

## ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ $ZnS$ С ДЕФЕКТАМИ УПАКОВКИ

*А.И.Рыскин, Л.Г.Суслина, Г.И.Хилько, Е.Б.Шадрин*

$ZnS$  – типичный представитель обширной группы кристаллов, имеющих две полиморфные модификации – кубическую (сфалерит) и гексагональную (вюртцит) [1]. Структуры сфалерита (вюртцита) можно представить, как две взаимопроникающие плотнейшие кубические (гексагональные) упаковки ионов серы и цинка. При росте кристаллов плоскостью плотнейшей упаковки возможно образование дефектов, т.е. неправильно уложенных слоев плотнейшей упаковки. Таким образом, в кубическом  $ZnS$  возникают слои, уложенные в соответствии с гексагональной упаковкой (и наоборот). Если охарактеризовать кристалл вероятностью  $\alpha$  того, что слой плотнейшей упаковки будет дефектным и положить в сфалерите  $\alpha = 0$ , то в сфалерите с дефектами упаковки  $0 < \alpha < 1$ , а вюртцит можно рассматривать как структуру с  $\alpha = 1$ .

Экситонные спектры кубического и гексагонального  $ZnS$  известны [2,3]. В настоящей работе исследованы экситонные спектры кристаллов  $ZnS$  со значительной концентрацией дефектов упаковки.

Были сняты спектры отражения кристаллов четырех типов. 1. Сфалерит, полученный по методу гидротермального синтеза. Кристаллы весьма совершенны по структуре ( $\alpha = 0$ ). 2. Сфалерит, выращенный из расплава под давлением. Большое количество дефектов упаковки делает кристаллы анизотропными\* ( $\alpha = 0,10^{**}$ ). 3. Сфалерит, выращенный по тому же методу, но с добавкой 0,01% Al; введение примеси стимулирует образование дефектов и увеличивает  $\alpha$  до 0,25. 4. Вюртцит, выращенный из газовой фазы, совершенные кристаллы ( $\alpha = 1$ ).

Съемка спектров производилась при  $T = 4,2^\circ K$ . Линии отражения (угол отражения  $25^\circ$ ) имели форму нормальной дисперсионной кривой. За резонансную частоту принималась середина между максимумом и минимумом дисперсионной кривой. На рис.1 схематически изображены

---

\* В сфалерите четыре плоскости плотнейшей упаковки –  $\{111\}$ , в каждой из которых может, в принципе, образоваться дефект упаковки. Однако, кристалл растет определенной плоскостью  $\{111\}$  и дефекты упаковки образуются именно в ней; это выделяет одну ось третьего порядка  $[111]$  из четырех (в области дефекта упаковки она совпадает с осью  $[0001]$  вюртцита), что приводит к анизотропии кристалла.

\*\*  $\alpha$  определено по величине двупреломления  $\delta n$  в предположении, что  $\delta n$  пропорционально числу слоев, уложенных в соответствии с гексагональной плотнейшей упаковкой, т.е., что  $\delta n = \alpha \delta n_0$  ( $\delta n_0$  – двупреломление вюртцита). Вышеприведенное соотношение было проверено на политипах  $ZnS$  (структурах с регулярным чередованием кубической и гексагональной упаковок), для которых возможно независимое определение  $\delta n$  и  $\alpha$  [4].

спектры исследованных кристаллов. Для сравнения на рис.2 представлены структуры энергетических зон сфалерита и вюртцита в точке  $k=0$ \*\*\*. Тригональная составляющая кристаллического поля расщепляет зону  $\Gamma_8$  сфалерита на две зоны  $\Gamma_9$  и  $\Gamma_7$ , (а также смешивает зоны  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$ ). Можно также отметить, что ширина запрещенной зоны, равно как и спин-орбитальное расщепление в вюртците больше, чем в сфалерите.

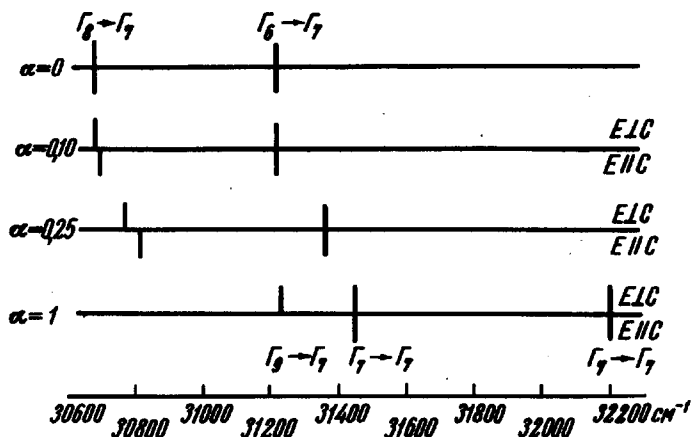


Рис.1

На рис.2 видно, что возникновение в кристаллах сфалерита дефектов упаковки приводит к расщеплению и смещению экситонных линий; оба эффекта возрастают с увеличением концентрации дефектов упаковки\*\*\*\*. Эти изменения в спектре, очевидно, являются следствием расщепления и смещения энергетических зон сфалерита под влиянием среднего поля  $V$  дефектов упаковки, нерегулярно распределенных по кристаллу (вдоль оси третьего порядка) \*\*\*\*\*.

Таким образом, по отношению к экситону большого радиуса\*\*\*\*\* кристалл с дефектами упаковки выступает как новая среда с параметрами, зависящими от концентрации дефектов упаковки.

Представляет интерес исследовать зависимость  $V(\alpha)$ . Можно думать, что при малых значениях  $\alpha$ , когда расстояние между дефектами упаковки становится соизмеримым с  $R$ , экситон перестает воспринимать дефекты упаковки в среднем и только рассеивается на них.

\*\*\* Ввиду того, что энергия связи экситона в ZnS мала ( $\sim 0,05$  эв) экситонный спектр непосредственно отражает структуру энергетических зон кристалла в точке  $\bar{k} = 0$ .

\*\*\*\* Изменения в узколинейчатых спектрах кристаллов ZnS с дефектами упаковки отмечены в работе [5].

\*\*\*\*\* На возможность введения среднего потенциала при рассмотрении зонной схемы кристаллов ZnS с дефектами упаковки впервые указал Бирман [6].

\*\*\*\*\* Боровский радиус экситона в ZnS  $R = 30 \text{ \AA}$  [3].

Действительно, анализ экспериментальных данных показывает, что смещение и расщепление экситонных линий сфалерита нелинейно зависит от  $\alpha$  и, в частности, при  $\alpha = 0,10$  непропорционально мало (порядка одного процента от смещения и расщепления линий при переходе от сфалерита к вюрциту)\*\*\*\*\*.

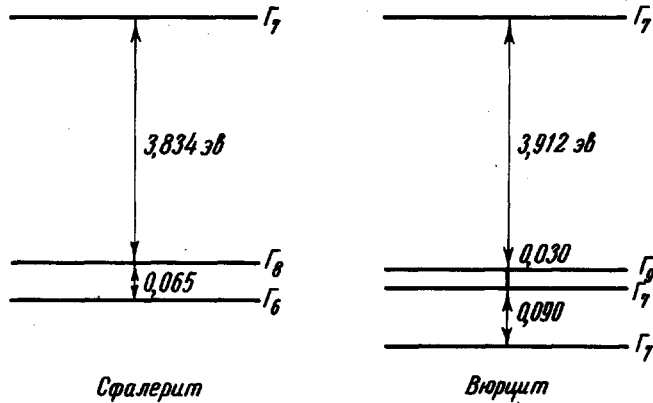


Рис.2

Напротив, для политипов ZnS (в области  $0,1 < \alpha < 0,5$ ) найдено, что граница собственного поглощения расщепляется (в двух поляризациях) и смещается линейно в зависимости от  $\alpha$  [4]. По-видимому, различный характер зависимости от  $\alpha$  в этих двух случаях обусловлен тем, что при междузонных переходах генерируются электроны с  $k \sim 2\pi/\lambda$  ( $\lambda \approx 3000 \text{ \AA}$  — длина волны, соответствующая краю собственного поглощения), а при построении волновой функции экситона используется область  $\vec{k}$  — пространства с  $(k) \sim \pi/R$ .

Поскольку  $\lambda \gg R$ , усреднение по дефектам упаковки в первом случае происходит вплоть до значительно меньших значений  $\alpha$ , чем во втором, и отклонения от линейности при  $\alpha \sim 0,1$  для междузонных переходов будут пренебрежимо малы.

Мы признательны В.Н.Войцеховскому, К.К.Дубенскому и К.Н.Ивановой за выращивание кристаллов и Э.И.Рашбе за обсуждение результатов.

Государственный  
Оптический институт  
им.С.И.Вавилова

Поступило в редакцию  
23 февраля 1968 г.

\*\*\*\*\* При  $\alpha = 0,10$  среднее расстояние между дефектами упаковки  $\ell = d/\alpha$  ( $d = 3,1 \text{ \AA}$  — расстояние между двумя слоями плотнейшей упаковки) равно  $31 \text{ \AA}$ , т.е. практически совпадает с  $R$ .

## Литература

- [1] A.R.Varma, P.Krishna. Polymorphism and polytypism in crystals, John Wiley and Sons, New York, 1966.
- [2] A.Lempicki, J.Birman, H.Samelson, G.Newmark. Proc. Int. Conf. Semiconductors physics, Paris, 1964, 877.
- [3] J.C.Miklosz, R.G.Wheeler. Phys. Rev., 153, 913, 1967.
- [4] O.Brafman, J.T.Steinberger. Phys. Rev., 143, 501, 1966.
- [5] К.В.Шалимова, Н.К.Морозова. Оптика и спектроскопия, 19, 939, 1965.
- [6] J.L.Birman. Phys. Rev., 115, 1493, 1959.