

УДК 621.315.592

©1994

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА НА ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ A_2B_6

*А.Г. Арешкин, Н.Н. Литвинова, А.Ю. Маслов,
Л.С. Марков, В.А. Шукин, Д.Л. Федоров*

Теоретически и экспериментально рассмотрено влияние одномерного беспорядка на экситонные состояния в бинарных соединениях A_2B_6 и твердых растворах на их основе. Показано, что структурный фазовый переход сфалерит (ZB)—вюрцит (W) в рассматриваемых системах возможен через промежуточные структуры, содержащие политипы и дефекты упаковки. Разработан способ оценки содержания дефектов упаковки в кристаллах по их спектрам экситонного отражения.

Соединения группы A_2B_6 и твердые растворы на их основе кристаллизуются в двух видах решеток — кубической, принадлежащей пространственной группе T_d^2 , и гексагональной, принадлежащей пространственной группе C_{6v}^4 .

Характерной структурной особенностью кристаллов A_2B_6 является тенденция к образованию политипов и кристаллов с дефектами упаковки [1]. Возникает структура с промежуточной между кубической и гексагональной модификациями анизотропией. При этом для политипов существует характерный период повторяемости данной последовательности слоев вдоль оптической оси, а для структур с дефектами упаковки последовательность слоев является случайной.

Одним из наиболее характерных представителей кристаллов, которым свойственно явление политипизма, является сульфид цинка [1]. Формирование кристалла с той или иной структурой определяется условиями роста — температурой, давлением, наличием примесей.

Кристаллы твердых растворов с политипной структурой и дефектами упаковки могут образоваться, когда крайние соединения обладают различными кристаллографическими формами (ZB и W) и при промежуточных концентрациях происходит структурный переход.

Основной характеристикой таких кристаллов является их степень анизотропии

$$\alpha = \frac{n_h}{n_h + n_c} \quad (1)$$

— вероятность того, что данный слой в плотнейшей кубической упаковке является гексагональным (n_c — число кубически упакованных, а n_h — число гексагональных слоев).

Область структурного перехода в кристаллах, характеризующегося возникновением политипов и дефектов упаковки, может быть установлена тремя методами: 1) методом рентгенофазного анализа [2]; 2) по измерению двойного лучепреломления Δn , величина которого пропорциональна степени анизотропии α [3]; 3) методом экситонной спектроскопии по расщеплению основных экситонных линий $A-B$ в кристаллах с дефектами упаковки, которое пропорционально величине анизотропного кристаллического поля [4,5].

Анизотропия кристаллов при структурных превращениях хорошо прослеживается при измерении величин двойного лучепреломления Δn , при этом $\alpha = \Delta n / \Delta n_0$, где Δn_0 — двулучепреломление кристаллов вюрцита. После завершения фазового перехода, когда стабилизируется решетка вюрцита, величина двулучепреломления изменяется незначительно, оставаясь близкой к Δn_0 вюрцитной модификации соответствующего предельного состава [3].

Использование методов экситонной спектроскопии для исследования структурной трансформации в зависимости от состава твердого раствора основано на том обстоятельстве, что изменение структуры кристалла всегда влечет за собой изменение его зонных характеристик, что и проявляется в его экситонных спектрах. Так, поляризованное расщепление основной экситонной линии в спектрах отражения для экситонного перехода $\Gamma_8-\Gamma_6$ в структуре ZB свидетельствует о появлении анизотропии в кристалле и изменении структуры кристалла от T_d^2 для ZB до C_{6v}^4 для кристаллов W. При этом величина этого расщепления непосредственно свидетельствует о значении параметра анизотропного поля $\Delta_{кр}$ и его зависимости от состава x [2,4,5].

Влияние возникающего при структурном переходе одномерного беспорядка, обусловленного дефектами упаковки, на энергетический спектр элементарных возбуждений заключается помимо появления характерного анизотропного кристаллического поля в возникновении локализованных состояний этих возбуждений. Локализация экситонов флуктуационными потенциальными ямами, обусловленными одномерным беспорядком, проявляется в спектрах экситонного отражения и люминесценции.

1. Экспериментальные результаты

При исследовании экситонных спектров отражения твердых растворов $Zn_{1-x}Mg_xS$ в интервале $0 < x < 0.12$ (где происходит структурный переход) было обнаружено сильное уширение дисперсионной кривой отражения, что свидетельствует о влиянии одномерного беспорядка на экситонные состояния. Особенно сильное уширение экситонных линий наблюдалось для кристаллов, для которых параметр анизотропии $\alpha \simeq 0.5$ (кристаллы с $x = 0.056$ и $x = 0.062$; точки на рис. 1). Здесь полуширина линий возрастает на порядок по сравнению с линиями в спектрах кристаллов ZnS со структурой вюрцита [3]. Рассматривая зависимость уширения экситонных состояний в системе твердых растворов $Zn_{1-x}Mg_xS$, следует выделить две области концентраций: область фазового перехода ($0 < x < 0.12$), где наибольшее влияние оказывает одномерный беспорядок, и область $0.12 < x < 0.3$,

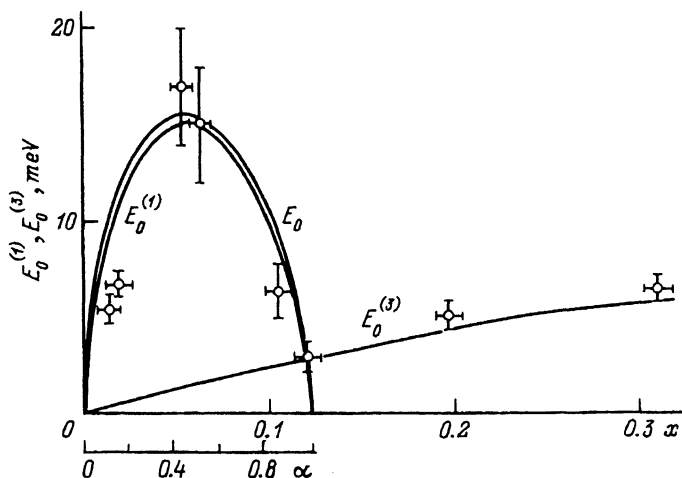


Рис. 1. Концентрационная зависимость уширения линии экситонного отражения $n = 1A$ в системе твердых растворов полупроводников $Zn_{1-x}Mg_xS$.

Точки — результаты эксперимента; $E_0^{(1)}$ — теоретическая зависимость уширения линии, обусловленного одномерным беспорядком (6), $E_0^{(3)}$ — трехмерным композиционным беспорядком (7), $E_0 = (E_0^{(1)2} - E_0^{(3)2})^{1/2}$. Параметр анизотропии α указан для области структурного перехода.

где кристаллы обладают решеткой вюрцита и где наиболее эффективным является композиционный беспорядок (рис. 1).

Исследование уширения экситонных состояний проводилось также на кристаллах ZnS , выращенных из расплава. В нелегированных кристаллах ZnS α не превышает 0.1. Добавки примесей Cu , Ni , Co , Mn , Al , Cl , Eu ($10^{-4} - 10^{-1}$ ат.%) приводят к увеличению α до 0.35, что определялось по двулучепреломлению. Нами были использованы как нелегированные образцы, так и кристаллы $ZnS:Cl$, для которых $\alpha = 0.28$. Зависимость полуширины линий экситонного отражения от α приведена точками на рис. 2.

Концентрационная зависимость полуширины линий экситонного отражения кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Se$ представлена точками на рис. 3. Из этого рисунка видно, что структурный переход $W-ZB$, сопровождаемый возникновением одномерного беспорядка, происходит в области концентраций $0.5 < x < 0.7$. Это же подтверждается величиной расщепления экситонных линий отражения $E_B - E_A$ (рис. 3). Уширение экситонных состояний имеет неоднородный характер и определяется различием энергий локализации экситона [6,7] флуктуационными потенциальными ямами в разных точках кристалла.

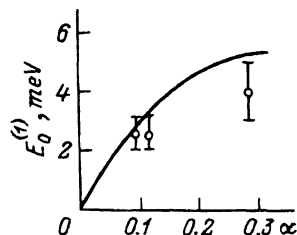


Рис. 2. Зависимость полуширины линии экситонного отражения от степени анизотропии для кристаллов ZnS с дефектами упаковки.

Точки — результат эксперимента, кривая — теоретическая зависимость (6).

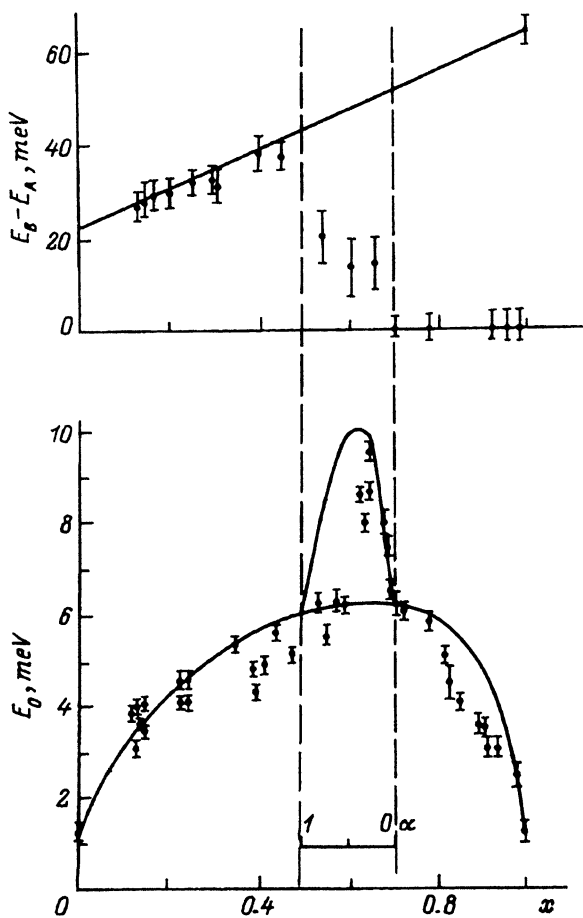


Рис. 3. Концентрационные зависимости расщепления экситонных линий отражения $E_B - E_A$ (вверху) и полуширины линии отражения $n = 1A$ твердых растворов полупроводников $Zn_x Cd_{1-x} Se$ (внизу). Точки — результат эксперимента, сплошные кривые — теоретические зависимости (8) в области $0 < x < 1$ и (9) в области структурного перехода $0.5 < x < 0.7$.

Рассмотрим вопрос об определении степени одномерного беспорядка (содержания дефектов упаковки) в кристаллах. Пусть в кристалле содержится p различных политипов и некоторое количество разупорядоченной фазы (DS), не относящейся к этим политипам. Тогда содержание различных структур в кристалле можно отразить в виде табл. 1.

Поскольку сумма всех структурных частей кристалла принимается за единицу, справедливо равенство

$$C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_p + C_{DS} = 1 \quad \text{или} \quad \sum_{j=1}^p C_j + C_{DS} = 1. \quad (2)$$

Доля гексагональных слоев α может быть определена таким образом:

$$\alpha = \left(\alpha_1^{(0)}(1 - \delta_1) + \alpha_1^{(D)} \delta_1 \right) + \left(\alpha_2^{(0)}(1 - \delta_2) + \alpha_2^{(D)} \delta_2 \right) C_2 + \dots + \left(\alpha_p^{(0)}(1 - \delta_p) + \alpha_p^{(D)} \delta_p \right) C_p + \alpha_{DS} C_{DS}. \quad (3)$$

Содержание различных структур в кристалле

Виды структуры		
Поли типы	1, 2, 3, ... P	DS
Доля слоев, приходящихся на структуру	$C_1, C_2, C_3, \dots C_p$	C_{DS}
Доля дефектов внутри данной структуры	$\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots \delta_p$	1
Доля упорядоченной фазы внутри данной структуры	$1 - \delta_1, 1 - \delta_2, 1 - \delta_3, \dots 1 - \delta_p$	0
Доля гексагональной фазы внутри упорядоченной части структуры	$\alpha_1^{(0)}, \alpha_2^{(0)}, \alpha_3^{(0)}, \dots \alpha_p^{(0)}$	0
Доля гексагональных слоев внутри дефектной фазы	$\alpha_1^{(D)}, \alpha_2^{(D)}, \alpha_3^{(D)}, \dots \alpha_p^{(D)}$	α_{DS}

При этом доля разупорядоченной фазы $\alpha_{DS}^{(D)}$ в кристалле составляет

$$\alpha_{DS}^{(D)} = \sum_{j=1}^p C_j \delta_j \alpha_j^{(D)} + C_{DS} \alpha_{DS}. \quad (4)$$

Здесь учтены все неупорядоченные гексагональные слои в кристалле.

При исследовании влияния одномерного беспорядка на ширину линии экситонного поглощения (отражения) следует, естественно, учитывать величину $\alpha_{DS}^{(D)}$. Эта величина, экспериментальное определение которой, например, методами рентгеноструктурного анализа весьма сложно, может быть рассчитана теоретически. Существуют два подхода к расчету величины $\alpha_{DS}^{(D)}$, предложенных в [8-10]. Первый подход основан на модели независимого распределения слоев в кристаллах, имеющих тенденцию к полиморфизму и политипии. Она позволяет теоретически оценить содержание тех или иных политипов, а также определить зависимость $\alpha_{DS}(\alpha)$ на основе анализа распределения слоев в процессе роста

$$\alpha_{DS} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{(1-\alpha)^{l-1} (1-\alpha(1-\alpha)^{l-1})}{1+\alpha(1-\alpha)^{l-1}}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{l(1-\alpha)^{l-1} (1-\alpha(1-\alpha)^{l-1})}{1+\alpha(1-\alpha)^{l-1}}}. \quad (5)$$

График этой зависимости приведен на рис. 4.

Второй подход является следующим приближением и учитывает взаимодействие между слоями в процессе роста. В работе [10] проведено сопоставление полученных результатов с экспериментом и показано, что в ряде случаев действительно имеет место корреляция в чередовании слоев в процессе роста, например, для кристаллов $Zn_{1-x}Cd_xS$ и $ZnS_{1-x}Se_x$.

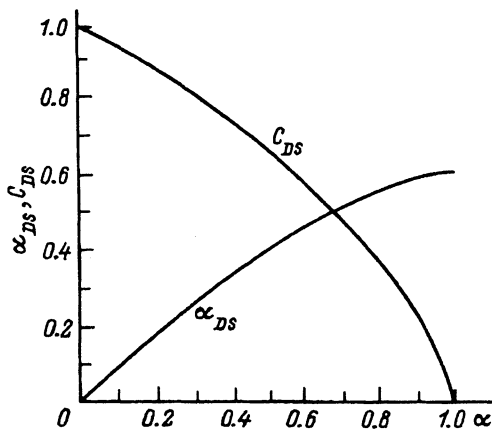


Рис. 4. Зависимость доли дефектных слоев C_{DS} в структуре и гексагональных слоев внутри дефектной фазы α_{DS} от общей доли гексагональноупакованных слоев α [9].

Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, в исследуемых кристаллах наблюдаются отчетливые рефлексы, соответствующие отдельным политипам, например структурам $9R$ и $6H$, однако содержание политипов невелико и определить степень их дефектности не представляется возможным. Иначе говоря, в формуле (4) можно ограничиться только вторым слагаемым и $\alpha_{DS}^{(D)} = C_{DS}\alpha_{DS}$. В этом случае можно воспользоваться результатами расчета по формуле (5), полагая, что α составляет общую долю гексагональноупакованных слоев в кристалле.

Формула (12) работы [6], которая позволяет рассчитывать полуширину линии экситонного поглощения, была получена в предположении, что все гексагональные слои в кристалле располагаются случайным образом. В рассматриваемом случае она преобразуется к виду

$$E_0^{(1)} = 1.42 \frac{\left(\frac{dE_A}{d\alpha}\right)^{4/3} M^{1/3} [C_{DS}\alpha_{DS}(1 - \alpha_{DS})]^{2/3}}{\hbar^2/3 S^{2/3}} \quad (6)$$

Здесь $dE_A/d\alpha$ — «скорость» изменения положения экситона A с содержанием гексагональных слоев, M — трансляционная масса экситона, S — концентрация слоев плотнейшей упаковки вдоль оптической оси, $S = 1/d$ (d — расстояние между слоями). Величина α_{DS} определяется по формуле (5), а C_{DS} может быть определена из графика рис. 4 [9], представляющего собой типичное распределение структуры по различным модификациям.

При анализе зависимости полуширины линии экситонного отражения от содержания дефектов упаковки в формуле (6) использовались следующие значения: для определения dE_A/dx в соответствии с [3] было получено $dE_A/dx = 0.5 + 0.92x$, M принималась такой же, как в ZnS : $M = 0.8m_0$, $S = 1/d = 3.2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ [3]. Результаты расчета приведены на рис. 1 (сплошные линии) и в табл. 2. Величина E_0 вычислена по формуле $E_0 = \sqrt{E_0^{(1)2} + E_0^{(3)2}}$, где $E_0^{(3)}$ — уширение линии экситонного поглощения, обусловленного трехмерным композиционным беспорядком.

Расчет величин уширения линии экситонного отражения для системы твердых растворов $Zn_{1-x}Mg_xS$ в одномерном $E_0^{(1)}$ и трехмерном $E_0^{(3)}$ случайных потенциалах (мэВ)

x	α	C_{DS}	α_{DS}	$E_0^{(1)}$	$E_0^{(3)}$	E_0
0	0	1.0	0	0	0	0
0.012	0.1	0.95	0.09	8.24	0.3	8.24
0.024	0.2	0.88	0.18	11.95	0.7	11.97
0.036	0.3	0.80	0.26	13.56	1.0	13.59
0.048	0.4	0.77	0.33	14.78	1.4	14.84
0.060	0.5	0.68	0.39	14.36	1.7	14.46
0.072	0.6	0.60	0.45	13.92	2.0	14.06
0.084	0.7	0.43	0.50	12.07	2.4	12.31
0.096	0.8	0.38	0.55	11.19	2.8	11.53
0.108	0.9	0.21	0.58	6.97	3.0	7.59
0.120	1.0	0	0.60	0	3.2	3.2

ком [11].

$$E_0^{(3)} = 0.47 \frac{(dE_c/dx)\sqrt{x(1-x)}}{\sqrt{N a_B^3}}, \quad (6a)$$

где N — число атомов в единице объема, dE_c/dx — скорость сдвига края зоны проводимости с концентрацией, a_B — боровский радиус экситона.

Следует отметить, что система $Zn_{1-x}Mg_xS$ оказалась удобным модельным объектом для исследования влияния одномерного беспорядка на уширение линий экситонного отражения в твердых растворах полупроводников A_2B_6 в связи с тем, что структурный фазовый переход происходит в ней в области малых концентраций ($0 < x < 0.12$), где слабо сказывается трехмерный композиционный беспорядок [7].

Аналогичным образом нами проведены расчеты полуширины линии экситонного поглощения для кристаллов ZnS с дефектами упаковки в интервале $0 < \alpha < 0.3$. Предполагалось, что в этом интервале

Таблица 3

Расчет величин уширения $E_0^{(1)}$ (мэВ) линии экситонного отражения для бинарных соединений ZnS с дефектами упаковки

α	C_{DS}	α_{DS}	$E_0^{(1)}$
0	1.0	0	0
0.1	0.95	0.09	3.17
0.2	0.88	0.18	4.58
0.3	0.80	0.25	4.93
0.4	0.77	0.33	5.28

$dE_A/d\alpha = 0.037 \text{ эВ}$, т.е. E_A изменяется с α линейно [6]. Результаты расчета приведены на рис. 2 (сплошная линия) и в табл. 3.

Корректный учет содержания дефектов упаковки в системах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ и ZnS , впервые проведенный в данной работе, позволил получить хорошее соответствие между экспериментальными результатами и теоретическими зависимостями, построенными в рамках модели одномерного беспорядка.

Структурный переход в системе $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ происходит в области концентраций $0.5 < X < 0.7$. Как известно [11], максимальное уширение линии экситонного отражения, обусловленное трехмерным концентрационным беспорядком, наблюдается в области эквимольных концентраций. Нами была решена задача об определении уширения линии экситонного поглощения при совместном влиянии композиционного и структурного беспорядков. Уширение, обусловленное композиционным беспорядком, рассматривалось нами, согласно теории Эфроса [11], в модели донорного атома и определялось по формуле (6).

Уширение, обусловленное структурным беспорядком, определяется по аналогии формулой [6]

$$E_0^{(1)} = 0.93 \frac{(dE_c/d\alpha) \sqrt{C_{DS} \alpha_{DS} (1 - \alpha_{DS})}}{\sqrt{S a_B}}. \quad (7)$$

Здесь S — концентрация плотноупакованных слоев вдоль оптической оси.

Полуширина линии поглощения в области структурного перехода твердых растворов полупроводников $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ ($0.5 < x < 0.7$), обусловленная структурным и композиционным беспорядками, опреде-

Таблица 4

Расчет уширения линии экситонного отражения для системы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ в одномерном $E_0^{(1)}$ и трехмерном $E_0^{(3)}$ случайных потенциалах (мэВ)

x	α	α_{DS}	$E_0^{(1)}$	$E_0^{(3)}$	E_0
0	1.0	-	0	0	0
0.1	1.0	-	0	2.00	2.00
0.2	1.0	-	0	2.94	2.94
0.3	1.0	-	0	3.69	3.69
0.4	1.0	-	0	4.33	4.33
0.5	1.0	0.6	0	4.69	4.69
0.54	0.8	0.55	4.61	5.10	6.58
0.58	0.6	0.45	5.98	5.16	7.72
0.62	0.4	0.33	7.22	5.16	8.82
0.66	0.2	0.18	7.02	5.11	8.76
0.7	0	0	0	5.07	5.07
0.8	0	-	0	4.76	4.76
0.9	0	-	0	3.80	3.80
1.0	0	-	0	0	0

лялась по формуле

$$E_0 = \sqrt{E_0^{(1)2} + E_0^{(3)2}}. \quad (8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 4 и на рис. 3 в виде теоретической кривой.

Приведенные на рис. 1-3 теоретические кривые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными результатами, что позволяет сделать следующие выводы:

1. Структурный переход сфалерит-вюрцит в соединениях A_2B_6 происходит с образованием промежуточных структур, содержащих помимо кубически- и гексагональноупакованных областей полимеры и дефекты упаковки.

2. Дефекты упаковки, обуславливающие одномерный беспорядок, оказывают существенное влияние на ширину линий экситонного поглощения.

3. Результаты расчетов подтверждают справедливость предложенной в работе [9] модели, согласно которой в области дефектов упаковки кубически- и гексагональноупакованные слои чередуются случайным образом без взаимной корреляции.

4. Предлагаемый теоретический анализ получаемых результатов позволяет учитывать совместный вклад в ширину линии экситонного поглощения одномерного структурного и трехмерного композиционно- беспорядков и получать информацию о том, какая часть плотноупакованных слоев чередуется в кристалле хаотически.

Авторы благодарят И.П.Ипатову и С.А.Пермогорова за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Верма А., Кришна Л. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 273 с.
- [2] Арешкин А.Г., Пекарь Г.С., Полиский Г.Н., Попова Т.Б., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л. // Тез. докл. Всес. конф. по физике полупроводников. Минск, 1985. Ч. 1. С. 95-96.
- [3] Арешкин А.Г., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л. // Препринт ЛФТИ. 1988. № 1208. 35 с.
- [4] Birman J.L. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 6. P. 1493-1505.
- [5] Вир Г.Л., Пикус Г.Е., Суслина Л.Г., Федоров Д.Л. // ФТТ. 1972. Т. 14. N 3. С. 858-865.
- [6] Маслов А.Ю., Суслина Л.Г. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3394-3400.
- [7] Маслов А.Ю., Суслина Л.Г., Арешкин А.Г., Мелехин В.Г., Федоров Д.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 8. С. 372-375.
- [8] Kozielski M.J. // Bull De L'Academie Polonaise Des sciences Ser des Sciences math., astr. et Phys. 1976. V. 24. N 5. P. 367-372.
- [9] Kozielski M.J., Tomaszewicz A. // Bull De L'Academie Polonaise des Sciences Ser des Sciences math., astr. et Phys. 1977. V. 25. N 3. P. 313-320.
- [10] Kozielski M.J., Tomaszewicz A. // Bull De L'Academie Polonaise des Sciences Ser des Sciences math., astr. et Phys. 1977. V. 25. N 3. P. 321-328.
- [11] Аблязов Н.Н., Райх М.Э., Эфрос А.Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 353-358.

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

Поступило в Редакцию
29 июня 1993 г.