

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $ZnSe_{1-x}Te_x$

Коваль А. В., Симашкевич А. В., Сушкевич К. Д., Хельмауи А.

Несмотря на то что возможность образования твердых растворов в системе  $ZnSe-ZnTe$  известна давно [1], преодоление трудностей, связанных с получением объемных, чистых и однородных кристаллов, остается актуальной задачей. Поэтому сейчас интенсивно разрабатываются новые методы, один из которых, метод зонной сублимации, был использован нами [2]. Определенный интерес представляет исследование влияния разупорядочения кристаллической решетки при образовании твердого раствора на механизм излучательной рекомбинации. При небольшой добавке теллура к кристаллу селенида цинка обнаружен значительный рост квантового выхода люминесценции [3]. Исходя из этого, мы исследовали фотолюминесценцию (ФЛ) кристаллов твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  (при  $x \leq 0.05$ ), выращенных методом зонной сублимации.

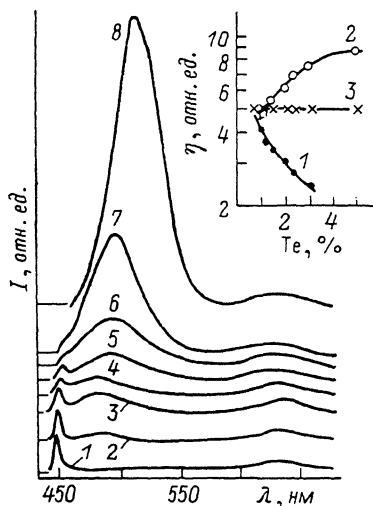


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов твердого раствора  $ZnSe_{1-x}Te_x$  при 77 К и различных значениях  $x$ .

$x$ : 1 — 0.007, 2 — 0.01, 3 — 0.012, 4 — 0.014, 5 — 0.02, 6 — 0.023, 7 — 0.03, 8 — 0.05. На вставке — зависимость интегральной эффективности излучения  $\eta$  кристаллов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  от состава при 77 К для коротковолновой (1), промежуточной (2) и длинноволновой (3).

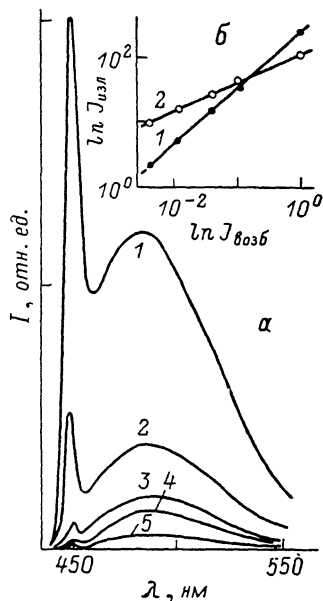


Рис. 2. Зависимость спектров ФЛ (а) и интенсивности полос излучения (б) от уровня возбуждения для твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  ( $x=0.012$ ).

а) 1 —  $J_0$ , 2 —  $0.1 J_0$ , 3 —  $0.04 J_0$ , 4 —  $0.012 J_0$ , 5 —  $0.004 J_0$ . б) полосы: 1 — коротковолновая, 2 — промежуточная.

Люминесценция возбуждалась лазером ЛГИ-21 ( $\lambda_{возб}=3370 \text{ \AA}$ ) и анализировалась монохроматором МДР-23. Сигнал ФЛ регистрировался фотоумножителем ФЭУ-51 и записывался при помощи системы синхронного детектирования.

На рис. 1 показана картина эволюции спектров ФЛ при 77 К твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  в интервале  $0 < x \leq 0.05$ . Образцы разных составов вырезались из одного и того же слитка, полученного вышеуказанным методом, что позволило значительно уменьшить влияние некоторых неконтролируемых технологических факторов на анализ результатов проведенного исследования. Видно, что структура спектра ФЛ твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  с наименьшей концентрацией теллура (кривая 1) состоит из двух полос: коротковолновой при  $h\nu=2.784 \text{ эВ}$  и длинноволновой с максимумом при  $h\nu=1.98 \text{ эВ}$ . С увеличением концентрации  $ZnTe$  в спектрах ФЛ (кривые 2—8) появляется промежуточ-

ная полоса. Ее интенсивность и полуширина увеличиваются с ростом  $x$  от 0.007 до 0.05, а положение максимума смещается соответственно от 2.64 к 2.41 эВ. Одновременно с этим наблюдаются уменьшение интенсивности и уширение коротковолновой полосы, которая уже при  $x=0.05$  не проявляется. Следует отметить независимость положения длинноволновой полосы, ее полуширины и интенсивности от состава твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$ .

Для определения природы обнаруженных полос было изучено их поведение в зависимости от уровня возбуждения и температуры. Для более точного сравнения с литературными данными [4] рассмотрим эти результаты для состава при  $x=0.007$ . Нами выявлено, что с ростом уровня возбуждения интенсивность ФЛ растет по закону  $J_{ФЛ} \sim J_{возб}^{0.9}$ , а ее полуширина с ростом температуры растет пропорционально  $1.8 kT$ . Данные зависимости, а также положение максимума коротковолновой полосы указывают на то, что ее природа обусловлена излучением, связанным с рекомбинацией свободных экситонов. Свидетельством этого является и тот факт, что температура экситонов, определенная по коротковолновому спаду исследуемой полосы, составляет 80 К и близка к температуре решетки. Смещение положения коротковолновой полосы с ростом  $x$  коррелирует с соответствующим уменьшением ширины запрещенной зоны в зависимости от состава [1, 5]. Для состава с  $x=0.007$  коэффициент температурного смещения коротковолновой полосы близок к коэффициенту температурного смещения ширины запрещенной зоны  $ZnSe$  [6].

Сравнение спектров ФЛ кристаллов твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$ , приведенных в данной статье, с данными работы [7], где исследовалась катодолюминесценция (КЛ) аналогичных твердых растворов с  $x \leq 0.02$ , указывает на идентичность поведения промежуточной полосы в том и другом спектрах. Действительно, полосы соответствующих составов расположены в одной и той же области спектра; сравнимы полуширины полос при 77 К в спектре ФЛ и в спектре КЛ того же состава; аналогичны зависимости интенсивности излучения промежуточной полосы от интенсивности возбуждения (рис. 2). Из температурной зависимости интенсивности промежуточной полосы состава с  $x=0.014$  определена термическая энергия активации состояний, ответственных за эту полосу, которая оказалась порядка 100 мэВ (сравнимая величина получена и из спектров КЛ). Таким образом, учитывая поведение промежуточной полосы в зависимости от состава, уровня возбуждения, температуры и опираясь на исследования КЛ, приведенные в работе [7], а также на результаты исследования авторов [3, 5, 8], можно заключить, что появление этой полосы в спектре ФЛ твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  обусловлено рекомбинацией экситонов, локализованных на кластерах, состоящих из близко расположенных атомов теллура ( $Te_2$ ,  $Te_3$ ) при их малых концентрациях в твердых растворах, и крупномасштабными флуктуациями состава твердых растворов при больших концентрациях теллура. Следует отметить также, что при 77 К в исследуемой области составов наблюдается значительное увеличение интегральной интенсивности излучения промежуточной полосы с ростом концентрации теллура.

В литературе [9, 10] имеются противоречивые сведения о природе длинноволновой полосы. Как показано выше, нами установлены независимость положения длинноволновой полосы от состава, уровня возбуждения и температуры, независимость полуширины и интенсивности излучения от состава, ее симметричность для всех составов исследуемых твердых растворов. Это свидетельствует о том, что центры, ответственные за излучение этой полосы при 77 К, не меняют свой характер при перестройке кристаллической решетки за счет увеличения концентрации атомов теллура. Тем не менее данные признаки пока не позволяют сделать вывод о природе центров, ответственных за длинноволновую полосу.

Таким образом, в результате исследования ФЛ твердых растворов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  при 77 К установлено, что природа коротковолновой полосы обусловлена аннигиляцией свободного экситона. Природа промежуточной полосы, по-видимому, обусловлена образованием кластеров, состоящих из нескольких атомов теллура, и крупномасштабными флуктуациями состава твердых растворов.

В заключение авторы выражают благодарность К. И. Антонюку за проведение рентгеноструктурного анализа.

- [1] Larach S., Shrader R. E., Stoker C. F. — Phys. Rev., 1957, v. 108, N 3, p. 587—589.  
 [2] Симашкевич А. В., Сушкевич К. Д. — Изв. АН МССР, серия физ.-тех. и мат. наук, 1983, № 2, с. 47—49.  
 [3] Reznitsky A., Permogorov S., Verbin S., Naumov A., Korostelin Yu., Novozhilov V., Prokov'ev S. — Sol. St. Commun., 1984, v. 52, N 1, p. 13—16.  
 [4] Baltramiejunas R., Kuokstis E., Zukauskas A. — Sol. St. Commun., 1982, v. 44, N 6, p. 955—957.  
 [5] Наумов А. Ю., Пермогоров С. А., Попова Т. Б., Резницкий А. Н., Жулай В. Я., Новожилов В. А., Спендфаров Н. Н. — ФТП, 1987, т. 21, в. 2, с. 350—353.  
 [6] Вавилов В. С., Ву Зоан Мьен, Иванова Г. Н., Недеогло Д. Д., Чукичев М. В., Симашкевич А. В. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 5, с. 1457—1462.  
 [7] Акимова И. В. и др. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 6, с. 1734—1741.  
 [8] Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Вербин С. Ю. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, в. 10, с. 2019—2025.  
 [9] Ваксан Ю. Ф., Малущин Н. В., Сердюк В. В. — ЖПС, 1976, т. 25, в. 5, с. 832—835.  
 [10] Bouley J. C., Blanconnier P., Herman A., Ged P., Henoc P., Noblanc J. P. — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, N 8, p. 3549—3555.

Кипшиневский  
государственный университет

Получено 14.10.1987  
Принято к печати 20.10.1987

*ФТП, том 22, вып. 5, 1988*

## К ВОПРОСУ О ДВУХЭЛЕКТРОННОМ ОБМЕНЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb(Sn)Se$

Земсков Б. Г., Любимов В. С., Мартынюк А. Н., Артемова А. А.,  
Пермяков Ю. В., Ионов С. П.

В настоящее время одно из центральных мест в исследовании процессов локализации и делокализации электронной плотности занимает проблема подвижности электронных пар малого радиуса ( $10^{-7}$ — $10^{-3}$  см). Выдвинутая впервые [1] в рамках концепции туннельных и туннельно-активационных химических связей [2] идея о возможности двухэлектронного переноса в кристаллах смешанно-валентных соединений в последующем была подвергнута подробному теоретическому анализу на основе различных модельных представлений [3]. В работе [4] на основе двухэлектронного обмена был объяснен фазовый переход кристаллов  $Cs_2SbCl_6$  из неупорядоченной модификации в упорядоченную, а авторы [5] наблюдали двухэлектронную динамику между ионами  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ , входящими в состав твердого раствора  $Pb_{96.3}Sn_{1.7}NaTiSe_{100}$ . В ходе гамма-резонансных исследований этого твердого раствора было показано, что возрастание температуры от 80 до 295 К приводит к уширению и сближению на  $\sim 1$  мм/с линий мессбауэровского поглощения, соответствующих состояниям  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ .

В настоящей работе сообщаются результаты впервые проведенных мессбауэровских измерений на образцах  $Pb_{96.3}Sn_{1.7}NaTiSe_{100}$  в диапазоне температур 4—373 К, а также излагается метод определения характерного времени релаксации электронов и его изменения с температурой. Определена энергия активации этого процесса. Образцы для исследований были получены методом сплавления исходного компонента в вакуумированных кварцевых ампулах [6]. Для синтеза использовался изотоп  $^{119}Sn$ . Синтезированные образцы подвергались длительному двухступенчатому отжигу. Для мессбауэровских измерений использовался гамма-резонансный спектрометр с лазерным интерферометром и источником в матрице  $CaSnO_3$  активностью  $9 \cdot 10^7$  Бк и собственной шириной спектральной линии 0.38 мм/с. Для поддержания и регулирования температуры образца использовался автоматизированный криогенный комплекс. Для уменьшения погрешностей, связанных с влиянием геометрических факторов на вид спектра, использовалась схема с движущимся поглотителем, толщина которого составляла 0.23 мг/см<sup>2</sup> по  $^{119}Sn$ .