

Исследование рентгеновскими и оптическими методами твердых растворов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с дефектами упаковки

© Н.Р. Григорьева, Р.В. Григорьев, Е.П. Денисов*, Б.А. Казеннов, Б.В. Новиков, Д.Л. Федоров*

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

* Балтийский технический университет,
198005 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: grigor@snoopy.phys.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2000 г.)

В окончательной редакции 28 февраля 2000 г.)

Впервые рентгеноструктурными и оптическими методами показано, что в кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ (при $x = 0.10-0.50$) существуют кристаллические области с дефектами упаковки (ДУ). Рентгеновские исследования показали, что во всех изученных образцах имеются ДУ, однако концентрация их различна. Изучено влияние ДУ в твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ разного состава на их экситонные спектры отражения (ЭСО) и спектры фотолюминесценции (ФЛ). В кристаллах с большим содержанием ДУ обнаружены новые экситонные полосы, проявляющиеся в спектрах отражения и ФЛ. Показано, что в кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ для фазы с ДУ наблюдается резонансное излучение свободных экситонов и соответствующие ему фоновые повторения. Проанализировано влияние реабсорбции, которая может приводить к изменению формы бесфонной линии излучения (образование дублета), а также изменять соотношение интенсивностей бесфонной линии и фоновых реплик. Отмечено, что изменение с температурой формы экситонной линии ФЛ, обусловленной ДУ, указывает на ее сложную структуру. При этом отдельные составляющие этой структуры по разному изменяют свою интенсивность с повышением температуры.

Работа поддержана проектом РФФИ № 00-15-96756.

Твердые растворы (ТР) полупроводников находят широкое техническое применение, так как их параметры — ширина запрещенной зоны, эффективная масса носителей, кристаллическая структура и постоянная решетки — могут быть изменены в широких пределах в зависимости от их состава. ТР на базе соединений A_2B_6 используются для создания перестраиваемых по частоте лазеров, свето- и фотодиодов и других оптоэлектронных устройств. В то же время такие ТР, как $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ являются модельными объектами для исследования влияния структурного и композиционного беспорядка на их свойства.

ТР $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ изучены наиболее подробно [1–6]. Установлено, что локализованные состояния образуют плавный хвост экситонной зоны, плотность состояний в котором убывает в глубину запрещенной зоны [3–6]. Согласно [1,2], излучательная рекомбинация в $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ при гелиевых температурах определяется исключительно экситонами, локализованными флуктуациями состава. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) представляет собой систему эквидистантных линий, вызванных взаимодействием экситонов с фонами. Ширина линий определяется участием экситонов с различной энергией локализации. В системе $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ был экспериментально обнаружен порог подвижности для экситонов [7]. В ряде работ было найдено, что в твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с низкой концентрацией одной из компонент ($x \sim 0.01$) экситонный спектр отражения (ЭСО) и спектр ФЛ могут быть сильно изменены. Эти изменения вызваны процессами локализации экситонов в приповерхностных потенциальных ямах, формируемых ТР с шириной запрещенной зоны меньшей, чем в объеме [8–10].

Как известно, соединения A_2B_6 и их ТР кристаллизуются в двух модификациях: кубической (ZB), пространственная группа T_d^2 , и гексагональной (W), пространственная группа C_{6v}^4 . Характерной особенностью кристаллов A_2B_6 является их способность к образованию дефектов упаковки (ДУ). Влияние ДУ на оптические свойства соединений A_2B_6 и их ТР изучены для ZnS [11,12], ZnS: Ag, Cu, Mg [13]. В $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ существования ДУ до настоящего времени не было обнаружено и их роль в формировании оптических свойств, насколько нам известно, не изучалось. Возможно это связано с тем, что в обычных условиях составляющие их соединения CdS и CdSe не образуют объемных монокристаллов кубической модификации. Всегда предполагалось, что ТР $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ образует гексагональную решетку.

В настоящей работе исследовано влияние ДУ в ТР $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ разного состава на их ЭСО и спектры ФЛ. Рентгеновские исследования показали, что во всех изученных образцах имеются ДУ, однако концентрация их различна (рис. 1, 2). В кристаллах с большим содержанием ДУ обнаружены новые экситонные полосы, проявляющиеся в спектрах отражения и ФЛ (рис. 3–9). Коротко об этих результатах сообщалось в [14,15].

1. Методика

Для исследования были выращены методом сублимации при 950°C монокристаллы $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x \approx 0.10, 0.15, 0.30$ и 0.50 (0.51). Предварительно исходная смесь гомогенизировалась путем многократной возгонки. Образцы имели форму пластинок и шестигранных

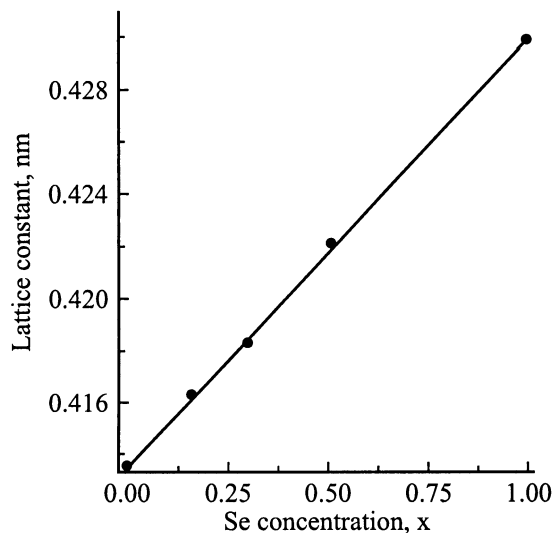


Рис. 1. Зависимость параметра гексагональной элементарной ячейки от содержания Se в $CdS_{1-x}Se_x$.

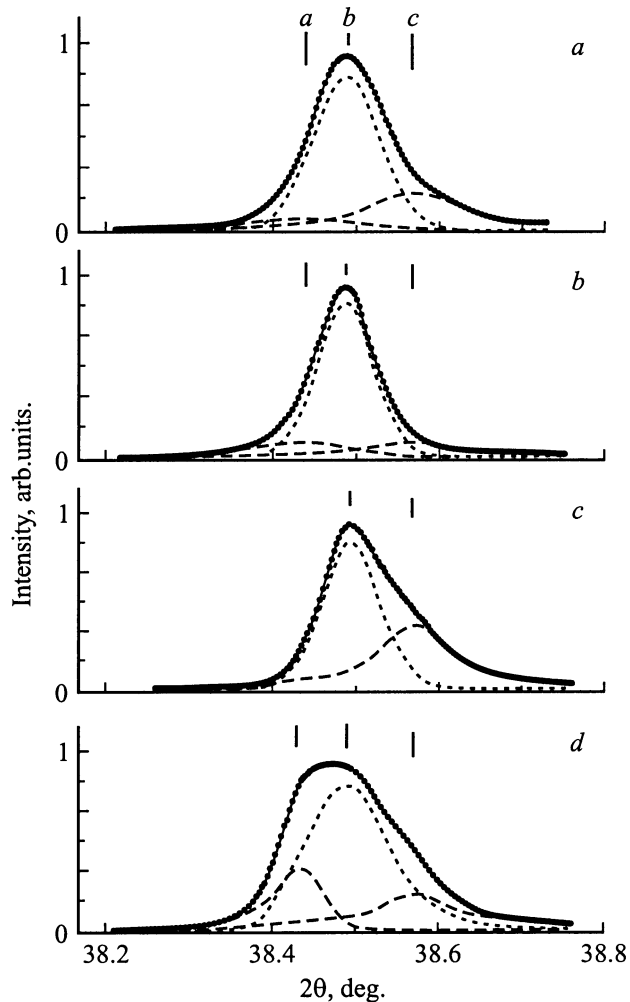


Рис. 2. Профили рефлекса (220) на $Cu K_{\alpha}$ -излучении образцов $CdS_{1-x}Se_x$. Концентрация Se, x: a — 0.15; b — 0.30; c — 0.50; d — 0.50.

столбиков (иголок). Максимальные размеры граней монокристаллов составляли примерно 2×5 mm при толщине от 0.1 до 1 mm. В процессе роста кристаллы специально не легировались. ЭСО и спектры ФЛ исследовались от естественных и обработанных в полирующем травителе граней.

В работе проведены исследования углового положения и профилей дифракционных линий от гексагональных плоскостей типа (110), являющихся естественными гранями игольчатых монокристаллов. Рентгеновская часть работы выполнена с использованием оборудования С.-Петербургского объединенного исследовательского центра (ЦПК) на дифрактометре Rigaku D/max RX на линии $Cu K_{\beta}$ -излучения. Расчетная глубина анализа — $\sim 10 \mu m$ для нормального падения рентгеновских лучей и пропорциональна $\sin \theta$ при других углах скольжения θ . Кристаллографические оси игольчатых кристаллов для съемки устанавливались параллельно оси гониометра. У всех образцов они были осями симметрии шестого порядка, поэтому поверхность образца у них совпадала с гексагональной плоскостью типа (110).

Для исследования ЭСО и спектров ФЛ, а также для изучения температурных зависимостей использовалась автоматизированная установка, обеспечивающая комплексное проведение эксперимента и позволяющая в одном цикле измерения получать информацию, отвечающую целям сравнительного анализа. В составе установки использовался монохроматор ДФС-24 с дисперсией 0.45 nm/mm. При проведении поляризационных измерений перед входной щелью монохроматора устанавливался поляризатор с деполяризующим клином, который использовался для исключения поляризующего действия монохроматора. Режим непрерывного возбуждения образца из области фундаментального поглощения обеспечивался ртутной лампой ДРШ-250 с соответствующими фильтрами и аргоновым лазером. Для регистрации спектров отражения использовалась галогенная лампа накаливания. Во время температурных измерений образец погружался в жидкий гелий или находился в его парах. Для обеспечения постоянства температуры термостатирующая камера с образцами была оснащена термодатчиком и регулируемым нагревателем, что позволяло осуществить следящий привод. Точность установки температуры была не хуже, чем ± 1 K.

2. Рентгеновские исследования

Кристаллические решетки сфалерита и вюрцита по модели плотнейшей упаковки атомов [16] отличаются только способом упаковки слоев вдоль пространственной диагонали кубической элементарной ячейки. Фазовый переход ZB-W из-за изменения энергии взаимодействия атомов приводит к небольшому изменению междоузельных и соответственно межплоскостных расстояний $d(hkl)$, где h, k, l — кристаллографические индексы плоскостей. Этот фазовый переход приводит также к угловому смещению рентгеновского дифракционного пика

или к его расщеплению, если присутствуют обе фазы. Относительное смещение пиков обычно имеет величину $\sim 0.2-0.6\%$.

Анализ обзорных дифрактограмм указывает на то, что все образцы представляют собой однофазные ТР без выделения отдельных компонент CdS или CdSe. Изученные образцы представляют собой монокристаллы, состоящие из кристаллографических блоков, обладающих разной структурой. Напряжений между блоками нет, кристаллографические оси для всех блоков сонаправлены. Расхождения в направлениях кристаллографических осей кристаллических блоков составляют $\sim 0.1-2^\circ$. Отсутствие диффузного фона указывает на практическое отсутствие в образцах точечных дефектов и аморфной составляющей. На рис. 1 показано, как изменяется параметр a гексагональной ячейки изученных образцов в зависимости от содержания Se. Из рис. 1 видно, что эта зависимость практически линейна, т.е. параметр a меняется пропорционально изменению состава.

Проведены детальные рентгеноструктурные исследования кристаллических ТР $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ переменного состава ($x = 0.15, 0.30, 0.50$). Сравнение полученных профилей дифракционных линий второго порядка от плоскостей (110), что соответствует рефлексам (220), представлено на рис. 2, где профили нормированы по максимальной интенсивности и совмещены по горизонтали. Профили разложены на элементарные составляющие, изображенные на рис. 2 штриховыми кривыми. При моделировании профилей дифракционных линий были использованы элементарные контуры, построенные на базе функции Гаусса с учетом того факта, что для каждой из кристаллографических фаз в образцах могут присутствовать области когерентного рассеяния разного размера. Выбранная методика моделирования позволила добиться среднеквадратичного отклонения не хуже $1.5 \cdot 10^{-3}$.

Из асимметрии профилей видно, что все профили можно считать состоящими из двух или трех пиков a, b, c . Похожая картина разложения профилей на три пика a, b, c наблюдалась нами и в работе [13] для монокристаллов ZnS. Соответствующий большим межъядерным расстояниям пик a ассоциировался в [13] с высокотемпературной гексагональной фазой, пик c — с кубической, а промежуточный пик b был обязан своим существованием кристаллическим блокам с ДУ, т.е. блокам, состоящим из прослоек гексагональной и кубической фаз. Там же был сделан вывод о том, что существование отдельного пика b заставляет считать кристаллические блоки с ДУ самостоятельной кристаллической фазой. Положение пика b в наших образцах может меняться в некоторых пределах в зависимости от объема содержания кубической и гексагональной фаз. Так, на рис. 2 пик b смещен в сторону пика a от середины отрезка ac , и это означает, что кристаллические блоки с ДУ, создающие пик b , обогащены по объему гексагональными прослойками. Также видно, что образец ($x = 0.50$), профиль которого изображен на рис. 2, d , содержит большее количество

чисто гексагональных кристаллических блоков по сравнению с образцом того же состава ($x = 0.50$), профиль которого изображен на рис. 2, c . Поскольку пик b имеет максимальную интенсивность для каждого из контуров, то можно утверждать, что во всех образцах большая часть кристаллических блоков содержит ДУ.

3. Спектры отражения

Исследованные кристаллы $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ различной концентрации обнаружили три характерных группы экситонных спектров отражения. В первой группе спектров наблюдаются две известные особенности, соответствующие возникновению A - и B -экситонов для гексагональной модификации ТР (рис. 3, a, d). Спектры смещаются в низкоэнергетическую сторону с увеличением концентрации Se.

Во второй группе кристаллов, кроме указанных экситонных линий A и B , в спектрах можно наблюдать дополнительные особенности в длинноволновой области спектра, обозначенные нами как A_{SF} и B_{SF} . Они также имеют форму дисперсионных кривых, а их интенсивность сравнима с интенсивностью линий A и B (рис. 3, b, d). Линия A_{SF} наблюдается в компоненте $E \perp C$, а линия B_{SF} — в компоненте $E \parallel C$. Расстояние между линиями $A_{\text{SF}}-B_{\text{SF}}$ меняется в образцах разного состава от 5 до 15 meV. Расстояние $A-A_{\text{SF}}$ в кристаллах с $x = 0.30$ оказалось равным ~ 35 meV. Иногда спектры первой или второй группы можно было наблюдать в разных частях одного и того же образца.

Наконец, существовали кристаллы, в которых наблюдались лишь особенности A_{SF} и B_{SF} , поляризованные, как указано выше. Иногда в этих образцах (рис. 3, c) были видны слабые особенности в более коротковолновой части спектра. Спектры отражения кристаллов третьей группы приведены также на рис. 6–8. Отметим, что каждый тип спектров мог наблюдаться в исследованных образцах независимо от значений x .

Таким образом, в ряде монокристаллических образцов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ в спектрах отражения проявилась неизвестная ранее дополнительная структура, имеющая вид дублета с противоположно поляризованными компонентами. Мы связываем, появление этой структуры ($A_{\text{SF}}, B_{\text{SF}}$) с существованием в исследованных образцах ДУ. Как было показано в [11,12] на примере кристаллов ZnS, именно образование ДУ в структуре сфалерита приводит к поляризованному расщеплению основного экситонного состояния и изменению ширины запрещенной зоны. Величина расщепления непосредственно связана со значением параметра анизотропного поля. Проявление влияния ДУ на экситонные состояния было также подробно исследовано для ТР $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ [17].

Как уже упоминалось, характерной особенностью кристаллов A_2B_6 является тенденция к образованию ДУ. Дефектами упаковки называют неправильное с точки зрения данной последовательности расположение слоев. При этом возникает промежуточная структура с переменной анизотропией. CdS и CdSe кристаллизуются

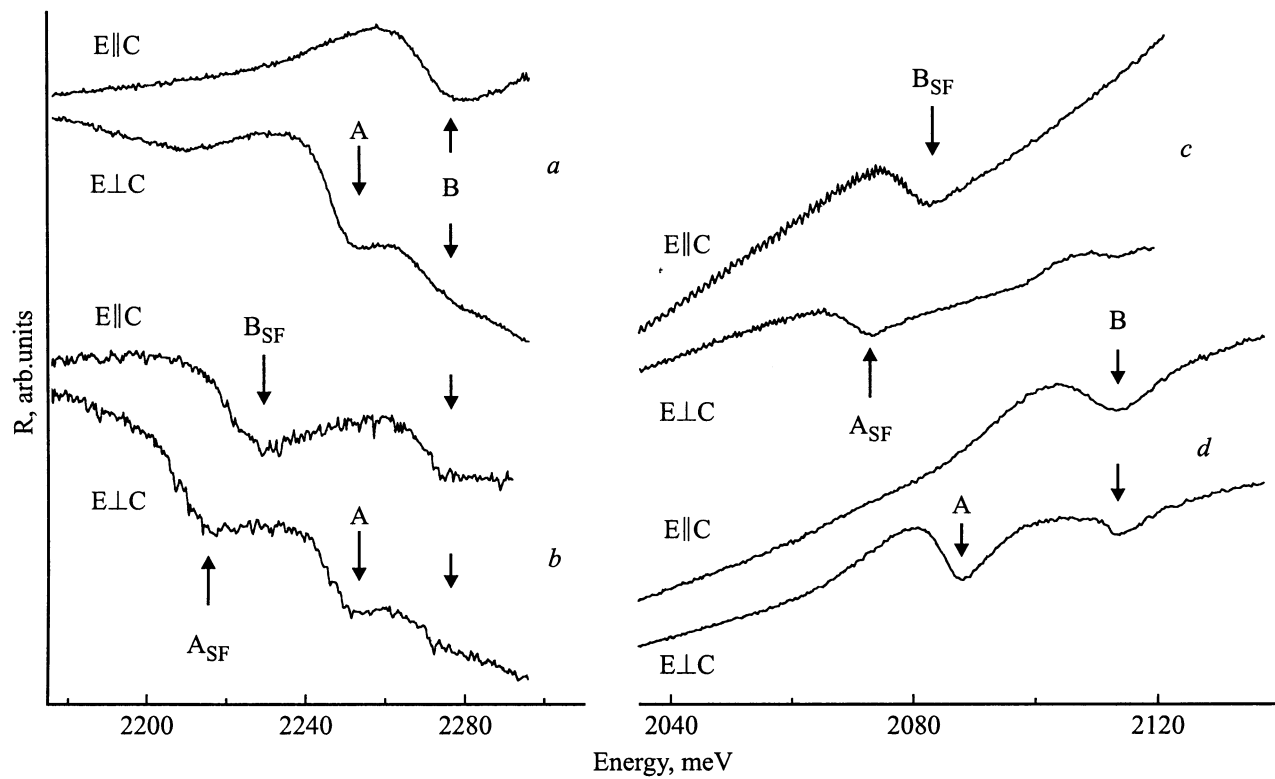


Рис. 3. Спектры отражения кристаллов $CdS_{1-x}Se_x$. Концентрация Se, x : a — 0.30; b — 0.30; c — 0.50; d — 0.51.

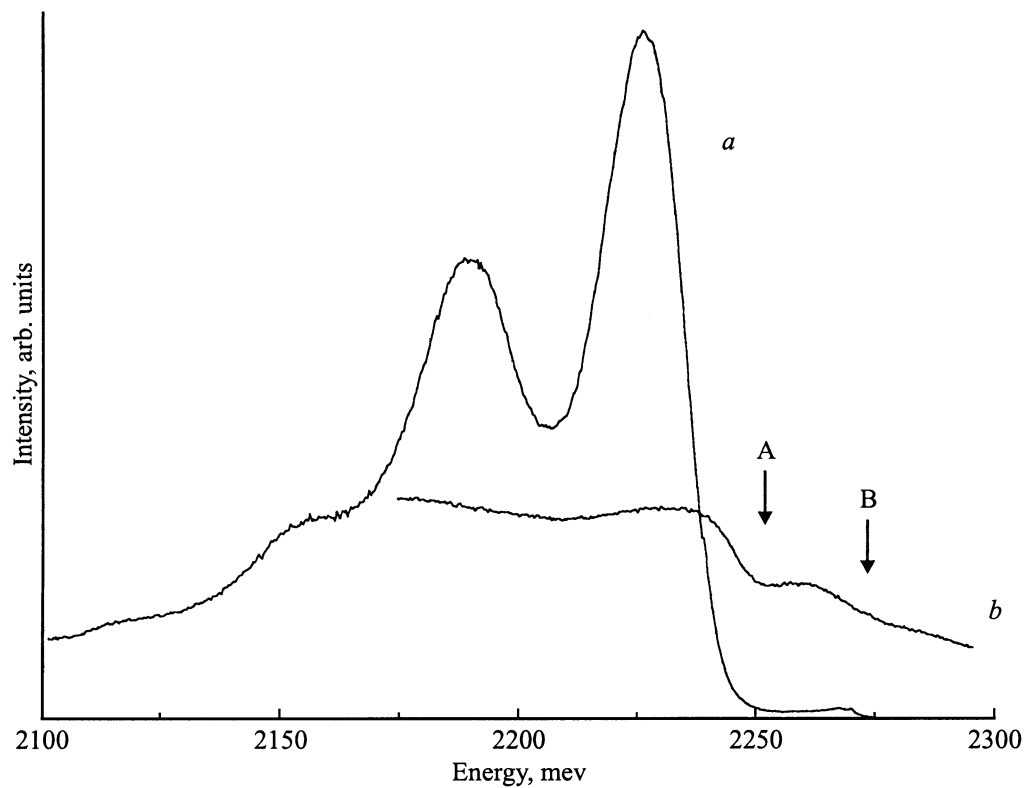


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (a) и отражения (b) кристалла $CdS_{1-x}Se_x$ ($x = 0.30$).

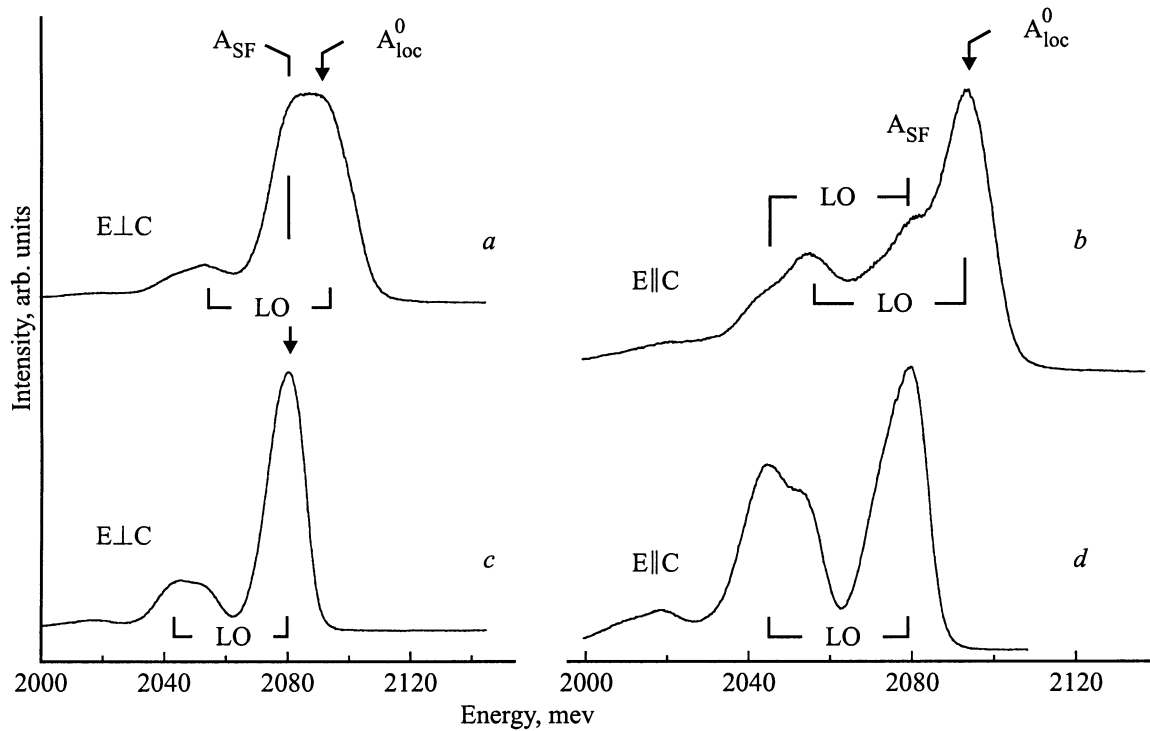


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.50$) от естественных граней (*a, b*) и обработанных полирующим травителем (*c, d*).

обычно в структуре вюрцита. Однако эпитаксиальные слои, выращенные на ориентированной подложке GaAs, могут обладать структурой сфалерита. При этом экситонный резонанс в кубической модификации CdS смещен на 15 meV в низкоэнергетическую сторону спектра [18,19]. В кристаллах CdSe это смещение составляет около 70 meV [17]. Иными словами и для CdS, и для CdSe $E_g^{\text{ZB}} < E_g^{\text{W}}$. Рассмотрение спектров экситонного отражения позволяет утверждать, что возникновение дополнительной дублетной длинноволновой структуры связано в образцах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с возникновением кристаллических блоков с ДУ.

4. Спектры фотолюминесценции

Как и в спектрах отражения, в спектрах ФЛ исследованных образцов можно выделить три основных типа спектров. Одни — это хорошо изученное излучение локализованных экситонов в гексагональной фазе (рис. 4). Оно наблюдается при низких температурах, смещено примерно на энергию локализации экситона A и имеет набор фоннных реплик. Второй тип спектров наблюдается тогда, когда в кристаллах гексагональной фазы имеются области с ДУ. В этом случае в спектре ФЛ наблюдается известное излучение гексагональной фазы, а также новая линия излучения, смещенная относительно излучения гексагональной фазы в низкоэнергетическую сторону и резонансная с линией отражения A_{SF} (рис. 5, *a, b*). Линия ФЛ A_{SF} также имеет систему фоннных реплик с фононом несколько меньшей энергии.

На рис. 5, *a, b* видно, что в компоненте $E \perp C$ обе линии сливаются в один максимум, а в компоненте $E \parallel C$ они отчетливо разделены. Подчеркнем, что в кристаллах этого типа фоннные повторения имеют вид дублета, соотношения компонент в котором могут быть различны. Также могут быть различны и соотношения бесфоннных компонент A_{loc}^0 и A_{SF} (рис. 5, *b*). Далее мы вернемся еще раз к этому вопросу.

В третьей группе кристаллов, где преобладает излучение блоков с ДУ, наблюдается только излучение линии A_{SF} и ее фоннные повторения (рис. 6–8). В образцах этой группы интенсивность бесфоннной линии может быть меньше интенсивности первого фоннного повторения, что, по нашему мнению, обусловлено резонансным характером излучения в линии A_{SF} .

Как известно, при наличии на поверхности кристалла слоя толщины d , где экситоны аннигилируют преимущественно безызлучательным способом, возможно падение интенсивности излучения и возникновение дублета (эффект самопоглощения). Экспериментально это явление впервые наблюдалось на кристаллах CdS [20], позднее на кристаллах CdTe [21], ZnSe [22] и подробно описывалось в работах [23,24]. Учет самопоглощения приводит к выражению для интенсивности бесфоннной линии излучения [24,25]

$$I_{\text{PhL}} = I_{\text{PhL}}^0(\nu) \exp[-k(\nu)d],$$

где $k(\nu)$ — коэффициент поглощения, d — длина диффузии. Если задать определенную длину диффузии

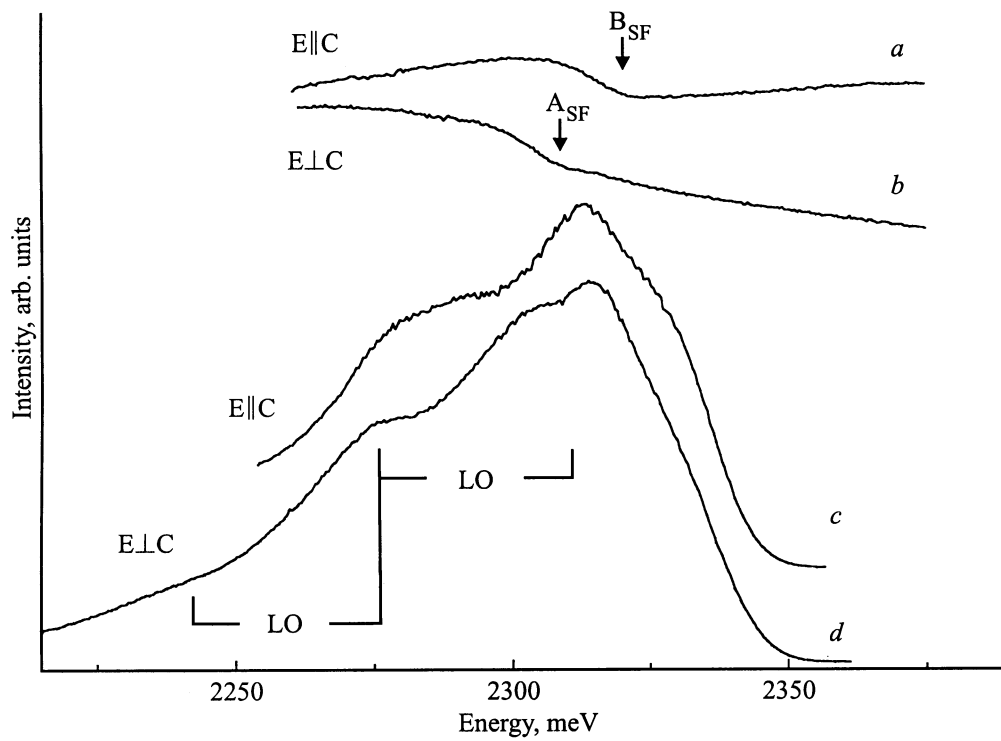


Рис. 6. Спектры отражения (*a, b*) и фотолюминесценции (*c, d*) кристалла $CdS_{1-x}Se_x$ ($x = 0.15$).

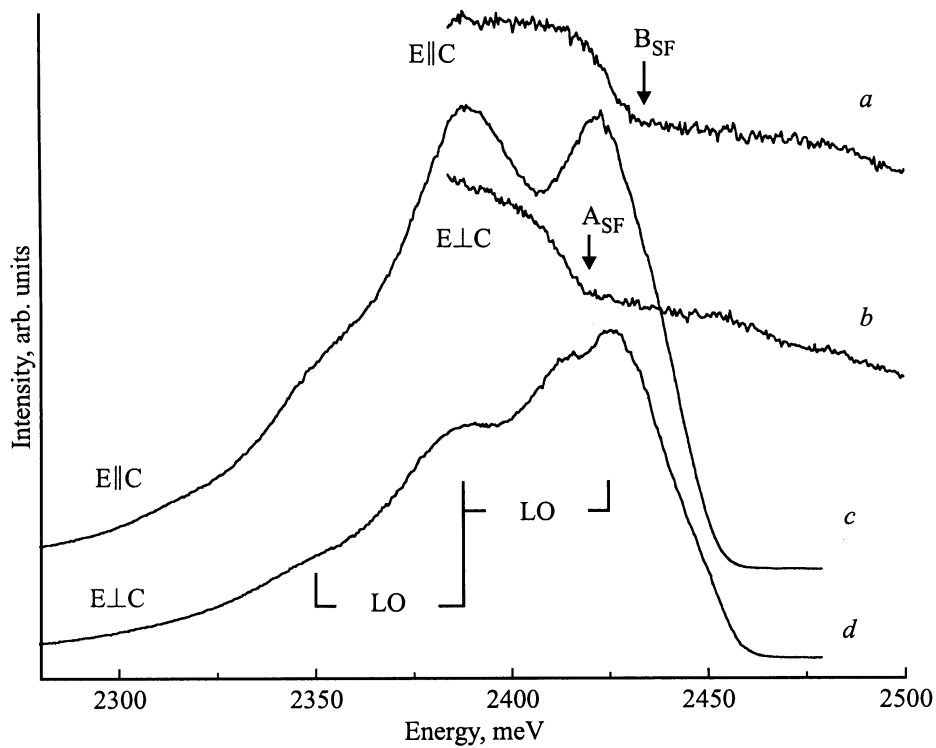


Рис. 7. Спектры отражения (*a, b*) и фотолюминесценции (*c, d*) кристалла $CdS_{1-x}Se_x$ ($x = 0.10$).

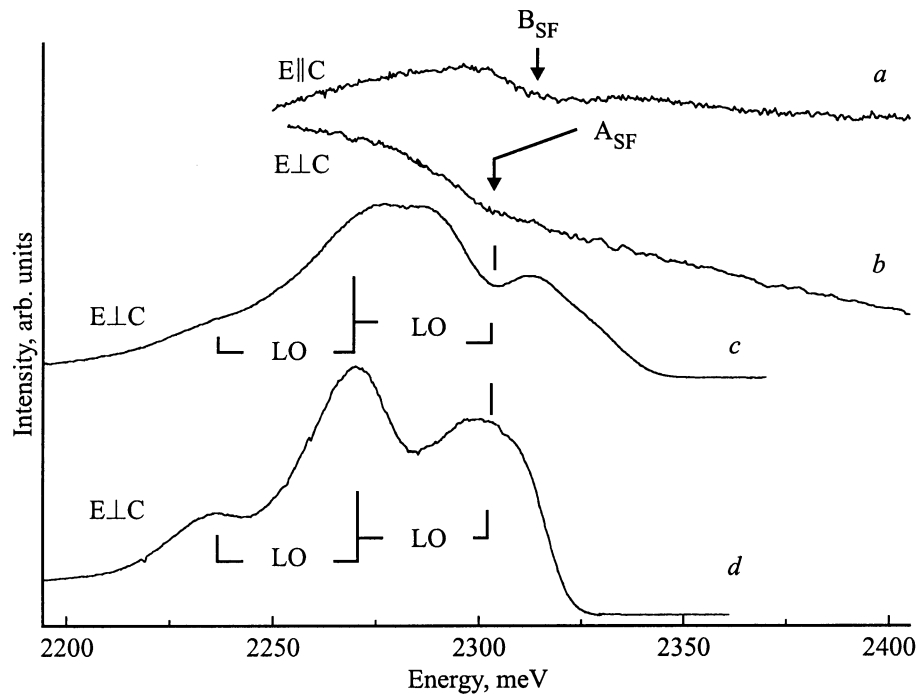


Рис. 8. Спектры отражения (*a, b*) и фотолюминесценции (*c* — с естественной грани, *d* — после обработки полирующим травителем) кристалла $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.15$).

свободных экситонов, которая входит в выражение для $I_{\text{PHL}}^0(\nu)$, то можно показать, что с ростом d вначале наблюдается уширение линии излучения и падение ее интенсивности, а затем появление и углубление провала, т. е. возникновение дублета. На рис. 5, *b* видно появление дублетной структуры в компоненте $E \perp C$. Особенно четкий провал наблюдается для образца на рис. 8, *c*. После обработки поверхности образца в полирующем травителе на месте провала образовался максимум и интенсивность ФЛ возросла (рис. 8, *d*).

Мы полагаем, что в кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с ДУ наблюдаются резонансное излучение A_{SF} свободных экситонов и их фонные повторения. Явление реабсорбции может приводить к изменению формы бесфонной линии излучения (образование дублета), а также изменять соотношение интенсивностей бесфонной линии и фонных реплик.

Своеобразно может проявляться эффект самопоглощения в образцах второй группы, где в приповерхностном слое одновременно существуют области с ДУ и *W*-структурой. Форма спектров ФЛ от областей с ДУ и *W*-структурой обнаруживает сходство, однако соотношения интенсивностей между бесфонной линией и ее первым фонным повторением на спектрах различны. Естественно предположить, что это обусловлено существованием в приповерхностной области нелюминесцирующего слоя с ДУ. Поскольку $E_g^{\text{ZB}} < E_g^{\text{W}}$, то в этом случае происходит поглощение бесфонной линии локализованного экситона (область с *W*-структурой), и, как следствие, изменение соотношения $A_{\text{loc}}^0/A_{\text{loc}}^{\text{LO}}$.

Пространственная неоднородность распределения областей с ДУ- и *W*-структурой подтверждена экспериментом по травлению поверхности (кривые *c* и *d* на рис. 5). После обработки в полирующем травителе исчезла ФЛ в линии A_{loc}^0 , связанная с *W*-структурой как в компоненте $E \perp C$, так и в компоненте $E \parallel C$. Это доказывает, что до травления в слое, непосредственно примыкающем к поверхности, преобладала *W*-структура.

Обращает на себя внимание тот факт, что после удаления слоя, в котором преобладала *W*-структура, и исчезновения линии A_{loc}^0 , в то же самое время сохранилось ее фонное повторение, хотя интенсивность его заметно уменьшилась. После травления ближайшим к поверхности стал слой с преобладанием блоков с ДУ. В результате излучение A_{loc}^0 не выходит из кристалла (поглощение длинноволновым краем слоя с ДУ). Фонное повторение $A_{\text{loc}}^{\text{LO}}$ находится с низкоэнергетической стороны от края поглощения блоков с ДУ и может наблюдаться в спектре, а его малая интенсивность связана, по-видимому, с малой интенсивностью излучения локализованных экситонов в объеме этого образца.

5. Температурная зависимость

Рассмотрение температурных зависимостей спектров ФЛ, полученных для наших образцов, показывает, что с повышением температуры интенсивность излучения в линиях A_{loc} и A_{SF} уменьшается, изменяется их форма, наблюдается также значительное уменьшение интенсивности.

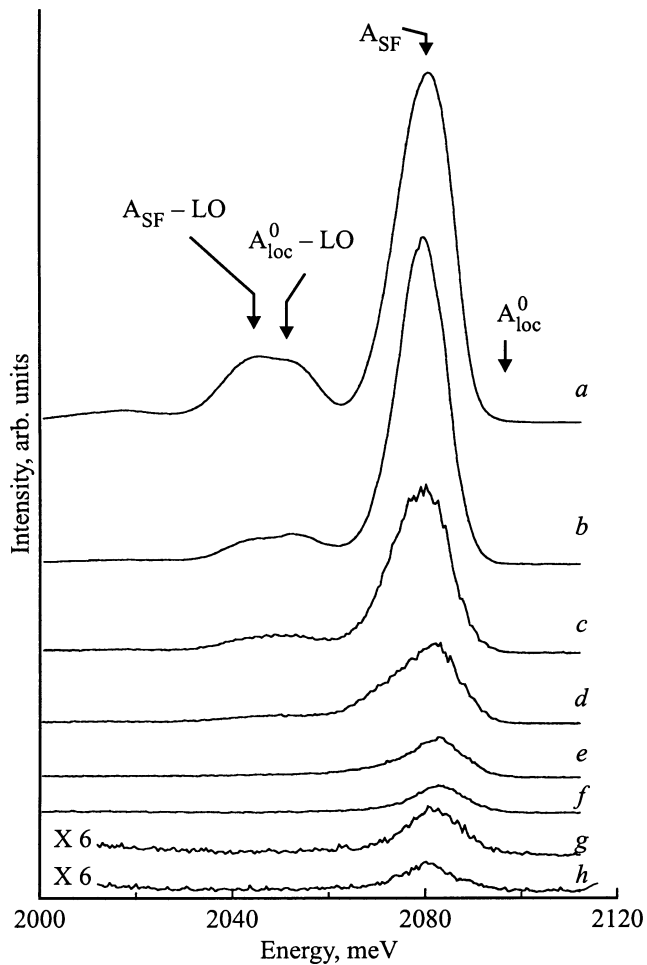


Рис. 9. Температурная зависимость спектров фотолюминесценции ($E \perp C$) кристалла $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.50$). Температура, К: *a* — 4.2; *b* — 11.5; *c* — 18; *d* — 27; *e* — 34; *f* — 43; *g* — 53; *h* — 63. Стрелкой A_{loc}^0 указано положение линии ФЛ локализованного экситона для W-фазы.

ности излучения фоновых повторений как линии A_{loc} , так и линии A_{SF} . Фоновые повторения исчезают в спектре при температуре 34 К.

В этом сообщении мы, в первую очередь, отметим особенности поведения линии A_{SF} (рис. 9). Изменения с температурой формы линии A_{SF} указывают на ее сложную структуру. При этом отдельные составляющие этой структуры по разному изменяют свою интенсивность с повышением температуры. В результате мы можем наблюдать, как контур A_{SF} приобретает асимметричную форму с выраженным длинноволновым "хвостом". При дальнейшем повышении температуры линия излучения снова становится практически симметричной.

Мы проследили температурное поведение линий излучения A_{loc} и A_{SF} в разных частях одного и того же образца, для которого линия A_{loc} обнаруживает свойства, сходные с A_{SF} (уменьшение фоновых реплик, изменение формы). В отдельной публикации температурное поведение A_{loc} и A_{SF} будет рассмотрено подробнее.

6. Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты рентгеновских и оптических исследований позволяют сделать вывод, что в кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ обнаружена кристаллическая фаза с ДУ. Профили рефлекса (220) рентгеновского излучения для соединений разного состава характерны для кристаллов с ДУ. Интенсивный пик *b*, создаваемый кристаллическими блоками с ДУ, во всех образцах находится между значениями *a* и *c*, соответствующими гексагональной и кубической фазам. В разных кристаллах максимум *b* может смещаться в направлении к значению *a* или *c*. Это означает, что во всех образцах возникает главным образом области с ДУ, а также области с гексагональной и кубической фазой в различных количественных соотношениях. Наибольшее относительное количество областей с ДУ наблюдается при $x = 0.30$.

В исследованных кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ обнаружены расщепление и поляризация экситонных линий в спектрах отражения, отличные от таковых в гексагональной фазе. Это можно сопоставить с теоретическими [25,26] и экспериментальными данными [11,12], в соответствии с которыми существование ДУ в кубической структуре проявляется как расщепление вырожденной валентной зоны, причем величина расщепления пропорциональна параметру беспорядка α [11,12].

Можно грубо оценить степень беспорядка в исследованных кристаллах. В работе [11] для кристаллов ZnS найдено, что при $\alpha = 0.33$ величина "наведенного" кристаллического поля ~ 11.7 meV ($\sim 36\%$ по отношению к кристаллическому расщеплению в W-фазе ZnS). В исследованных нами кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x = 0.50$ величина кристаллического расщепления в W-фазе ~ 30 meV, а "наведенное" расщепление ~ 8 meV, т.е. указанное соотношение имеет величину около 25%. В кристаллах с $x = 0.30$ оно составляет, по нашим данным, около 40%. Таким образом, наблюдаемый нами эффект расщепления кристаллического поля в кристаллах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ сравним с эффектом в кристаллах ZnS, а величина "наведенного" расщепления — с кристаллическим расщеплением в W-фазе.

В спектрах ФЛ экситонов в фазе с ДУ появляется новая линия, резонансная с длинноволновой линией в спектрах отражения. В спектрах ФЛ, кроме того, могут одновременно присутствовать линии излучения, принадлежащие фазе с ДУ и W-фазе. Это свидетельствует в пользу того, что каждая фаза существует независимо и занимает определенные геометрические области. Дополнительным подтверждением этого является эксперимент по локальному возбуждению поверхности и обработка ее полирующим травителем.

В кристаллах или областях кристалла с ДУ экситонное излучение мало отличается от излучения экситонов в W-фазе. Оно также имеет бесфонную линию и несколько фоновых повторений, спадающих по интенсивности в сторону меньших энергий. Для более точного соотношения линии излучения к той или иной кристаллической фазе необходимо использовать как спектры отражения, так и рентгеновские данные.

Наблюдаемое самообращение линии A_{SF} указывает на то, что мы имеем дело со свободным экситоном. Однако, трудно предположить, что в твердых растворах с ДУ существует излучение только свободных экситонов. Действительно, как можно видеть из кривых температурной зависимости, контур линии излучения A_{SF} имеет независимо изменяющиеся составляющие. Более длинноволновая из них исчезает уже при температуре около 34 К. Природу этой составляющей мы связываем как с локализацией экситонов на флуктуациях состава, так и с их локализацией, обусловленной структурным беспорядком. При дальнейшем повышении температуры экситоны делокализуются. Обращает на себя внимание довольно быстрое исчезновение фоновых реплик с повышением температуры, возможно, вызванное изменением характера экситон-фононного взаимодействия.

Хотя до сих пор не сообщалось об оптическом проявлении ДУ для твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$, в этих материалах наблюдались и ранее некоторые особенности, которые, на наш взгляд, можно было бы связать с ДУ. Так, в некоторых образцах $CdS_{1-x}Se_x$ с $x = 0.15$ наблюдалась [27] дублетная структура линии излучения локализованного экситона (O_1 и O_2), отнесенная, однако, авторами к особенностям диффузии экситонов в хвосте плотности состояний. Возможно, к проявлению эффектов, связанных с ДУ, следует отнести и часто наблюдаемую дублетность фоновых повторений локализованного экситона.

Недавно проявление структурного беспорядка наблюдалось в смешанных кристаллах $Zn_{1-x}Mg_xSe$ при фазовом переходе сфалерит–вюрцит, который происходит в этом соединении при $x = 0.19$. Было показано [28,29], что при этой концентрации наблюдается сосуществование ZB-, W-структур, двух политипов (8H и 4H) и дефектов упаковки.

Таким образом, в нашей работе впервые рентгеноструктурными и оптическими методами показано, что в кристаллах $CdS_{1-x}Se_x$ (при $x = 0.10-0.50$) существуют кристаллические области с ДУ.

Список литературы

- [1] E. Cohen, M.D. Sturge. *Phys. Rev.* **B25**, 3828 (1982).
- [2] S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, G.O. Müller, P. Flögel, M. Nikiforova. *Phys. Stat. Solid. (b)* **113**, 589 (1982).
- [3] J.A. Kash, A. Ron, E. Cohen. *Phys. Rev.* **B28**, 6147 (1983).
- [4] С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, С.Ю. Вербин, В.А. Бонч-Бруевич. *Письма в ЖЭТФ* **38**, 22 (1983).
- [5] С.Ю. Вербин, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, Св.А. Пендюр, О.Н. Таленский. *ФТТ* **31**, 84 (1989).
- [6] А.А. Klochihin, S.A. Permogorov, A.N. Reznitsky. *J. Crystal Growth* **159**, 848 (1996).
- [7] S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, V. Lysenko. *Solid Stat. Commun.* **47**, 5 (1983).
- [8] В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чердниченко. *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников.* Л. (1987). 161 с.
- [9] А.С. Батырев, Н.В. Карасенко, Б.В. Новиков, А.В. Селькин, Л.Н. Тенишев. *Письма в ЖЭТФ* **62**, 397 (1995).
- [10] Н.Р. Григорьева, Б.А. Казеннов, Б.В. Новиков, А.В. Селькин, О.К. Анбушинова, Р.А. Бисенгалиев. *ФТТ* **41**, 1568 (1999).
- [11] А.Н. Рывкин, Л.Г. Суслина, Г.Н. Хилько, Е.Б. Шадрин. *Письма в ЖЭТФ* **7**, 335 (1968).
- [12] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, Л.Г. Суслина, Д.Л. Федоров, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **13**, 3551 (1972).
- [13] Е.П. Денисов, А.Г. Арешкин, Д.Л. Федоров, С.Г. Конников. *ФТТ* **39**, 49 (1997).
- [14] Б.В. Новиков, Н.Р. Григорьева, Р.В. Григорьев, Б.А. Казеннов, Р. Швабе, Й. Ленцнер, Ф. Бигль, Д. Хирш, К. Отте. *Письма в ЖЭТФ* **70**, 221 (1999).
- [15] N.R. Grigorieva, R.V. Grigoriev, E.P. Denisov, D.L. Fedorov, B.A. Kazennoy, B.V. Novikov. *Abstracts of Ninth International Conference on II–VI Compounds* (1999).
- [16] Т. Пенкаля. *Очерки кристаллохимии.* Химия, Л. (1974). 496 с.
- [17] Л.С. Марков, Д.Л. Федоров. *Кристаллография* **38**, 179 (1993).
- [18] T. Yodo, Sh. Tanaka. *J. Appl. Phys.* **72**, 7, 2781 (1998).
- [19] Y. Endoh, Y. Kawakami, T. Taguchi. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L2199 (1988).
- [20] К.Ф. Лидер, Б.В. Новиков. *Оптика и спектроскопия* **23**, 611 (1967).
- [21] В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Ж.Р. Паносян. *Теллурид кадмия.* М. (1968). 103 с.
- [22] Б.В. Новиков, А.Б. Павлов, В.Г. Талалаев. *ФТТ* **23**, 207 (1981).
- [23] В.В. Травников, В.В. Криволапчук. *ФТТ* **24**, 961 (1982).
- [24] Г.П. Яблонский, Ю.П. Ракович, А.А. Гладышук, В.В. Долин. *ЖПС* **60**, 248 (1994).
- [25] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках.* Мир, М. (1973). 456 с.
- [26] J.L. Birman. *Phys. Rev.* **115**, 1493 (1959).
- [27] V. Agekyan, R. Bindeman, R. Schwabe, Yu. Stepanov, I. Streit. *Phys. Stat. Sol. (b)* **116**, K43 (1983).
- [28] A. Cichos, F. Firszt, U. Falke, J. Lenzner, H. Meczynska, M. Hietschold. *Acta Physica Polonica* **A95**, 269 (1999).
- [29] F. Firszt, A. Cichos, P. Dluzevski, U. Falke, M. Hietschold, J. Lenzner, S. Legovski, H. Meczynska, W. Paszkowicz. *Solid. Stat. Commun.* **108**, 367 (1998).