

## ОСОБЕННОСТИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{1-x}Mg_xS$ ( $0 < x < 0,32$ )

Ю.А. Власов\*, В.И. Козловский, А.Ю. Маслов\*, Я.К. Скасырский,  
А.С. Насибов, Д.А. Федоров\*\*

*Исследованы особенности низкотемпературных спектров ( $T = 35$  К) катодолюминесценции монокристаллов  $Zn_{1-x}Mg_xS$  ( $0 < x < 0,32$ ) в области края поглощения, обусловленные их структурным беспорядком.*

Исследования низкотемпературных спектров экситонного отражения кристаллов  $Zn_{1-x}Mg_xS$  выявили существенное уширение экситонной линии в области составов  $x = 0,01-0,1$ , которое было объяснено наличием в этих кристаллах одномерного структурного беспорядка, обусловленного незавершенностью фазового перехода вюрцит – сфалерит [1]. Однако подробные исследования излучательных свойств этих кристаллов и, в частности, катодолюминесценции до сих пор не проводились.

Исследования спектров катодолюминесценции проводились на установке, описанной в [2], при температуре 35 К, плотности тока  $10^{-4}$  А·см<sup>-2</sup> и энергии электронов 10 кэВ. Исследуемые монокристаллические образцы были те же, что и в [1]. Они были выращены из расплава, их состав определялся рентгеновским микроанализом. Данные по спектрам отражения и полученные из них данные об интегральной доле гексагональной фазы  $\alpha$  были также использованы из работы [1].

На рис. 1 представлены спектры катодолюминесценции ряда образцов  $Zn_{1-x}Mg_xS$  с различными значениями  $x$  и  $\alpha$ . Для сравнения представлен также кристалл ZnS с чистой кубической структурой ( $x = 0$ ), выращенный в гидротермальных условиях. На спектре этого кристалла стрелками указаны положения свободного А-экситона, масштаб в единицах энергии LO-фононов (А-LO, А-2LO) и линия излучения экситона, связанного на мелком нейтральном центре, I. "Краевое" излучение донорно-акцепторных пар (ДАП) у этого кристалла заметно меньше излучения в экситонной области и имеет максимум в области  $\lambda = 345$  нм, что примерно на 200 мэВ меньше энергии А-экситона. Линия А-экситона имеет провал на вершине, связанный с перепоглощением, имеющим место при выходе излучения из кристалла.

В твердых кристаллах (ТР)  $Zn_{1-x}Mg_xS$  при  $x > 0,01$  излучение в экситонной области представляет собой одну линию без явно выраженной структуры, хотя при  $x > 0,2$  просматривается структура LO-фононных повторений. При увеличении  $x$  от 0,01 до 0,06 ширина этой линии  $\Gamma$  и сдвиг ее максимума  $\Delta$  относительно положения А-экситона увеличиваются, затем при изменении  $x$  от 0,06 до 0,12 уменьшаются и снова увеличиваются в диапазоне изменения  $x$  от 0,12 до 0,31. Более наглядно эти изменения представлены на рис. 2, где наряду с полученными в данной работе зависимостями  $\Gamma(x)$  и  $\Delta(x)$  представлены данные работы [1] по ширине линии  $\delta$  в спектре экситонного отражения. Положения А-экситона для ТР получены по спектрам отражения при 77 К с учетом их температурной зависимости.

У кристаллов с  $x > 0,2$  не наблюдается излучение ДАП, а форма коротковолновой линии и ее зависимость от  $x$  похожи на то, что наблюдается в кристаллах CdSSe, где подобное излучение приписывается излучению экситонов, локализованных на флуктуациях состава. В диапазоне  $0,01 < x < 0,12$  немонотонное по  $x$  увеличение  $\Gamma$  и  $\Delta$  сопровождается уменьшением интенсивности коротковолновой линии по сравнению с излучением, аналогичным "краевому" излучению ДАП. При этом энергетическое расстояние между максимумами "краевого" излучения и коротковолновой линии уменьшается и при  $x = 0,06$  составляет 115 мэВ, так что коротковолновая линия уже находится на коротковолновом крае "краевого" излучения.

\* Физико-технический институт АН СССР, Ленинград.

\*\* Ленинградский механический институт, Ленинград.

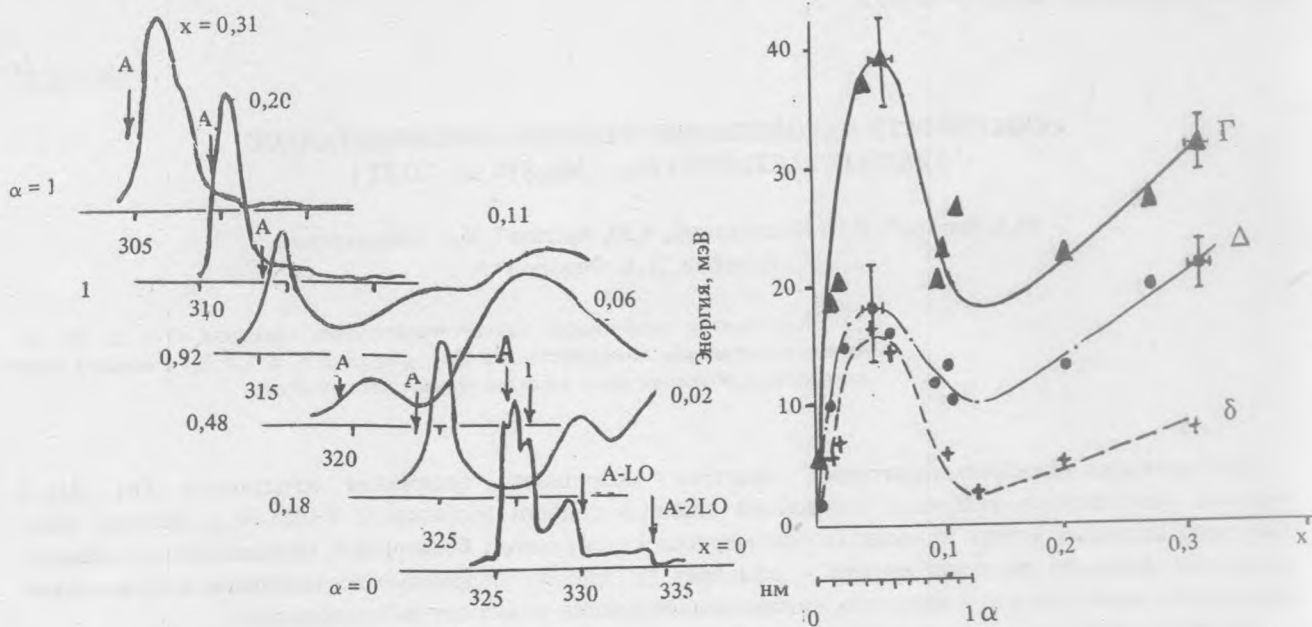


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции кристаллов твердых растворов  $Zn_{1-x}Mg_xS$  при различных значениях  $x$ .  $\alpha$  – доля гексагональной фазы; A, A-LO, A-2LO – спектральное положение резонанса свободного экситона и энергии этого резонанса за вычетом энергии одного и двух LO-фононов; I – линия излучения связанного экситона. Интенсивность линий отложена в относительных единицах.

Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины коротковолновой линии  $\Gamma$  и длинноволнового сдвига ее максимума от экситонного резонанса  $\Delta$  в спектре катодолуминесценции ( $T = 35$  К) и ширины линии в спектре экситонного отражения  $\delta$  ( $T = 4,2$  К, из работы [1]) для кристаллов твердых растворов  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ;  $\alpha$  – доля гексагональной фазы.

Из рис. 2 видно, что диапазон составов немонотонного изменения  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $\delta$  соответствует области смещенной структуры, причем наиболее неупорядоченной структуре  $\alpha = 0,5$  соответствуют наибольшие ширины  $\Gamma$  и  $\delta$  и максимальный сдвиг  $\Delta$ . Такая корреляция  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $\delta$  между собой и с  $\alpha$  однозначно свидетельствует о том, что дополнительные уширение линии и ее спектральный сдвиг по сравнению с тем, что следовало бы ожидать из-за трехмерной неоднородности состава  $TP Zn_{1-x}Mg_xS$ , обусловлены одномерным структурным беспорядком.

Одним из механизмов проявления одномерного структурного беспорядка на спектрах катодолуминесценции и экситонного отражения является локализация экситонов на флуктуациях кристаллического поля, возникающих из-за зависимости ширины запрещенной зоны от структуры кристалла и ее неупорядоченности. Однако наблюдаемую связь коротковолновой линии с "краевым" излучением трудно объяснить на основе модели локализации экситонов. Обычно интенсивность локализованных экситонов повышается по сравнению с другими видами излучения, как это наблюдается в кристаллах с  $x > 0,2$  (локализация на флуктуациях состава).

Наблюдаемые результаты более полно описываются на основании модели, которая используется для объяснения аномального фотовольтаического эффекта в кристаллах  $ZnS$  с дефектами упаковки [3]. Согласно этой модели в каждой элементарной паре слоев, уложенных по кубическому и гексагональному законам, создаются внутренние электрические поля. Неравновесные носители под действием этих полей пространственно разделяются и в результате уменьшаются вероятность образования свободного экситона и его время жизни, что приводит к уширению наиболее коротковолновой линии. При этом длинноволновый сдвиг экситонной линии может быть объяснен искажением этой линии за счет эффекта перепоглощения.

Пространственно разделенные внутренними полями электрон и дырка рекомбинируют излучательно, подобно тому как в однородных полупроводниках происходит рекомбинация в ДАП. Причем при приближении  $\alpha$  к 0,5 характерное расстояние, на которое разделяются неравновесные носители, уменьшается, что приводит к коротковолновому сдвигу "краевого" излучения и увеличению его интенсивности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов А.Ю. и др. ФТТ, **25**, 1408 (1983).
2. Динов Ю.С. и др. Письма в ЖТФ, **10**, 1373 (1984).
3. Scarmozzino R. J. Appl. Phys., **43**, 4652 (1972).

Поступила в редакцию 6 апреля 1990 г.