный сдвиг  $Q$ -полосы примерно в два раза больше, чем у  $I$ . Существенно отличаются и температурные гашения этих полос, что также указывает на их различную природу.

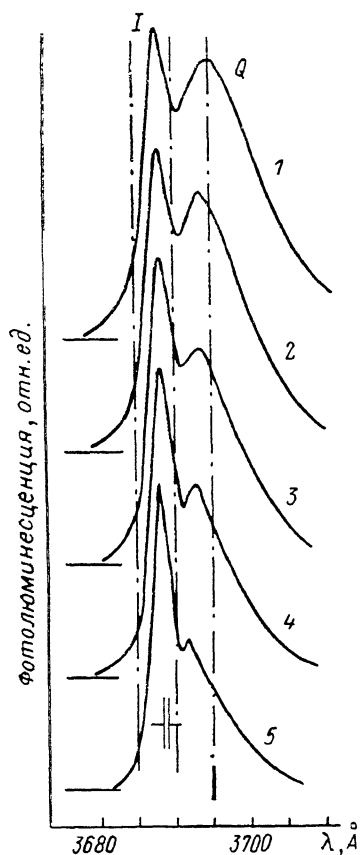


Рис. 1. Спектральные зависимости фотолюминесценции ZnO при различных уровнях возбуждения (в долях от  $L_{\max} \sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>): 1 — 1, 2 — 0.85, 3 — 0.6, 4 — 0.44, 5 — 0.27.

Природа относительно широких полос ФЛ, наблюдавшихся в кристаллах ZnO в области 3690—3700 Å при низких температурах и достаточно высоких уровнях возбуждения ( $L \geq 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>), в настоящее время является объектом дискуссии. Их обычно связывают с излучением биэкситонов [1-4], образованием свободной или связанной электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) [6, 7]. Однако для точной их идентификации, как уже отмечалось выше, необходим учет энергетических сдвигов и изменения формы как от температуры, так и от  $L$ . Так, например, в [6] авторы наблюдали полосу  $Q_s$  при 4.2 К ( $\lambda_{\max} = 3695$  Å), которую они связывали с образованием квазидвумерного ЭД конденсата на подвергнутой низкоэнергетической ионно-аргонной бомбардировке поверхности кристалла. Несмотря на то что положения максимумов полос  $Q_s$  [6] и  $Q$  (рис. 1) при больших уровнях совпадают, мы полагаем, что они имеют разную природу. Полоса  $Q_s$  наблюдается только после специальной бомбардировки поверхности и практически не меняет своего спектрального положения при изменении  $L$  почти на три порядка, тогда как сдвиг максимума  $Q$ -полосы составляет 3.2 мэВ (рис. 2) при изменении  $L$  в три раза. Не соответствуют также характерные изменения интенсивности и полуширины линии  $Q_s$  и  $Q$  от  $L$ .

В исследуемой области энергии возможно также проявление так называемой  $M$ -полосы излучения [1-4]. Однако следует отметить, что наблюдаемую нами  $Q$ -полосу не следует отождествлять с линией экситонных молекул, поскольку не совпадают их энергетические положения. Интенсивность полосы  $Q$  от уровня возбуждения изменяется по квадратичному закону (рис. 2), а для  $M$ -полосы характерна линейная зависимость [2]. Кроме того, в работах [2-4] уровни возбуждения примерно на два порядка ниже использованных нами, тогда как в [1] (где также были использованы высокие уровни возбуждения)  $M$ -полоса наблюдается только начиная с 30 К.

Возможность взаимодействия экситонов при их высокой концентрации наиболее полно изучена в непрямозонных полупроводниках [8, 9], тогда как в прямозонных полупроводниках типа  $A_2B_6$  ситуация более сложная.

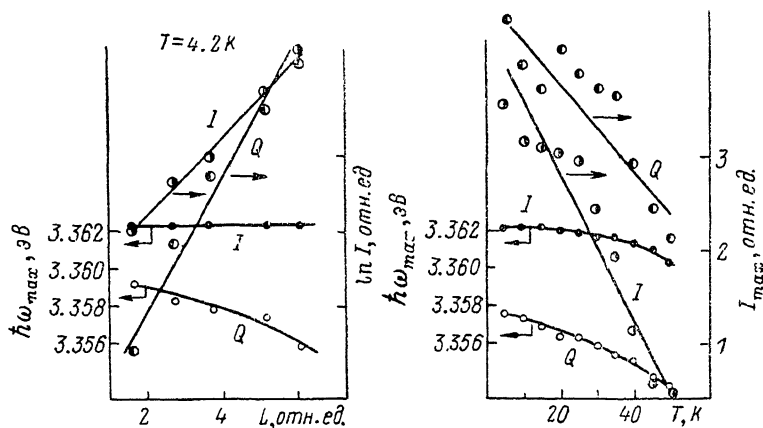


Рис. 2. Зависимости энергетического положения и интенсивности полос I и Q от уровня оптического возбуждения  $L$  и температуры.

Образование ЭДЖ в подобных кристаллах затруднено тем, что минимумы энергии таких образований лежат ненамного глубже, чем нижайший экситон ( $\sim 13$  мэВ в случае CdS), а иногда они практически совпадают (CdSe). Однако кристаллы ZnO занимают особое место среди соединений  $A_2B_6$ . Прежде всего кристаллы ZnO характеризуются большими значениями энергии связи экситона (60.8 мэВ [10]) и степени ионности (60 % [6]). В [11] показано, что взаимодействие электронов и дырок с  $LO$ -фононами приводит к увеличению стабильности ЭДЖ фазы относительно распада на свободные экситоны или экситонные молекулы. Коэффициент электрон-фононного взаимодействия  $\alpha$  в ZnO также максимален ( $\alpha=0.96$  [12]). Кроме того, проведенный нами анализ температурного изменения ширины линии излучения  $Q$  находится в хорошем согласии с соотношением  $H \sim (1-\delta_n T^2)^{1/2}$ , справедливым для жидкостной ветви фазовой диаграммы ЭДЖ, что дает основание предполагать, что полоса  $Q$  может быть обусловлена излучением ЭДЖ. Малая величина энтропийного параметра  $\delta_n = 8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$ , полученная из анализа экспериментальных данных, свидетельствует о большой устойчивости, а значит, и большей критической температуре ЭДЖ в кристаллах ZnO.

В заключение авторы благодарят В. Н. Каратаева и А. О. Гуцу за помощь в проведении экспериментов.

#### Список литературы

- [1] Гуле Е. Г., Гудыменко Л. Ф., Лисица М. П. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 1970-1975.
- [2] Нвам J. M. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 63. N 2. P. 511-517.
- [3] Нвам J. M., Blattner G., Reuscher M., Klingshirn C. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 118. N 1. P. 179-189.
- [4] Нвам J. M. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 93. N 2. P. 581-590.
- [5] Филинский И., Скеттруп Т. // Тр. IX Междунар. конф. по физике полупроводников. 1968. Т. 1. С. 229-236.

- [6] Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1411—1416.  
 [7] Skettrup T. // Sol. St. Comm. 1977. V. 23. N 10. P. 741—744.  
 [8] Райс Т., Хенсел Дж., Филлипс Г. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. М.: Мир, 1980. 349 с.  
 [9] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурпоров А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1713—1722.  
 [10] Kolb D. M.; Schulz H. J. // Curr. Top. Mater. Sci. Amsterdam, 1981. V. 7. P. 227—268.  
 [11] Келдыш Л. В., Сплин А. П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 3 (9). С. 1053—1057.  
 [12] Корнейчук В. А., Шейнкман М. К., Яремко А. М. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1534—1536.

Ереванский государственный университет  
Ереван

Поступило в Редакцию  
1 июля 1988 г.  
В окончательной редакции  
21 апреля 1989 г.

УДК 538.913—405

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 11, 1989

## ФОНОННЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛОВ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> С НАРУШЕННОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

В. Г. Мазуренко, В. С. Кортов, А. Ф. Зацепин

В связи с исследованием природы высокотемпературной сверхпроводимости повышается интерес к изучению влияния нестехиометрии на фоновые спектры кристаллов [1, 2]. В настоящее время выполнены расчеты фоновых спектров кристаллов с простой кубической решеткой [3],

Таблица 1

Параметры модели кристаллов GeO<sub>2</sub>

Пары ионов (Ж, К') и расстояния между ними $r_{kk'}$ , Å	Первые и вторые производные потенциала взаимодействия, Н/м	
	$\varphi'_{kk'}/r$	$\varphi''_{kk'}$
Ge—O 1.736—1.7413	30.04	340.0
Ge—Ge 3.1534	0	82.18
O—O 2.7828—2.9028	—8.7136	52.735
O—O 3.0245	0	3.0742
O—O 3.1930	0	0.62689
O—O 3.53368	0	3.0028

Таблица 2

Частоты оптических фононов (ТГц) кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в центре зоны Бриллюэна

Тип симметрии	Эксперимент [13]		Расчет
	ИК спектры	спектры КР	
E	28.8	28.7	28.8
A <sub>2</sub>	26.4	—	27.3
A <sub>1</sub>	—	26.3	26.9
E	—	25.6	26.9
E	17.5	17.5	17.2
A <sub>2</sub>	16.2	—	17.1
E	14.7	14.7	16.1
A <sub>1</sub>	—	13.1	14.9
A <sub>2</sub>	10.3	—	11.3
E	9.9	9.7	11.5
E	7.9	—	8.1
A <sub>1</sub>	—	7.8	9.4
A <sub>2</sub>	7.5	—	8.8
E	6.3	6.3	6.6
A <sub>1</sub>	—	4.9	5.6
E	3.7	3.6	3.6

Si [4], GdTe [5], флюорита [6, 7] и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> [8] с вакансиями. Во всех случаях, кроме кристаллов с кубической решеткой, вакансии приводят к появлению резонансных колебаний в акустической или оптической частях спектра. В кристаллах  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> вакансии генерирует резонансное колебание вблизи запрещенной полосы [8].