

ЭКСИТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
 ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $CdS_{1-x}Se_x$

С. Ю. Вербин, С. А. Пермогоров, А. Н. Резницкий, Св. А. Пендюр,
 О. Н. Таленский

В поляризованном свете при $T=2$ К проведены измерения спектров поглощения в области основного края твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$ в диапазоне составов $0.02 \leq x \leq 0.6$. Установлено, что край поглощения формируется длинноволновым крылом **нижайшего** экситонного максимума, при этом коэффициент поглощения экспоненциально убывает в глубину запрещенной зоны. Полученные результаты качественно согласуются с предположением о локализации экситонов на флуктуациях состава твердого раствора. В то же время наблюдаемая спектральная зависимость коэффициента поглощения отличается от предсказываемой существующей теоретической моделью.

Излучательная рекомбинация в полупроводниковых твердых растворах $CdS_{1-x}Se_x$ при гелшевых температурах определяется состояниями экситонов, локализованных на флуктуациях состава [1, 2]. В спектрах люминесценции при этом наблюдаются относительно широкие и интенсивные полосы излучения, соответствующие рекомбинации экситонов с различными энергиями локализации. Неоднородный характер уширения этих полос проявляется в сильной зависимости параметров излучения (время затухания, степень поляризации при возбуждении линейно-поляризованным светом [3-6]) от спектрального положения. Экспериментальные результаты могут быть поняты на основании модели, предполагающей, что локализованные состояния образуют плавный хвост экситонной зоны, плотность состояний в котором монотонно убывает в глубину запрещенной зоны. В такой системе удалось экспериментально обнаружить проявление эффективного порога подвижности, разделяющего делокализованные состояния и состояния, локализованные в течение основной части времени жизни [7].

Прямое экспериментальное исследование распределения плотности состояний в области края экситонной зоны по спектру поглощения имеет принципиальное значение для уточнения модели локализации экситонов.

Согласно теоретическим расчетам, в модели, предполагающей локализацию экситонов крупномасштабными флуктуациями состава [8], коэффициент поглощения $K(E)$ в области длинноволнового крыла экситонной линии, а также плотность локализованных состояний $\rho(E)$ должны убывать в глубину запрещенной зоны по закону

$$K(E) \sim \rho(E) \sim \exp - (|E|/E_0)^{1/2},$$

$$E_0 = \frac{1}{178} \frac{\alpha^4 M^3}{\hbar^3 N^2} x^2 (1-x)^2,$$

где E — энергия локализации экситона, отсчитываемая от дна экситонной зоны виртуального кристалла; $\alpha = dE_g/dx$; E_g — ширина запрещенной зоны; x — доля атомов замещения; N — концентрация узлов решетки, в которых могут располагаться атомы замещения; M — масса экситона. Полуширина экситонной линии поглощения составит при этом $\simeq 14 E_0$. Экспериментально было показано [9], что результаты расчета [8] удовлет-

ворительно описывают концентрационную зависимость ширины линии экситонного отражения кристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$ в области составов $x < 0.15$. Однако для длинноволнового крыла линии, где результаты теории являются наиболее точными, сопоставления с экспериментом не проводилось.

Другая теоретическая модель, рассматривающая локализацию экситонов в растворах замещения на изоэлектронных кластерах, содержащих малое число атомов [10, 11], предсказывает возможность появления квазидискретной структуры плотности локализованных состояний в области края собственного поглощения разбавленных твердых растворов. При увеличении концентрации раствора эта структура должна размываться и сливаться с краем экситонной зоны, также образуя монотонно убывающий хвост плотности состояний. Аналитический вид убывания плотности состояний или спектральная форма коэффициента поглощения в этом случае представлены не были. Существование тонкой структуры в спектре плотности состояний локализованных экситонов отчетливо наблюдалось для твердых растворов $ZnSe_{1-x}Te_x$ ($x \leq 0.02$) [12].

Количественное исследование спектров поглощения твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$ при температурах выше 77 К проведено ранее в работе [13], где было установлено, что форма длинноволнового крыла экситонной линии может быть описана правилом Урбаха. Учитывая существенный прогресс в понимании процессов локализации экситонов в твердых растворах, а также появление теоретических расчетов формы спектров экситонного поглощения, мы решили провести тщательное измерение формы длинноволнового края собственного поглощения твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$ в широком интервале составов при температуре жидкого гелия, когда вклад экситон-фононного взаимодействия в уширение спектров является минимальным.

Пластинчатые кристаллы $A^{IV}B^VI$ выращивались методом пересублимации в потоке аргона. Для роста кристаллов применялась трехзонная спиральная печь. Температура источника 950–1100 °С, температура подложки 600–800 °С.

Исследование спектров пропускания монокристаллов проводилось в поляризованном свете для области составов $0.02 \leq x \leq 0.6$ на образцах толщиной $0.3 \leq d \leq 300$ мкм, что позволяло уверенно измерять коэффициенты поглощения в интервале $10^2 - 10^5$ см⁻¹ в условиях $Kd \geq 1$. Толщина пластинок измерялась с помощью микроскопа, коэффициент поглощения вычислялся с учетом поправки на отражение света в образце. Истинный состав исследуемых образцов определялся по положению минимума экситонной линии отражения с использованием приведенного в [14] значения параметра кривизны для зависимости $E_g(x)$.¹

Типичный пример полученных результатов представлен на рис. 1 для состава $x \simeq 0.2$. Кривой 1 (а, б, в) показан в полулогарифмическом масштабе спектр поглощения $lg K(E)$ в поляризации $E \parallel C$, вычисленный по спектрам пропускания трех пластинок с толщинами 1.6, 10 и 60 мкм соответственно, с учетом поправки на отражение. В спектре поглощения наиболее тонкой пластинки (1а) отчетливо проявляется максимум, который может быть сопоставлен экситонному переходу $n=1$ В твердого раствора. Длинноволновый спад поглощения, прослеживаемый в трех образцах на 3 порядка величины, является линейным в используемом масштабе, т. е. может быть представлен экспоненциальным законом $\exp(-|E|/S)$. Неопределенность наклона прямых 1 (а, б, в) на рис. 1 обусловлена неоднозначностью введения поправки на отражение.

¹ Наши результаты по исследованию концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ в этом твердом растворе, которые будут опубликованы в отдельном сообщении, отличаются от зависимости, предложенной в [14]. Однако для данной работы это отличие несущественно, поскольку относительная величина расхождений в определении абсолютного состава образцов $\Delta x/x$, возникших при использовании зависимости $E_g(x)$, полученной нами или приведенной в работе [14], не превышает 20 % во всем диапазоне составов.

Поскольку пластинки разной толщины несколько отличались по фактическому составу (в пределах 2—3 %), мы сдвинули их спектры по шкале энергий так, чтобы положение минимума в спектре отражения этих образцов совпадало. Однако, как это видно из рис. 1, и после введения такой поправки сохраняется систематическое смещение спектров в коротковолновую сторону с увеличением толщины образца. В то же время наклон длинноволнового спада коэффициента поглощения в пределах погрешности одинаков для всех трех пластинок. Причиной отмеченного систематического смещения может быть отличие состава исследованных образцов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ на поверхности и в объеме. Такое отличие может быть связано как со спецификой послойного роста пластинчатых кристаллов $\text{A}^{11}\text{B}^{\text{VI}}$, обсуждавшейся в [15], так и с обеднением приповерхностной области пластинок более летучей компонентой твердого раствора (в случае $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ — серой), возникающим в процессе роста. В работе [16] авторы обращали внимание на возможность такого обеднения пластинок $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ в области

составов, близких к CdSe . Мы провели прямое исследование распределения концентрации компонент твердого раствора по толщине одного из образцов методом последовательного химического травливания. Ока-

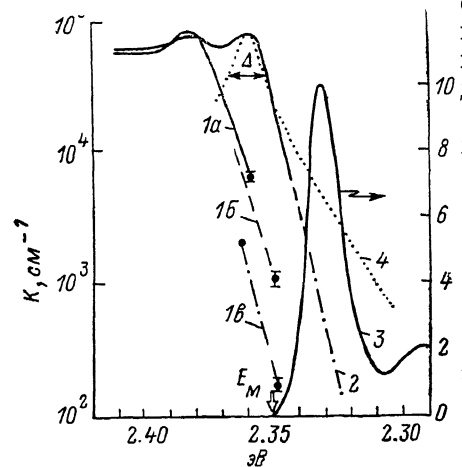


Рис. 1. Оптические спектры образца $\text{CdS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ при $T=2$ К.

1, 2 — спектры поглощения в поляризации $E \parallel C$ и $E \perp C$ соответственно; 3 — спектр люминесценции при возбуждении выше порога подвижности E_M ; 4 — теоретическая кривая $K(E)$, построенная по данным работы [8] так, чтобы ее полуширина Δ (13 мэВ) совпадала с экспериментальным значением для линии поглощения $n=1A$ образца $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$.

залось, что в приповерхностной области, размер которой в направлении по нормали к поверхности имеет порядок 0.5 мкм, концентрация серы примерно на 1 % меньше, чем в остальном объеме образца, при среднем по образцу содержании серы ≈ 0.9 .

В дальнейшем мы рассматривали показанное на рис. 1 смещение спектров поглощения образцов разной толщины как систематическую ошибку в определении состава и компенсировали ее дополнительным сдвигом спектров по оси энергий. Кривой 2 на рис. 1 показан спектр поглощения того же образца в поляризации $E \perp C$ после введения такой поправки. Величина S в этом случае составляет 4.1 ± 0.2 мэВ.

Спектры поглощения образцов других составов имеют аналогичный вид, отличаясь абсолютным положением линий $n=1A$ и $n=1B$, их шириной, степенью выделения линий над фоном собственного поглощения и крутизной экспоненциального спада длинноволнового крыла экситонной линии.

Существование экситонных максимумов в спектрах поглощения свидетельствует о сохранении волнового вектора при оптических переходах по крайней мере в области дelokализованных состояний, что отражает относительно слабую неупорядоченность твердых растворов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. В то же время неупорядоченность приводит к существенному уширению экситонных максимумов, величина которого зависит от состава твердого раствора. При этом полуширина экситонных максимумов, оцененная из спектров поглощения, хорошо согласуется с шириной экситонных линий в спектрах отражения $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, а максимальные значения коэффициента поглощения имеют типичную для соединений $\text{A}^{11}\text{B}^{\text{VI}}$ величину ($\approx 10^5 \text{ см}^{-1}$). На рис. 2 полуширина линий поглощения $n=1A$, измеренная как удвоен-

ная энергия между положением максимума и точки на длинноволновом спаде, в которой коэффициент поглощения равен половине от максимального значения, сопоставлена с шириной линий отражения, измеренной как расстояние между минимумом и максимумом дисперсионной кривой в поляризации $E \perp C$.

Сплошной линией 3 на рис. 1 представлен спектр люминесценции образца с составом $x \approx 0.2$ (в линейном масштабе интенсивности). Коротковолновая граница этого спектра, как показано в [7], соответствует положению эффективного порога подвижности в системе экситонов (стрелка E_M). Из рис. 1 видно, что основная часть длинноволнового крыла спектра поглощения соответствует переходам в локализованные состояния, расположенные ниже порога подвижности. При этом в области порога подвижности коэффициент поглощения меняется плавно и не имеет особенностей. Кроме того, в спектре поглощения не наблюдается какой-либо структуры в области максимума линии люминесценции локализованных экситонов. Отсюда можно сделать вывод, что плотность локализованных

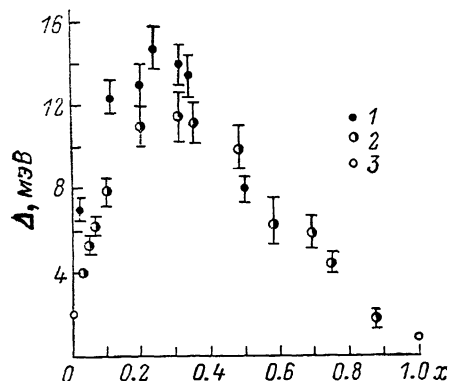


Рис. 2. Полуширина Δ линии поглощения (1) и отражения (2) состояния $n=1A$. Значения продольно-поперечного расщепления в соединениях CdS и CdSe (3).

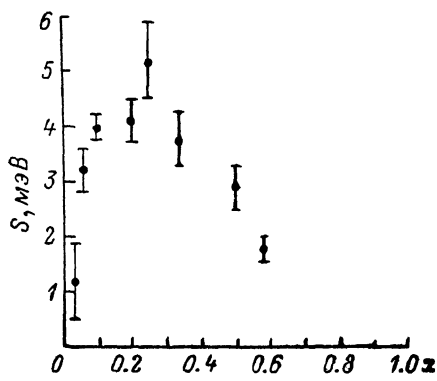


Рис. 3. Концентрационная зависимость обратной крутизны наклона $S(x)$ длинноволнового спада линии экситонного поглощения $n=1A$.

экситонных состояний плавно убывает в глубину запрещенной зоны. Закон убывания коэффициента поглощения является экспоненциальным, и его отличие от зависимости $\exp - (|E|/E_0)^{1/2}$, предсказываемой теорией крупномасштабных флуктуаций [8] (кривая 4 на рис. 1), существенно превосходит погрешность эксперимента. Отметим, что это отличие наблюдается именно в той области энергий, где наиболее хорошо выполняются приближения, положенные в основу теоретической модели [8].

Крутизна спада длинноволнового крыла экситонных максимумов поглощения $n=1A$ (в поляризации $E \perp C$) и $n=1B$ (в поляризации $E \parallel C$) закономерно меняется при изменении состава твердого раствора. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость параметра S , описывающего обратный наклон спектра поглощения линии $n=1A$ в логарифмическом масштабе. Наибольшие значения S (наименьший наклон) наблюдаются для составов, содержащих примерно 20 % селена, т. е. концентрационная зависимость уширения края собственного поглощения является явно асимметричной. Аналогичная асимметрия наблюдается и в концентрационной зависимости полуширины экситонных линий (рис. 2). Следует также отметить, что для всех составов крыло линии $n=1B$ имеет более пологий спад, чем крыло линии $n=1A$.

Сформулируем основные результаты работы. В спектрах поглощения полупроводниковых твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$ локализованные состояния экситонов проявляются в виде длинноволнового крыла основного максимума экситонного поглощения. В исследованном интервале составов коэффициент поглощения в области локализованных состояний убывает

вает монотонно, т. е. какая-либо структура плотности состояний отсутствует. Это означает, что локализация экситонов в этом интервале составов осуществляется на флуктуациях состава твердого раствора, а не на состояниях кластерного типа. В то же время коэффициент поглощения экспоненциально убывает в глубину запрещенной зоны, что существенно отличается от зависимости, предсказываемой теорией [8]. Таким образом, для описания спектров экситонного поглощения твердого раствора $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ в области состояний, локализованных флуктуациями состава, существующие теоретические модели требуют дальнейшего развития.

В заключение авторам приятно поблагодарить А. А. Ключихина за плодотворные обсуждения результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Permogorov S., Reznitsky A., Verbin S. et al. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 113. N 2. P. 589—600.
- [2] Cohen E., Sturge M. D. // Phys. Rev. B. 1983. V. 25. N 6. P. 3824—3840.
- [3] Kash J. A., Ron A., Cohen E. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 10. P. 6147—6150
- [4] Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Вербин С. Ю., Бонч-Бруевич В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 1. С. 22—25.
- [5] Agekyan V., Bindemann R., Schwabe R. et al. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 116. N 1. P. K43—K46.
- [6] Вербин С. Ю., Пермогоров С. А., Резницкий А. Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 346—352.
- [7] Permogorov S., Reznitsky A., Verbin S., Lysenko V. // Sol. St. Commun. 1983. V. 47. N 1. P. 5—9.
- [8] Аблязов Н. Н., Райх М. Э., Эфрос А. Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 353—358.
- [9] Суслина Л. Г., Федоров Д. Л., Арешкин А. Г., Мелехин В. Г. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3215—3224.
- [10] Иванов М. А., Погорелов Ю. Г. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 6. С. 2198—2209.
- [11] Иванов М. А., Погорелов Ю. Г. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 3. С. 1010—1022.
- [12] Permogorov S., Reznitsky A., Naumov A. et al. // J. Lumin. 1988. V. 40/41. P. 483—484.
- [13] Гнатенко Ю. П., Курик М. В. // Опт. и спектр. 1970. Т. 29, № 2. С. 339—341.
- [14] Goede O., Hennig D., John L. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 96. P. 671—676.
- [15] Морговицкий В. П., Пендюр С. А., Таленский О. Н. // Тез. Всес. конф. «Материалы для оптоэлектроники». Ужгород, 1980. С. 149.
- [16] Киселев В. А., Новиков Б. В., Утасунов С. С., Чередвиченко А. Е. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 2946—2949.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 июля 1988 г.