

ПИКОСЕКУНДНАЯ КИНЕТИКА СВЕЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭКСИТОНОВ В ZnO

С.Ф.Савиухин, А.М.Фрейберг, В.В.Травников

Впервые показано, что существенная доля экситонной люминесценции кристаллов ZnO обусловлена экситонами, связанными на поверхностных центрах. Предполагается, что обнаруженные аномально малые времена жизни (~ 60 пс) поверхностных экситонов обусловлены оже-процессами.

При возбуждении полупроводников фотонами с энергией выше края запрещенной зоны E_g создаются свободные носители заряда и экситоны, быстро локализующиеся на различных дефектах. Вследствие высокого коэффициента поглощения фотонов такой энергии основная масса экситонов и носителей образуется в узком приповерхностном слое полупроводника. Поэтому можно предположить существенную роль поверхностных дефектов в локализации свободных возбуждений. В настоящей работе впервые показано, что в фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов ZnO при гелиевых температурах и однофотонном межзонном возбуждении практически всегда присутствует интенсивная полоса свечения поверхностных локализованных экситонов.

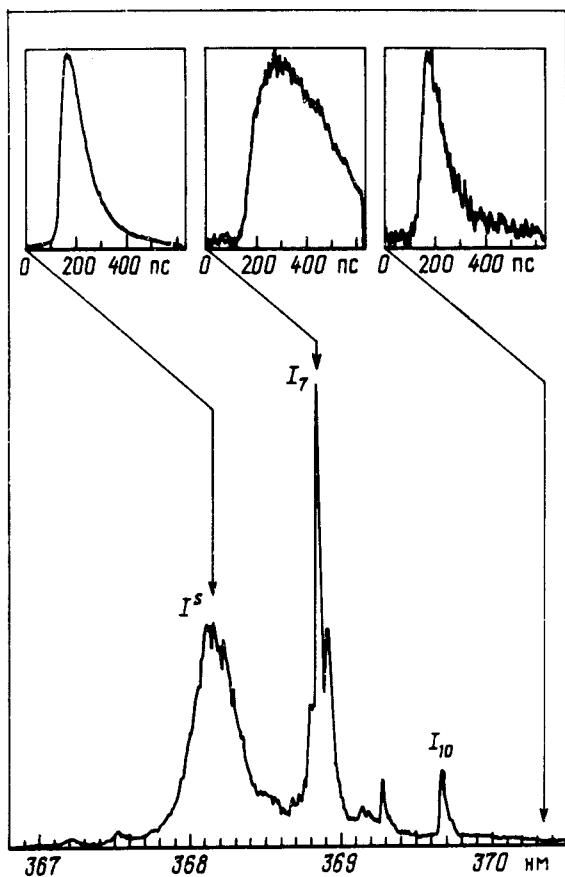


Рис. 1

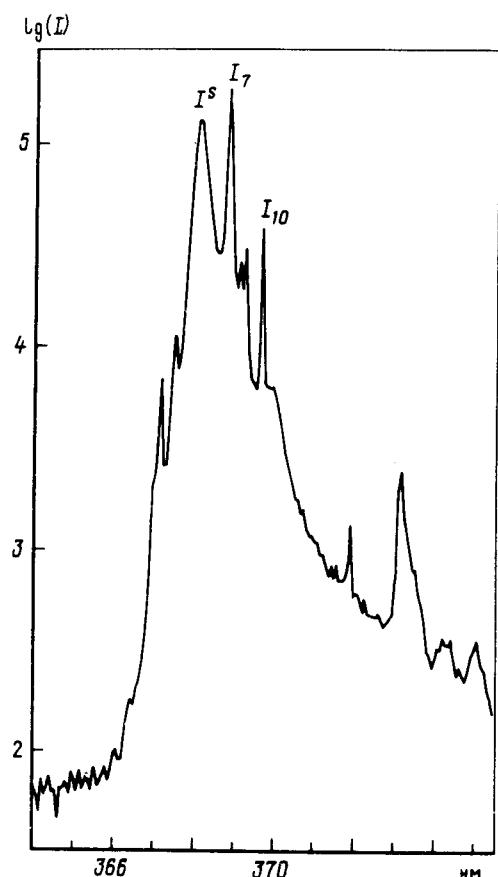


Рис. 2

Люминесценция ZnO при температуре 4 К возбуждалась второй гармоникой квазинепрерывного синхронно накачиваемого лазера на красителе. Длина волны возбуждения 310 нм, длительность импульсов 3 пс при частоте следования 82 МГц и средней мощности до 2 мВт. Спектральное и временное разрешения составляли одновременно 2 Å и 3 – 5 пс соответственно¹. Стационарные спектры свечения регистрировались методом счета фотонов.

На рис. 1 представлен исследованный участок спектра ФЛ. Сверху на вставках показано временное поведение различных компонент этого спектра. Линия I_7 – свечение экситонов, связанных на нейтральных донорах в объеме². Времена нарастания и затухания этого свечения, характеризующие образование и распад экситонного комплекса, 100 ± 20 и 350 ± 50 пс соответственно³. Линия I_{10} также является свечением объемных связанных экситонов с таким же временем нарастания и временем затухания 700 ± 50 пс.

В спектре ФЛ всех исследованных образцов наблюдалась относительно широкая полоса свечения, обозначенная нами I^s . Эта полоса характеризуется существенно более быстрой кинетикой – время нарастания 18 ± 5 пс и затухания 60 ± 15 пс. Полоса имеет характерный длинноволновый хвост с таким же времененным поведением до ~ 372 нм. Наличие этого хвоста особенно наглядно видно, если представить спектр в логарифмическом масштабе (рис. 2). Спектральное положение I^s , высокая относительная интенсивность свечения и наличие длинноволнового хвоста позволяют предположить, что как и в случае CdS^{4, 5}, мы имеем дело с поверхностными связанными экситонами.

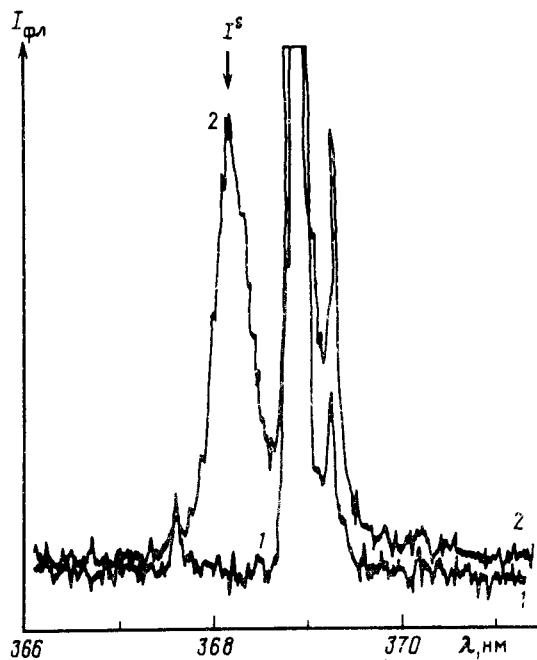


Рис. 3

Для доказательства поверхностного происхождения полосы I^s был измерен спектр ФЛ непосредственно после скальвания кристалла в жидким гелием, что обеспечивает чистоту исследуемой поверхности. В этом случае полоса I^s не наблюдается (рис. 3, спектр 1). После суточного пребывания на воздухе и последующего охлаждения в спектре вновь появляется свечение I^s (спектр 2). Следует также отметить существенное уменьшение интенсивности I^s после предварительной засветки поверхности фотонами с $h\nu > E_g$.

Полученные данные показывают, что в состав локализующих экситоны около поверхности центров входят, по-видимому, адсорбированные атомы или молекулы газов. Это хорошо объясняет отсутствие полосы I^s на свежем сколе, а также влияние засветки, которая приводит к уменьшению плотности поверхностных центров за счет десорбции.

Асимметрическая форма линий с затянутым длинноволновым хвостом характерна для излучения экситонов, связанных на нейтральных центрах в объеме в случае когда расстояние между центрами становится сравнимым с боровскими радиусами экситонов⁶⁻⁸. Происхождение хвоста при этом может быть обусловлено либо штарковским сдвигом энергии связанного экситона в электрическом поле ближайших к центру ионизированных (компенсированных) примесей^{6,9}, либо взаимодействием связанного экситона с другими близко расположеными нейтральными примесями^{8,10}. Наблюдаемые особенности полосы I^s могут быть поняты, если предположить, что она обусловлена экситонами, локализованными на нейтральных поверхностных центрах акцепторного типа, концентрация которых соответствует указанным выше условиям возникновения длинноволнового хвоста. Такие поверхностные центры могут возникать при захвате отрицательно заряженными поверхностными состояниями (основной тип поверхностных состояний ZnO при отсутствии освещения) фотовозбужденных дырок.

Наблюдаемая величина времени затухания поверхностных экситонов (τ) существенно меньше излучательных времен жизни, характерных для связанных экситонов. Укорачивание τ равно как и появление длинноволнового хвоста можно было бы объяснить воздействием электрического поля заряженных поверхностных состояний. В этом случае естественно было бы ожидать заметного уменьшения τ в длинноволновом хвосте I^s за счет полевой диссоциации в больших полях, обеспечивающих сдвиг энергии связанного экситона. Однако этого на эксперименте не наблюдается.

Измеренная величина τ согласуется с оценками, характеризующими оже-распад возбужденных состояний экситонов, связанных на нейтральных центрах в объеме ($\sim 10^{-10}$ с¹¹). Мы предполагаем, что оже-распад и определяет кинетику затухания I^s . По отношению к основным состояниям связанных экситонов в объеме экситоны, локализованные на поверхностных центрах, являются возбужденными состояниями, поскольку при перемещении центра из объема на поверхность волновая функция связанного экситона должна трансформироваться от функции типа $1s$ к функции типа $2p$. В результате этого, а также в результате других возможных действий поверхности для поверхностных экситонов могут сниматься симметрийные запреты на оже-распад, характерные для связанных экситонов в объеме¹¹. Однаковость τ по хвосту I^s в рамках предлагаемой модели может быть связана с тем, что увеличение энергии локализации экситонов за счет приближения других центров не будет сопровождаться существенным изменением боровских радиусов движения носителей (около одного из центров), определяющих соответствующие интегралы перекрытия.

Расчеты, выполненные в⁸, показывают, что и вероятность излучательных переходов может не претерпевать существенных изменений при сильном увеличении локализации экситонов за счет воздействия соседних центров. Однако, аномально малая величина τ делает, с нашей точки зрения, наиболее вероятным процессом, ответственным за затухание I^s , оже-распад.

Для окончательного установления механизмов излучения и кинетики поверхностных экситонов необходимы дальнейшие исследования. Вместе с тем, следует отметить, что предлагаемый механизм оже-распада поверхностных экситонов представляется весьма эффективным и может быть одним из претендентов на конкретный механизм еще не достаточно изученной поверхностной рекомбинации.

Авторы выражают благодарность Харченко В.А. за полезные обсуждения.

Литература

1. Аниялг А.О. и др. Письма в ЖТФ, 1982, 23, 1461.
2. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка, получение и оптические свойства. М.: Наука, 1981.
3. Савиухин С.Ф., Фрейберг А.М. Тез. докл. Всесоюзн. совещания "Экситоны в полупроводниках-88", 1988, с. 109.
4. Травников В.В. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 357.

5. Травников В.В. Изв. АН СССР, сер. физ., 1988, 52, 758.
6. Kukimoto H. et al. Phys. Soc. Jap. 1970, 28, 110.
7. Горбунов М.В., Каминский А.С. ЖЭТФ, 1985, 88, 852.
8. Агекян В.Ф. и др. ЖЭТФ, 1987, 92, 1770.
9. Hanamura E. J. Phys. Soc. Jap., 1970, 28, 120.
10. Pan D.S. et al. Phys. Rev. B, 1980, 21, 3581.
11. Гельмонт Б.Л. и др. ЖЭТФ, 1988, 94, 322.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13 июля 1989 г.