

Исходя из симметричных соотношений [8, 9] в фазах С1 и С2  $\delta_s(\Delta n_i)$  ( $i=1, 2, 3$ ) выражаются соответственно как

$$\delta_s(\Delta n_i) \sim u_{bc}^2 \sim \rho_{\delta}^4, \quad (3)$$

$$\delta_s(\Delta n_i) \sim u_{ab}^2 \sim a_{\delta}^4. \quad (4)$$

Поскольку фазовые переходы при  $T_c$  и  $T_i$  являются несобственными сегнетоэластическими, спонтанные деформации служат макроскопическими вторичными параметрами порядка и, следуя [9], с учетом симметрии переходов должны быть пропорциональны углу спонтанного поворота оптической индикатрисы. В данном случае измерения  $\delta_s(\Delta n)$  следует проводить вдоль оси моноклинности, которой служит в фазе С1 ось  $a$ , а в фазе С2 — ось  $c$ .

На рис. 2 показаны температурные зависимости  $u_{bc} \sim \sqrt{\delta_s(\Delta n_c)}$ ,  $\rho_{\delta}^4 \sim \sqrt{\delta_s(\Delta n_a)}$ , нормализованные для 280 К (рис. 2, а) и  $u_{ab} \sim \sqrt{\delta_s(\Delta n_c)}$ ,  $a_{\delta} \sim \sqrt[3]{\delta_s(\Delta n_a)}$ , нормализованные для 257 К (рис. 2, б). Там же приведены зависимости  $\varphi_{sn} = f(T)$  для фазы С1 и  $\varphi_{sc} = f(T)$  для фазы С2. Характер поведения  $\varphi_{sn}$  и  $u_{bc}$  в фазе С1 одинаков. Это говорит о том, что спонтанный поворот индикатрисы обусловлен параметром порядка через спонтанный упругооптический эффект. Различный характер зависимостей  $\varphi_{sc}$  и  $u_{ab}$  для фазы С2 говорит о значительном прямом вкладе параметра порядка в  $\varphi_{sc}$ .

Таким образом, проведенные исследования позволили установить характер поведения параметров порядка в несоизмерной и соизмерных сегнетоэластических фазах кристалла ТМА—Мп.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Yamada Y., Hamaya N. J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, N 10, p. 3466—3474.
- [2] Mashiyama H., Tanisaki S. J. Phys. Soc. Japan, 1981, vol. 50, N 5, p. 1413—1414.
- [3] Regis M., Ribet I. I., Jamet I. P. J. Phys. Lett., 1982, vol. 43, N 10, p. L333—L338.
- [4] Mashiyama H. J. Phys. Soc. Japan, 1980, vol. 49, N 6, p. 2270—2277.
- [5] Санников Д. Г., Левалюк А. П. ФТТ, 1978, т. 20, № 4, с. 1005—1012.
- [6] Коňак С. Phys. St. Sol. (a), 1979, vol. 54, N 7, p. 99—102.
- [7] Ishibashi Y. In: Incommensurate phases in dielectrics Materials / Ed. by R. Blinc, A. P. Levanyuk. Amsterdam: North-Holland, 1986, p. 51—69.
- [8] Иванов Н. Р. Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, № 3, с. 450—464.
- [9] Cotez-Cuevas A., Tello M. J., Fernandez J., Lopez-Echarri A., Herreros J., Cousi M. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1983, vol. 16, N 4, p. 473—485.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко  
Львов

Поступило в Редакцию  
5 мая 1987 г.  
В окончательной редакции  
17 июля 1987 г.

УДК 535.343.2; 535.37

Физика твердого тела, том 30, в. 1, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 1, 1988

## ПРОЯВЛЕНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ CdS

Р. В. Григорьев, И. Коттхаус,<sup>1</sup> И. П. Калмыкова,  
Б. В. Новиков, К. Сикорский<sup>1</sup>

Процессы локализации экситонов и свободных носителей в приповерхностной области вызывают в последнее время большой интерес исследователей [1, 2]. В частности, достаточно подробно исследованы процессы ло-

<sup>1</sup> Институт прикладной физики, Гамбургский университет, ФРГ.

кализации экситонов в приповерхностной области в кристаллах группы  $A_2B_6$  [1, 3, 4]. Как правило, локализация экситонов приводит к относительно небольшим изменениям в оптических спектрах: появление дополнительных узких максимумов в спектрах люминесценции, возникновение «многопиковой» структуры в спектрах отражения и др. В то же время локализация на флуктуациях состава в объеме смешанных кристаллов  $A_2B_6$  приводит к существенной перестройке всего спектра люминесценции [5].

Мы попытались создать в кристаллах CdS условия, благоприятные для локализации экситонов в приповерхностной области. С этой целью на поверхность пластинчатых монокристаллов CdS наносился методом химического осаждения в плазме при 80 °C тонкий слой  $SiO_2$  [6]. Толщина слоя составляла  $3200 \pm 200 \text{ \AA}$ . Помимо этого, поверхность других кристал-

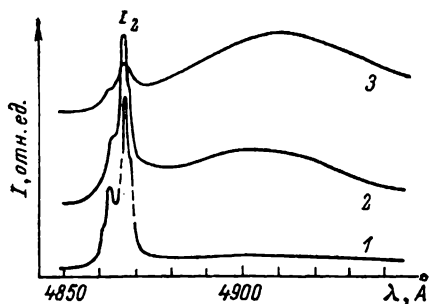


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла CdS.

1 — необработанная поверхность кристалла;  
2 — поверхность, покрытая слоем  $SiO_2$ , ( $E \perp C$ );  
3 — то же ( $E \parallel C$ ).

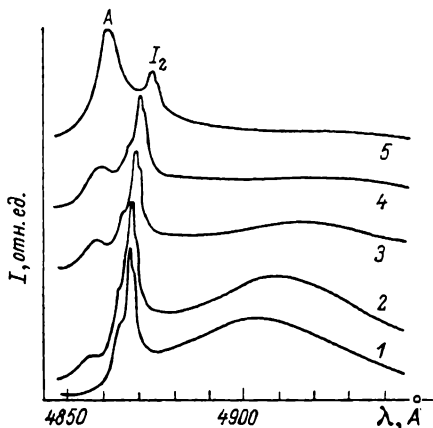


Рис. 2. Изменение спектра люминесценции кристалла CdS, покрытого  $SiO_2$ , с температурой в поляризации  $E \perp C$ .  
Т, К: 1 — 4,2, 2 — 20, 3 — 24, 4 — 33, 5 — 50.

лов CdS подвергалась травлению в водных растворах соляной и азотной кислот с последующим замораживанием остатка электролита на их поверхности до 4.2 К.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследовались при 4.2 К. Возбуждение осуществлялось линиями ртутной лампы высокого давления.

Спектр ФЛ от покрытой  $SiO_2$  поверхности представлен на рис. 1. Его отличительной особенностью является появление нового интенсивного максимума в районе  $4910 \text{ \AA}$  ( $LS_1$ ). Максимум слабо поляризован, его полуширина составляет  $60\text{--}80 \text{ \AA}$ . Интенсивность линии  $I_2$  на этой поверхности, как правило, сильно увеличивается. С повышением температуры до 40 К новый максимум исчезает. По мере его ослабления в спектре возникает и усиливается излучение свободных экситонов (рис. 2).

Похожий максимум возникает также и на поверхности CdS после травления кристаллов в  $HCl$  и  $HNO_3$  (рис. 3). Максимум особенно интенсивен, если на поверхности кристалла остается травитель, который в дальнейшем замораживается. Если травитель смывался, то интенсивность максимума сильно уменьшалась, и часто он исчезал в спектре. Положение максимума ( $LS_1$ ) в различных образцах менялось от  $4920$  до  $5100 \text{ \AA}$ . Его положение и интенсивность также несколько менялись как от длительности обработки, так и от типа использовавшегося травителя. На длинноволновом спаде иногда можно было наблюдать дополнительные максимумы. Одновременно с появлением полосы  $LS_1$  в спектре ФЛ происходит падение интенсивности линий  $I_1$  и свободного экситона (рис. 3), а также изменение формы линии  $I_2$ , которая становится асимметричной с крылом

в сторону низких энергий. Иногда из этого длинноволнового крыла формируется максимум излучения  $4880 \text{ \AA}$  ( $LS_2$ ).

Мы предполагаем, что появление нового максимума  $LS_1$  связано с процессами локализации экситонов в приповерхностной области. В пользу этого предположения свидетельствуют условия его возникновения, спектральное положение, полуширина, сильная температурная зависимость, антикорреляция с излучением свободных и связанных экситонов, поляризация.<sup>2</sup> Одной из причин локализации может быть флуктуация потенциала, вызванного неоднородным электрическим полем на границе раздела кристалла со слоем  $\text{SiO}_2$  и электролитом. Электрическое поле возникает из-за наличия полярных групп в слое  $\text{SiO}_2$  [6] и присутствия электролита на поверхности травленных кристаллов. Его неоднородность усиливается за счет диффузии серы в слой  $\text{SiO}_2$  и возникновения серных вакансий в приповерхностной области. На флуктуационный характер локализации указывает большая полуширина и непостоянное спектральное положение нового максимума.

Возникновение полосы  $4880 \text{ \AA}$  ( $LS_2$ ) мы относим за счет локализации экситонов либо на флуктуациях электрического поля, созданного серными вакансиями, либо локализации экситонов на скоплениях серных вакансий

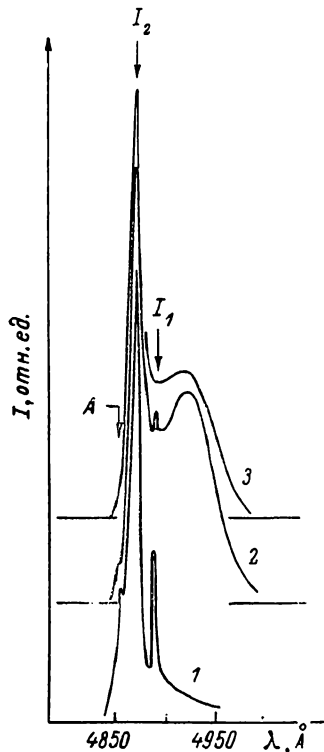


Рис. 3. Спектр люминесценции кристалла  $\text{CdS}$ .

1 — необработанная поверхность кристалла; 2 — поверхность, подвергнутая непродолжительному травлению  $\text{HNO}_3$ ; 3 — поверхность, подвергнутая продолжительному травлению  $\text{HNO}_3$ .

в приповерхностной области. Полоса  $4880 \text{ \AA}$  наблюдалась в [7] в приповерхностной области кристаллов после лазерного облучения. Как известно, при таком воздействии резко увеличивается концентрация серных вакансий. Авторы [7] связали новую полосу с излучательной рекомбинацией электронов, распределенных между локализованными состояниями «хвостов» зоны проводимости, с дырками, находящимися вблизи потолка валентной зоны.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Киселев В. А., Новиков Б. В., Чердынченко А. Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987, с. 160.
- [2] Kotthaus J. P. Spectroscopy of Quasi-Two-Dimensional Space Charge. Layers. J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 49, Suppl A, p. 937—945.
- [3] Корбутяк Д. В., Курик М. В., Литовченко В. Г., Тараненко Е. Ф. Поверхность, 1982, т. 6, с. 51—58.
- [4] Травникова В. В. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, № 9, с. 357—360.
- [5] Permogorov S., Reznitsky A., Verbin S., Müller G. O., Plögel P., Nikiforova M. Phys. St. Sol. (b), 1982, vol. 113, N 2, p. 589—600.
- [6] Maekens U., Merkt U. Thin. Sol. Films., 1982, vol. 97, N 1, p. 53—61.
- [7] Давидова Н. А., Шаблий И. Ю. ДАН УССР, Сер. А, 1982, т. 4, с. 52—54.

Ленинградский  
государственный университет им. А. А. Жданова  
НИИФ  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
17 июля 1987 г.

<sup>2</sup> В настоящее время нельзя полностью исключить предположение, что новый максимум  $LS_1$  связан с процессами локализации свободных носителей. В частности, возможен случай, когда экситон образуется около локализованной дырки.