

УДК 621.315.592

© 1991

ЭКСИТОННАЯ ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СО СТРУКТУРНЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ СФАЛЕРИТ—ВЬОРЦИТ

Ю. В. Коростелин, А. С. Насибов, П. В. Шапкин,
Л. С. Марков, Д. Л. Федоров

Проведены пьезоспектроскопические исследования твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$ во всей области составов $0 < x < 1$. Пьезоспектроскопический эффект в разных кристаллических модификациях — кубической, гексагональной и с дефектами упаковки — рассмотрен с единых позиций. Установлена возможность применения квазикубической модели при описании рассматриваемой системы. Для ряда концентраций $Zn_xCd_{1-x}Se$ определены величины деформационных потенциалов, что имеет важное практическое значение. Полученные экспериментальные значения деформационных потенциалов позволяют методами экситонной спектроскопии с высокой точностью определять внутренние напряжения, возникающие в полупроводниковых материалах, что позволяет заранее предсказать их характеристики.

Твердые растворы полупроводников (ТПП) A_2B_6 , представляющие большой интерес для развития современной оптоэлектроники в качестве активных сред для фото- и светодиодов, лазерных элементов в лазерных электронно-лучевых приборах [1], обладают рядом структурных особенностей, характерных для всей группы A_2B_6 .

Так, исследованные нами ТПП $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($0 < x < 1$), выращенные из газовой фазы методом свободного роста [2], обладают следующими особенностями: крайние, бинарные составы $ZnSe$ и $CdSe$ неизоструктурны — $ZnSe$ обладает кубической структурой сфалерита (ZB), $CdSe$ — гексагональной структурой вюрцита (W). ТПП $Zn_xCd_{1-x}Se$ представляют собой объемные, довольно совершенные (плотность дислокаций 10^5 см^{-2}) монокристаллы кубической ($0.7 < x < 1$) и гексагональной ($0 < x < 0.5$) модификаций [3, 4]. Область концентраций $0.5 < x < 0.7$ является областью структурного фазового перехода [5]. Для нее характерно дополнительное уширение спектров отражения и люминесценции, связанное с влиянием одномерного структурного беспорядка [6].

Способность образовывать кристаллы с дефектами упаковки (ДУ), в которых чередуются слои сдвойнированного сфалерита и вюрцита, являющиеся промежуточными составами области структурного фазового перехода, относятся к уникальным особенностям полупроводников A_2B_6 [5]. Для исследуемых кристаллов ориентации плоскостей [111] слоев сфалерита и [0001] слоев вюрцита совпадали, т. е. главная ось гексагональной решетки направлена вдоль одной из объемных диагоналей кубической. Большая концентрация ДУ вдоль оси роста ($\langle 111 \rangle$ для ZB и $\langle 0001 \rangle$ для W соответственно) обуславливает анизотропию этих кристаллов, проявляющуюся в наличии у них двулучепреломления и спайности по плоскостям гексагональной призмы.

Поскольку положение атомов первой координационной сферы в гексагональных кристаллах A_2B_6 близко к тому, которое они занимают в кубической решетке, структура энергетических зон в кубической и гексаго-

нальных фаз, а также в кристаллах с ДУ оказывается весьма сходной [7]. При переходе от структуры сфалерита к структуре вюрцита верхняя четырехкратно вырожденная валентная зона Γ_8 сфалерита расщепляется на две зоны Γ_9 и Γ_7 вюрцита, при этом несколько изменяются ширина запрещенной зоны E_g и величина спин-орбитального расщепления Δ_{s0} (рис. 1). В кристаллах с ДУ по мере увеличения содержания гексагональной фазы происходит непрерывный переход из зонной структуры ZB в зонную структуру W [7].

Наиболее чувствительными к трансформации зонной структуры ТРП, обусловленной как составом, так и кристаллографической модификацией конкретного образца, являются спектры экситонного отражения.

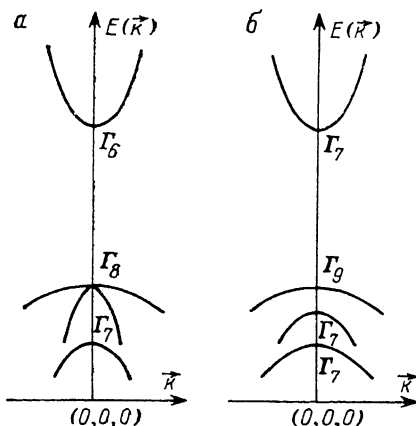


Рис. 1. Схема энергетических зон а) кубической структуры сфалерита (ZB) и б) гексагональной структуры вюрцита (W).

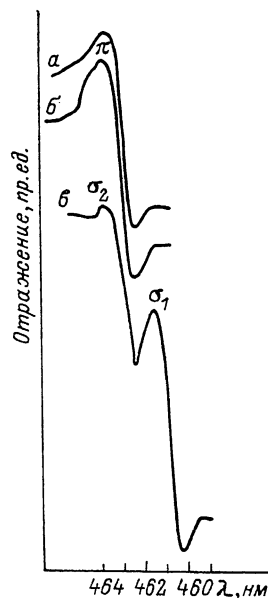


Рис. 2. Фотоэлектрическая запись экситонного спектра отражения кубического монокристалла $Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se$ ($T = 77$ К) без деформации (а) и при одноосном сжатии $P \parallel \langle 111 \rangle$ с $P = 14.1$ кг/мм², $E \parallel P$ (б), $E \perp P$ (в).

В настоящей работе проведены пьезоспектроскопические исследования ТРП $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($0 < x < 1$), принадлежащих к различным кристаллографическим модификациям; установлено соответствие между спектрами пьезоотражения анизотропных фаз $Zn_xCd_{1-x}Se$ и кубических кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Se$, деформированных вдоль оси $\langle 111 \rangle$; измерены соответствующие деформационные потенциалы.

1. Экспериментальная методика, результаты

Кристаллы $Zn_xCd_{1-x}Se$ для пьезоспектроскопических исследований вырезались в форме параллелепипедов размером $2 \times 2 \times 4$ мм, длинная сторона совпадала с осью $\langle 111 \rangle$ кубических или $\langle 0001 \rangle$ гексагональных кристаллов. Грани кристаллов были гранями естественных сколов ($[011]$ и $[11\bar{2}0]$ соответственно) или, если кристалл не имел естественной огранки, обрабатывались полирующим травителем.

Для создания одноосного сжатия кристаллы помещались в пресс, при разработке которого особое внимание было уделено тому, чтобы деформация была однородной и одноосной. Съемка спектров отражения производилась от всех четырех боковых граней нагруженных кристаллов, что позволяло контролировать однородность нагрузки.

Спектры отражения записывались в поляризованном свете в π ($E \parallel P$) и σ ($E \perp P$) поляризациях при почти нормальном падении света (угол

отклонения от нормали не превышал 2°) и напряжения сжатия P от 0 до $20-25 \text{ кг/мм}^2$.

Спектры отражения регистрировались при фотографической методике с помощью спектрографа ИСП-28 и при фотоэлектрической их записи на спектрометре ДФС-12. За резонансную частоту экситонного перехода принималось среднее значение между максимумом и минимумом на дисперсионной кривой отражения.

В спектрах экситонного отражения монокристаллов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ с $x = 0.90$ и 0.74 при $P=0$ и $T=77 \text{ К}$ присутствует четкая неполяризованная линия отражения, соответствующая основному экситонному переходу $\Gamma_8-\Gamma_6$ для кристаллов со структурой сфалерита (рис. 2).

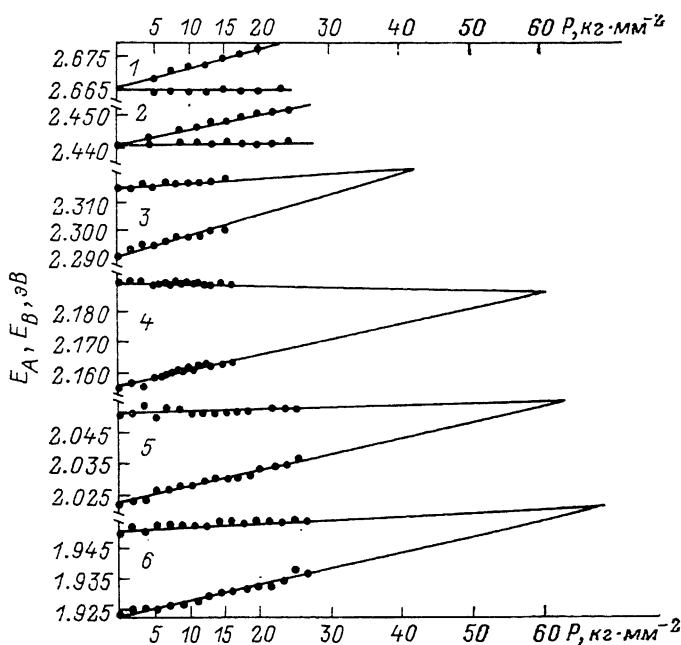


Рис. 3. Зависимость положения экситонных линий в спектре пьезоотражения кристаллов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ ($0 < x < 1$) от приложенного напряжения $P \parallel \langle 111 \rangle$ ($T=77 \text{ К}$), $P \parallel \langle 0001 \rangle$.

Точки — эксперимент, линии — теоретические зависимости. $x=0.90$ (1), 0.74 (2), 0.57 (3), 0.45 (4), 0.31 (5), 0.22 (6).

При приложении к кристаллам одноосного напряжения сжатия вдоль оси $\langle 111 \rangle$ происходят обратимое дублетное поляризованное расщепление экситонной линии отражения и смещение спектра в коротковолновую сторону. Коротковолновая компонента дублета поляризована строго $E \perp P$ (σ -поляризация), а длинноволновая поляризована преимущественно в поляризации $E \parallel P$ (π -поляризация) (интенсивность ее в поляризации $E \perp P$ примерно в три раза слабее, чем для $E \parallel P$). По мере увеличения напряжения P наблюдается как смещение центра тяжести дублета в коротковолновую часть спектра, так и рост величины расщепления между компонентами дублета (рис. 3).

Спектры отражения ненагруженных гексагональных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ с $x=0.22, 0.31, 0.45$ и кристаллов с ДУ ($x=0.57$) содержали две поляризованные линии: длинноволновую A с $E \perp c$ и коротковолновую B , преимущественно поляризованную с $E \parallel c$ (c — оптическая ось кристалла), отличающиеся расположением и полушириной для различных x .

При сжатии кристаллов вдоль оси $\langle 0001 \rangle$ в спектре пьезоотражения при $T=77 \text{ К}$ обе основные экситонные линии A и B , соответствующие экситонным переходам $\Gamma_9-\Gamma_7$ и $\Gamma_7-\Gamma_7$, смещаются с напряжением P

в коротковолновую сторону спектра. При этом линия A смещается с большей скоростью, что приводит к относительному сближению этих линий с ростом P (рис. 3).

Самую коротковолновую линию экситонного отражения C ни в одном случае наблюдать не удалось из-за сильного размытия экситонных состояний в ТР, обусловленного флуктуационной неупорядоченностью ТР [8].

2. Обсуждение результатов

Для объяснения наблюдаемого пьезоспектроскопического эффекта для экситонов используются два подхода: 1) без учета обменного взаимодействия для экситона и 2) с учетом этого взаимодействия. В первом случае расщепление и сдвиг экситонных уровней связываются с расщеплением и сдвигом экстремумов зон, между которыми образовано экситонное состояние. В случае малой величины параметра обменного взаимодействия этот подход успешно применялся для интерпретации экспериментальных результатов [9-11].

Второй подход учитывает дополнительный вклад обменного взаимодействия в наблюдаемую картину пьезоспектроскопического эффекта. В кристаллах с вырожденными зонами, как впервые было показано в работах [12, 13], деформационные эффекты дают возможность непосредственно определить обменное расщепление экситонных уровней.

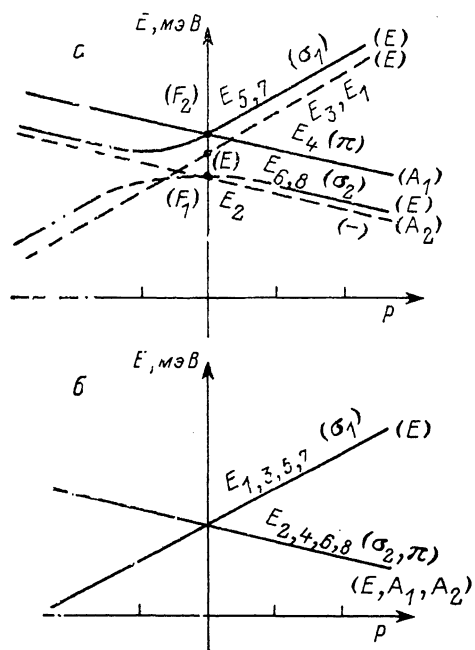


Рис. 4. Схема деформационного расщепления основной экситонной линии (переход $\Gamma_8-\Gamma_6$) в спектре пьезоотражения кристаллов со структурой ZB при одноосном напряжении $P \parallel \langle 111 \rangle$.

а — при учете обменного взаимодействия для экситона, $\Delta \neq 0$ (Δ — параметр обмена); б — в его отсутствие, $\Delta = 0$.

Было установлено [14], что пьезоспектроскопический эффект для экситонов в кристаллах A_2B_6 со структурой ZB и W, а также имеющих переменную анизотропию (кристаллы с ДУ), может быть описан общей моделью с учетом обменного взаимодействия для экситона. Основное экситонное состояние в кристаллах со структурой сфалерита, соответствующее переходу электрона от четырехкратно вырожденной валентной зоны Γ_8 на экситонный уровень вблизи дна двукратно вырожденной (по спину) зоны проводимости Γ_6 в отсутствие всяких взаимодействий, восьмикратно вырождено (рис. 4). С учетом обменного взаимодействия это состояние $\Gamma_8 \times \Gamma_6$ в отсутствие деформации расщепляется на три состояния $E + F_1 + F_2$, расщепление этих термов пропорционально величине обменного взаимодействия для основного экситонного состояния. Оптически активным при $P=0$ является лишь одно состояние F_2 (трехкратно вырожденное) (рис. 4).

При приложении к кристаллу со структурой ZB одноосного напряжения $P \parallel \langle 111 \rangle$ симметрия кристалла понижается с T_d до C_{3v} и термы расщепляются, переходя в представления группы C_{3v} : $E \rightarrow E, F_1 \rightarrow E + A_2, F_2 \rightarrow E + A_1$.

Состоянием E группы C_3 , происшедшим из F_1 и F_2 , соответствуют уровни $E_{5,7}$ и $E_{6,8}$, а состоянию E , происшедшему из E группы T_d , соответствует пара совпадающих уровней из $E_{1,2}$ и $E_{3,4}$. Состоянию A_2 соответствует невырожденный терм из пары $E_{1,2}$, а A_1 — невырожденный терм пары $E_{3,4}$ (рис. 4) [13].

Разрешенными являются переходы в состояние A_1 в поляризации $E \parallel P$ и в состоянии E в поляризации $E \perp P$. С учетом обменного взаимодействия для экситона, которое вводится через параметр $\Delta = 4\Delta_1$, формулы, описывающие выражения для всех восьми компонент основного состояния экситона в структуре ZB при одноосной деформации $P \parallel \langle 111 \rangle$, имеют следующий вид [13]:

$$E_{1,2} = 3/2 \Delta_1 \pm |d' \epsilon'_{zz'} / \sqrt{3}| + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon'$$

$$E_{3,4} = -\Delta_1/2 \pm |2\Delta_1 + d' \epsilon'_{zz'} / \sqrt{3}| + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon',$$

$$E_{5,7} = E_{6,8} = -\Delta_1/2 \pm \sqrt{(d' \epsilon'_{zz'} / \sqrt{3})^2 + 4\Delta_1^2 - 2\Delta_1 d' \epsilon'_{zz'} / \sqrt{3}} + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon', \quad (1)$$

где компоненты приведенного тензора деформации ϵ' совпадают с главными осями тензора деформации ϵ , если ось z' направить по $\langle 111 \rangle$. При этом

$$\epsilon'_{zz'} = P/2 S_{44}, \quad \text{Sp } \epsilon' = P(S_{11} + 2S_{12}), \quad (2)$$

где S_{ij} — упругие постоянные. В формулах (1) деформационные потенциалы d' и E'_{1g} описывают расщепление и смещение экситонных уровней при единичной деформации. В общем случае, когда обменный параметр $\Delta \neq 0$, смещение экситонных состояний с P нелинейно зависит от величины нагрузки P . Спектр пьезоотражения в этом случае состоит из трех строго поляризованных компонент σ_1, σ_2, π (рис. 4).

Эти закономерности хорошо прослеживались на эксперименте для случая пьезоспектроскопического эффекта в ZnS со структурой ZB. Здесь параметр $\Delta = -3$ мэВ, и отчетливо наблюдалось триpletное расщепление основного экситонного состояния при одноосной деформации кристалла, при этом расщепление состояний E_4 и $E_{6,8}$ (π и σ_2) непосредственно определяет величину параметра Δ обменного взаимодействия для экситона [12, 13].

Наблюдаемая в исследованных нами случаях картина спектров пьезоотражения TP $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ со структурой ZB может быть описана приведенной выше теорией, если считать, что параметр обменного взаимодействия для экситона $\Delta \approx 0$.¹ В этом случае наблюдаемое дублетное расщепление экситонных состояний для перехода $\Gamma_8 - \Gamma_6$ можно рассматривать как непосредственный результат расщепления при анизотропной деформации валентной зоны Γ_8 структуры ZB на две подзоны (рис. 4). Отдельные компоненты дублета в спектре пьезоотражения отвечают экситонным переходам от каждой из этих двух подзон на экситонные уровни вблизи дна зоны проводимости Γ_6 .

Положив в формулах (1) $\Delta_1 = 0$, получаем

$$E_{1,3,5,7} = |(d'/2\sqrt{3}) S_{44} P| + E'_{1g} (S_{11} + 2S_{12}) P,$$

$$E_{2,4,6,8} = -|(d'/2\sqrt{3}) S_{44} P| + E'_{1g} (S_{11} + 2S_{12}) P. \quad (3)$$

В этом случае положение дублета линейно зависит от нагрузки P (рис. 4).

В отсутствие деформации и при $\Delta = 0$ состояние экситона соответствует представлениям E, F_1, F_2 ; при $P > 0$ оно расщепляется на два состояния, соответствующие представлениям E и E, A_1, A_2 (рис. 4). Линии $E_{1,2}$ запрещены правилами отбора, и в спектре пьезоотражения при $P \parallel \langle 111 \rangle$

¹ Такой подход для кристаллов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ следует считать справедливым, поскольку параметр обменного взаимодействия для ZnSe и CdSe мал (~ 1 мэВ); при этом уширение экситонных состояний в TP существенно больше этой величины [14].

должны присутствовать две линии $E_{3, 5, 7}$ (поляризована с $E \perp P$, σ -компонента) и $E_{4, 6, 8}$ (поляризована преимущественно с $E \parallel P$, σ - и π -компоненты) (рис. 4) [15].

Следует отметить, что в случае $P < 0$ (растяжение) расположение и относительные интенсивности линий экситонного отражения кубического кристалла (ZB) соответствуют картине экситонного отражения для анизотропных кристаллов (W и с ДУ) (рис. 4).

Поскольку положение атомов первой и второй координационных сфер в гексагональных кристаллах соединений A_2B_6 близко к тому, которое они занимают в кубической решетке, структура энергетических зон в кубической и гексагональной фазах оказывается весьма сходной. При переходе от структуры ZB к структуре W четырехкратно вырожденная валентная зона Γ_8 сфалерита (группа T_d) расщепляется на две зоны Γ_9 и Γ_7 (группа C_{3v}). В кристаллах с ДУ происходит непрерывный переход из зонной структуры ZB к зонной структуре W [7].

Экситонные серии линий поглощения (и отражения), наблюдаемые в кристаллах со структурой W, соответствуют прямым разрешенным переходам из каждой валентной подзоны на экситонные уровни вблизи дна зоны проводимости. Соответственно в вюрците имеются три экситонные серии: A ($\Gamma_9 - \Gamma_7$), B ($\Gamma_7 - \Gamma_7$)₁ и C ($\Gamma_7 - \Gamma_7$)₂. Характер экситонных спектров кристаллов с ДУ близок характеру спектров кристаллов со структурой W [16-18].

Теория пьезоспектроскопического эффекта в кристаллах со структурой W и с ДУ с учетом обменного взаимодействия для экситона была развита в [19]. Эта теория дает возможность установить соответствие между спектрами кубических кристаллов, деформированных по оси $\langle 111 \rangle$, и спектрами пьезоотражения кристаллов со структурой W и с ДУ. Это соответствие связано с тем, что группа волнового вектора в точке $k=0$ для обоих случаев является одной и той же C_{3v} .

В соответствии с [19] положение экситонных термов в деформированном кристалле со структурой W или ДУ при учете обменного взаимодействия для экситона Δ_{\perp} и Δ_{\parallel} описывается следующими зависимостями:

$$\begin{aligned} E_{1, 2} &= E_1^0 + (3/2) \Delta_{\perp}, & E_3 &= E_2^0 + (3/2) (\Delta_{\perp} \cos^2 \theta + \Delta_{\parallel} \sin^2 \theta), \\ E_4 &= E_2^0 + (3/2) (\Delta_{\perp} \cos^2 \theta - 3 \Delta_{\parallel} \sin^2 \theta), & E_{5, 6} &= (E_1^0 + E_2^0)/2 + \\ &+ (3/4) [\Delta_{\parallel} \sin^2 \theta - \Delta_{\perp} (1 + \cos^2 \theta)] \mp \\ &\mp (1/2) \sqrt{[E_2^0 - E_1^0 + (3/2) (\Delta_{\parallel} + \Delta_{\perp}) \sin^2 \theta]^2 + 36 \Delta_{\perp}^2 \cos^2 \theta}, & E_7 &= E_5, & E_8 &= E_6, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\text{tg } \theta = \sqrt{-E_3^0/E_2^0}$; E_1^0, E_2^0, E_3^0 — значения энергии дырок в валентной зоне кристалла

$$\begin{aligned} E_1^0 &= -(\Delta_c - d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} + (1/3) \Delta_{so}) + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon' \\ E_{2, 3}^0 &= (-1/2) [(\Delta_c - d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - (1/3) \Delta_{so})] \pm \\ &\pm \sqrt{(\Delta_c - d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - (1/3) \Delta_{so})^2 + (8/9) \Delta_{so}^2 + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon'}. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно выводам работы [19], в случае малости кристаллического расщепления Δ_c по сравнению со спин-орбитальным Δ_{so} формулы (4) переходят в (1) с заменой в них $d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3}$ на $(d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - \Delta_c/3)$

$$\begin{aligned} E_{1, 2} &= (3/2) \Delta_1 + (d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - \Delta_c/3) + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon', \\ E_{3, 4} &= -\Delta_1/2 \pm (2 \Delta_1 + d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - \Delta_c/3) + E'_{1g} \text{Sp } \epsilon', \\ E_{5, 6} &= -\Delta_1/2 \pm [(d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - \Delta_c/3)^2 - 2 \Delta_1 (d' \epsilon'_{xx'} / \sqrt{3} - \Delta_c/3) + 4 \Delta_1^2]^{1/2} + \\ &+ E'_{1g} \text{Sp } \epsilon', \\ E_7 &= E_5, & E_8 &= E_6. \end{aligned} \quad (6)$$

С точки зрения зонной структуры это означает, что кристаллы со структурой W и с ДУ можно рассматривать как растянутые вдоль $\langle 111 \rangle$ кубические с начальным растяжением, соответствующим расщеплению $E_B - E_A = \frac{2}{3} \Delta_c$.

Таким образом, и в случае кристаллов со структурой W и с ДУ без учета обменного взаимодействия положение линий экситонного отражения, как и в случае кубических кристаллов со структурой ZB, линейно зависит от приложений нагрузки P . Поэтому область $P < 0$ на рис. 4, с точки зрения зонной структуры, можно сопоставить как растянутым кубическим кристаллам, так и анизотропным (и ненагруженным, и сжатым вдоль $\langle 0001 \rangle$).

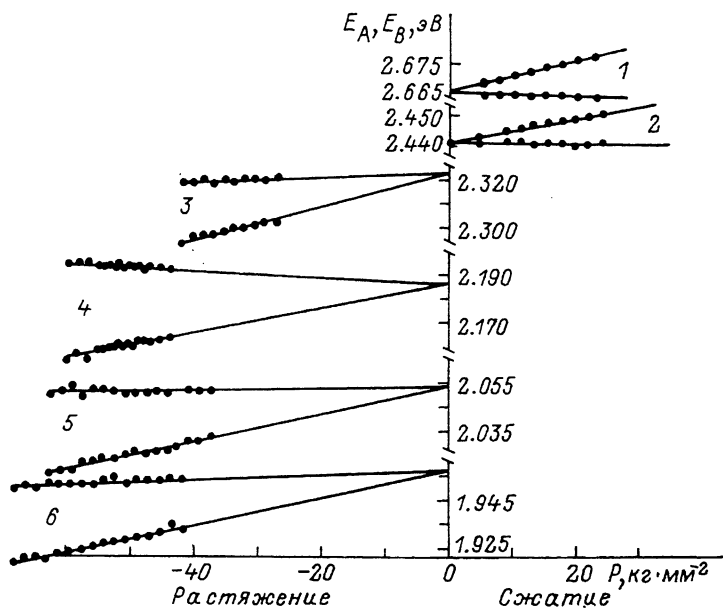


Рис. 5. Зависимость положения экситонных линий в спектре пьезоотражения кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($0 < x < 1$) от приложенного напряжения $P \parallel \langle 111 \rangle$, отнесенная к «изотропной» точке ($T=77$ К), и $P \parallel \langle 0001 \rangle$. $x=0.90$ (1), 0.74 (2), 0.57 (3), 0.45 (4), 0.31 (5), 0.22 (6).

Это соображение позволяет, проведя по экспериментальным точкам, соответствующим для анизотропных кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Se$ положениям экситонных линий отражения E_A и E_B в зависимости от нагрузки P , прямые, аппроксимировать их до взаимного пересечения (для каждой концентрации x) (рис. 3). Пересечение их дает положение «изотропной» точки — в ней зонная структура сжатого анизотропного кристалла совпадает с зонной структурой кубического (ZB). Т. е. с точки зрения зонной структуры сжатый анизотропный кристалл становится изотропным и появляется возможность рассмотреть полученные экспериментальные результаты для разных составов ТР (и разных структур) с единых позиций — от «изотропной» точки (рис. 5).

Для определения значений деформационных потенциалов d' и E'_{10} из экспериментальных зависимостей положения линий экситонного отражения от приложенной нагрузки необходимо знать упругие постоянные S_{ij} , которые определяют величины объемной (изотропной) $Sp \epsilon'$ и сдвиговой (анизотропной) частей деформации $\epsilon'_{zz'}$ (формулы (2)).

Следует отметить, что упругие постоянные S_{ij} для ТР $Zn_xCd_{1-x}Se$ не исследованы. Поэтому при их оценке мы исходили из следующего. Для $ZnSe-ZB$ S_{ij} известны из литературы [20]: $S_{44}=2.27$, $S_{11}=2.26$, $S_{12}=-0.85$ (в единицах 10^{-12} см²/дин). Для кристаллов CdSe они известны

для гексагональной модификации. Поскольку между структурами ZB и W существует большое сходство и при этом направлению $\langle 111 \rangle$ для ZB можно сопоставить направление оптической оси $\langle 0001 \rangle$ для W, то упругие константы этих структур разумно рассматривать относительно этих направлений. Поэтому при пересчете известных из литературы упругих постоянных ZB к направлению $\langle 111 \rangle$ считают, что кристалл можно рассматривать как тригональный (C_{3v}) и его полный набор констант S_{ij} определяется шестью независимыми коэффициентами, из которых пять характерны для структуры W (C_{6v}), а шестой (S_{14}) присоединяется к ним для структуры C_{3v} [19]. Тогда для упругих постоянных ZB, пересчитанных к направлению $\langle 111 \rangle$, выполняются следующие соотношения [19]:

$$S_{44}/2 = S_{33} - S_{13}, \quad (S_{11} + 2S_{12}) = S_{33} + 2S_{13}.$$

Для кристаллов ZnSe—ZB, пересчитанных к $\langle 111 \rangle$ [20], $S_{33} = 0.94$, $S_{13} = -0.19$, а для кристаллов CdSe—W $S_{33} = 1.735$, $S_{13} = -0.572$ (в единицах 10^{-12} см²/дин).

Из такого рассмотрения видно, что упругие постоянные ZnSe существенно меньше, чем S_{ij} для CdSe, что согласуется с общим выводом работы [20] о том, что для кристаллов A_2B_6 значения упругих податливостей увеличиваются с атомным номером как A-, так и B-атомов.

Тогда для кристаллов W и ДУ при $P \parallel \langle 0001 \rangle$

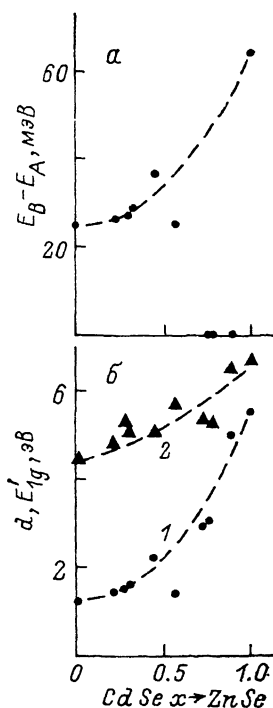


Рис. 6. Концентрационные зависимости расщепления линий экситонного отражения A и B в ТПИ $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($0 < x < 1$) при $T = 77$ К (а) и значений деформационных потенциалов d' (1) и E'_{1g} (2) для системы $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($0 < x < 1$) (б).

$$[\epsilon'_{xx'} = (S_{33} - S_{13})P, \quad Sp \epsilon' = (S_{33} + 2S_{13})P.$$

Поэтому для кристаллов ZnSe—ZB при $P \parallel \langle 111 \rangle$: $\epsilon'_{xx'} = 1.135 P$, $Sp \epsilon' = 0.56 P$; для CdSe—W при $P \parallel \langle 0001 \rangle$: $\epsilon'_{xx'} = 2.307 P$, $Sp \epsilon' = 0.59 P$ (в единицах 10^{-12} см²/дин).

Мы предположили, что величины $\epsilon'_{xx'}$ и $Sp \epsilon'$ меняются линейно от ZnSe—ZB к CdSe—W. Выводы [21] позволяют считать, что это не слишком грубое приближение.

Спин-орбитальное расщепление в ZnSe и CdSe составляет соответственно 0.43 и 0.42 эВ [22], что значительно превышает (на порядок) расщепление экситонных линий отражения A и B в гексагональных ZnSe и CdSe (рис. 6, а). Поскольку валентная зона определяется в основном анионом, то в ТПИ $Zn_xCd_{1-x}Se$ спин-орбитальное расщепление разумно считать постоянным и много большим, чем расщепление кристаллического поля Δ_c . Тогда, согласно [19], $\Delta_c = 2/3 E_{AB}$, где E_{AB} — расщепление экситонных линий отражения A и B (рис. 6, а).

Это позволяет построить теоретические зависимости по формулам (2), (6) для положения экситонных линий в кристаллах $Zn_xCd_{1-x}Se$ во всей области концентраций $0 < x < 1$ (прямые линии на рис. 3, 5). Как видно из рис. 3, 5, теория хорошо описывает эксперимент при соответствующих (рис. 6, б) значениях деформационных потенциалов. Значения деформационных потенциалов для крайних бинарных соединений CdSe и ZnSe взяты из работы [14].

Плавность концентрации зависимости деформационных потенциалов d' и E'_{1g} во всей области составов для разных типов кристаллических структур еще раз свидетельствует о возможности применения квазикубической модели для описания пьезоспектроскопического эффекта для кристаллов со структурами ZB, W и с ДУ.

Авторы выражают благодарность А. А. Каплянскому и Г. Е. Пикусу за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Ахеян А. М., Козловский В. И., Коростелин Ю. В., Насибов А. С., Попов Ю. М., Шапкин П. В. // Квант. электр. 1985. Т. 12. № 5. С. 1113—1116.
- [2] Давыдов А. А., Марков Е. В. // Неорг. матер. 1971. № 7. С. 575—579.
- [3] Бродин М. С., Витриховский Н. И., Гоер Д. Б. // УФЖ. 1970. Т. 15. № 4. С. 588—593.
- [4] Арешкин А. Г., Пекарь Г. С., Полицкий Г. Н., Попова Т. Б., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 12. С. 3743—3745.
- [5] Арешкин А. Г., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л. // Препринт ФТИ. 1988. № 1208.
- [6] Власов Ю. А., Козловский В. И., Маслов А. Ю., Насибов А. С., Каскырский Я. К., Федоров Д. Л. // Тез. 1-й Всес. конф. по физике полупроводников. Киев, 1990. № 1. С. 208—209.
- [7] Birman J. L. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 6. P. 1493—1505.
- [8] Барановский С. Д., Эфрос А. Л. // ФТП. 1973. Т. 12. № 11. С. 2233—2237.
- [9] Kleiner N. H., Roth L. M. // Phys. Rev. Lett. 1959. V 2. N 2. P. 334—336.
- [10] Thomas D. G. // J. Appl. Phys. Suppl. 1961. V. 32. N 11. P. 2298—2304.
- [11] Каплянский А. А., Суслина Л. Г. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 8. С. 2327—2328.
- [12] Бир Г. Л., Пикус Г. Е., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 4. С. 1187—1198.
- [13] Бир Г. Л., Пикус Г. Е., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 12. С. 32—3228.
- [14] Langer D. W., Euwena R. H., Coda T., Ege K. // Phys. Rev. B. 1970. V 2. N 10. P. 4005—4022.
- [15] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972. 583 с.
- [16] Miklosz J. S., Wheeler R. G. // Phys. Rev. 1967. V. 153. N 3. P. 913—923.
- [17] Гросс Е. Ф., Суслина Л. Г., Шадрин Е. Б. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 4. С. 1036—1040.
- [18] Thomas D. G., Hopfield J. J. // Phys. Rev. 1959. V. 116. N 3. P. 573—583.
- [19] Бир Г. Л., Пикус Г. Е., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л., Шадрин Е. Б. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 12. С. 3551—3565.
- [20] Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R. // Phys. Rev. 1963. V. 129. N 3. P. 1009—1017.
- [21] Васильев А. Н., Курбанов К. Р., Никифоров В. Н., Средин В. Г. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 11. М. 682—686.
- [22] Aven M., Prener J. S. // Physics and chemistry of II—VI compounds North—Holland publishing company—Amsterdam, 1967. 624 p.

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

Поступило в Редакцию
11 сентября 1990 г.