

МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ЭКСИТОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С БОЛЬШОЙ ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ ЭКСИТОНА (ZnO)

*В.Г.Литовченко, В.Н.Бабенцов, Д.В.Жорбутак,
М.Т.Иванийчук*

В спектрах низкотемпературной люминесценции ZnO при больших уровнях возбуждения обнаружена серия линий, обусловленная формированием полиэкситонных комплексов. Показано образование связанной электронно-дырочной жидкости на основе упомянутых комплексов.

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных исследованию серий узких линий фотолюминесценции (ФЛ), возникающих с длинноволновой стороны от линии излучения связанного экситона в кремнии легированном элементами III и V групп [1 — 3]. Появление таких линий объясняется излучательным распадом многочастичных комплексов, образующихся при последовательном связывании на примеси одного, двух и т. д. экситонов [4].

Представляет интерес исследование коллективных свойств экситонов в полупроводниках с большой энергией связи, для которых ожидается значительное повышение критической температуры T_K существования электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) по сравнению с классическими полупроводниками Ge и Si, поскольку $kT_K \approx 0,1 E_{ex}$ [5]. Для интенсивностей возбуждения, предшествующих образованию ЭДЖ, в полупроводниках с большим значением E_{ex} возможно специфическое проявление экситонов в виде связанных экситонных комплексов. В этом отношении подходящим материалом является ZnO , имеющий энергию связи экситона $E_{ex} = 59$ мэВ [6].

Краевая низкотемпературная люминесценция в ZnO при слабом возбуждении, как известно, определяется излучательной рекомбинацией свободных и связанных экситонов, а при большой интенсивности возбуждения ($L_{возб} \geq 0,2$ МВт/см²) появляются широкие полосы более длинноволнового излучения [7, 8], о природе которого до настоящего времени нет единой точки зрения.

В настоящей работе исследовано развитие спектров ФЛ монокристаллов ZnO с повышением уровня возбуждения, что дало возможность проследить процесс образования ЭДЖ на основании полиэкситонно-примесных комплексов (m -ЭПК, где m — число экситонов, связанных с данной примесью).

Люминесцентное излучение анализировалось монохроматором СЛЛ-1 с фотоэлектрической записью спектров. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ и мощностью 3,4 МВт/см². Исследования проведены при $T = 4,2\text{K}$.

При слабом возбуждении в спектре краевого излучения ZnO доминировала полоса с $\lambda = 3690 \text{ \AA}$, обусловленная излучательной рекомбинацией экситона, связанного на мелком акцепторе [7]. С повышением плотности возбуждения L последовательно появляются линии с $\lambda = 3694 \text{ \AA}$,

$\lambda = 3697 \text{ \AA}$, которые при дальнейшем увеличении L преобразуются в широкую полосу ФЛ (рис. 1, F).

Подобные по структуре линии излучения впервые наблюдались в Si [1], где установлена их полиэкситонная природа. В прямозонных полупроводниках существование m -ЭКК предполагалось в [9, 10].

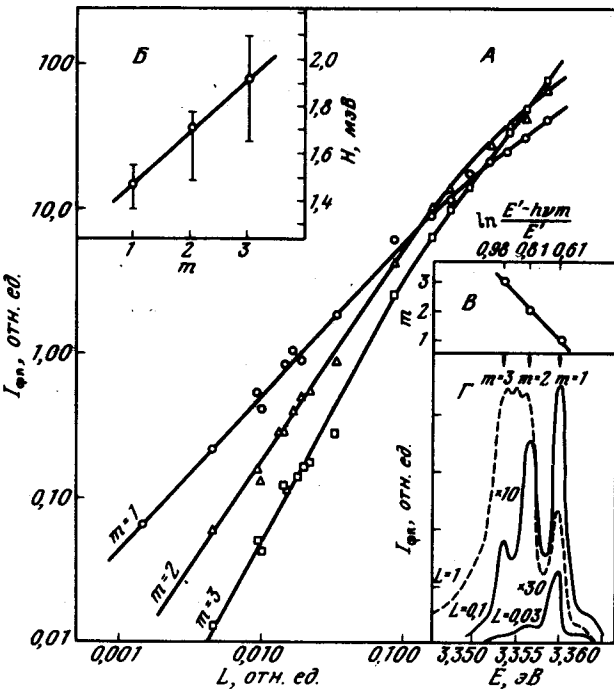


Рис. 1. А — Зависимость интенсивности линий излучения $I_{\text{фл}}$ m -ЭКК от интенсивности возбуждения L ; Б — полуширина H линий m -ЭКК; В — серийная зависимость положения линий m -ЭКК; Г — спектры ФЛ m -ЭКК при различных L

Обнаруженные нами линии излучения в ZnO обладают характерными чертами излучения m -ЭКК (рис. 1): 1) они расположены с длинноволновой стороны от линии излучения связанного экситона ($m = 1$); 2) с повышением уровня накачки последовательно появляются более длинноволновые линии ($m = 2$; $m = 3$); 3) полуширина H линий не превышает $1,5 \pm 2$ мэВ; 4) наблюдается заметное увеличение H по мере увеличения m ; 5) интенсивность линий различным образом зависит от интенсивности накачки $I \sim L^n$; для линии с $m = 1$ зависимость линейна, для линий с $m = 2$ и $m = 3$ — сверхлинейна, причем чем больше m , тем более резким является наклон зависимости ($n \geq 2$). При излучательном распаде комплекса ($m \rightarrow m - 1$) наблюдаемая энергия фотона есть разность энергий начального и конечного состояния: $h\nu_m = E_g - E_{ex} - E_m = h\nu_{ex} - E_m$, где E_m — энергия связи экситона в m -комплексе. В наших опытах получены следующие значения $E_m = 16,8; 20,4; 23,1$ мэВ (для $m = 1, 2, 3$, соответственно). Оказалось, что наблюдавшиеся нами линии, как и для Si [2], удается описать слабой серийной зависимостью типа $E_m = E^*(1 - Ae^{-\alpha m})$, где $E^* = 37,2$; $A = e^{0,45}$; $\alpha = 0,18$ (рис. 1, B) либо $E_m \sim (m + 0,5)^{1/2}$ [11], в отличие от $1/m^2$, предсказываемой в рамках водородоподобной модели. Величина E^* по физическому содержанию определяется формированием по m -ЭКК связанной ЭДЖ-фазы: $h\nu_{\text{эдж}} = h\nu_{ex} - E^*$.

На основании статистики формирования и распада m -ЭПК может быть качественно предсказан характер зависимости $I(L)$ для каждой из линий:

$$n_m = (C\tau_{\text{ЭПК}})^m N_d e^{-C\tau_{\text{ЭПК}} n_{ex}} \frac{n_{ex}^m}{m!} \sim \frac{L^m}{m!} \quad (\text{поскольку } n_{ex} \approx L(CN_d + \tau_{ex}^{-1})).$$

Для $m=1, 2, 3, \dots$ (при малых интенсивностях ($C\tau_{\text{ЭПК}} n_{ex} \ll 1$) предсказывается, соответственно, линейная, квадратичная и т. д. зависимости, что качественно соответствует эксперименту (рис. 1, А).

Оболочечная модель [4] предсказывает появление m -ЭПК только для полупроводников с вырожденными зонами. В связи с этим для однодлинных прямозонных полупроводников следует предположить наличие переходов с участием достаточно сильно разнесенных возбужденных состояний примесных центров ($\Delta E \approx 3$ мэВ), что естественно для не слишком мелких центров ($E_{t,C} \approx 80$ мэВ) [11]. Таким образом, в ZnO возможно существование m -ЭПК, по крайней мере с числом экситонов, связанных с примесным центром, равным трем.

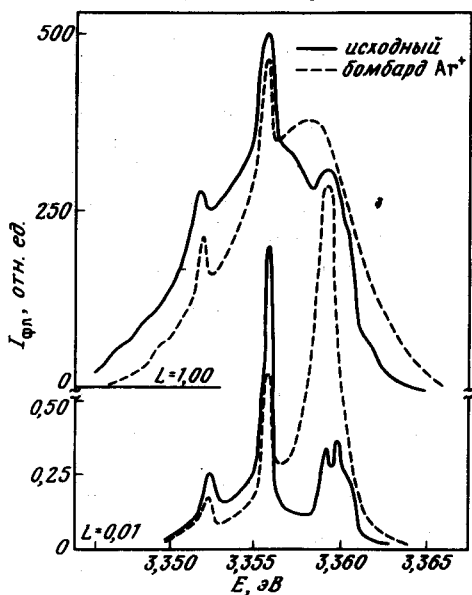


Рис. 2. Спектры ФЛ исходного и бомбардированного ионами Ag^+ образца ZnO

Как отмечалось выше, при достаточно больших уровнях возбуждения ($L \geq 1$ МВт/см²) линии излучения $\lambda = 3694 \text{ \AA}$, $\lambda = 3697 \text{ \AA}$ преобразуются в широкую линию, называемую в [8] M -полосой. Ее возникновение объясняется в рамках биекситонной модели. В нашем случае модель свободных биекситонов представляется маловероятной, так как экспериментально наблюдаемая форма линии ФЛ не соответствует теоретически рассчитанной (см., например, [12]). С другой стороны, аналогичная M -полоса в CdS [9, 10] объясняется излучательным распадом m -ЭПК, которые служат центрами конденсации электронно-дырочной плазмы в ЭДЖ. Полученные нами результаты подтверждают последнюю модель.

Существенное влияние на спектр ФЛ ZnO оказывает ионно-плазменная (Ag^+) обработка поверхности, которая, как известно, создает зна-

чительные механические поля, полуметаллические островки (за счет изменения стехиометрического состава полупроводника), простые поверхностные дефекты. Последние могут быть центрами связывания одно- и поли-ЭПК. Изменения в спектре ФЛ, возникающие в результате ионно-аргонной бомбардировки ($E = 1$ кэВ, $D = 10^{15}$ ион/см²) представленные на рис. 2 при малых и больших ($L \approx 1$ МВт/см²) уровнях, накачки, свидетельствуют об образовании на поверхности ZnO *m*-ЭПК, которые в условиях большой плотности центров проявляются в виде широкой полосы излучения.

Таким образом, в спектрах низкотемпературной ($T = 4,2$ К) фотолюминесценции монокристаллов ZnO обнаружены новые полосы излучения, возникающие с повышением плотности возбуждения. Получены доказательства полиэкситонной природы этих полос. Проведенный анализ позволяет заключить, что формирование связанной электронно-дырочной жидкости происходит на основе полиэкситонно-примесных комплексов.

Институт полупроводников
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
2 августа 1979 г.

Литература

- [1] А.С.Каминский, Я.Е.Покровский. Письма в ЖЭТФ, 11, 381, 1970; ЖЭТФ, 75, 1037, 1978.
- [2] R.Sauer. Phys. Rev. Lett., 31, 376, 1973.
- [3] В.Д.Кулаковский, А.В.Малявкин, В.Б.Тимофеев. ЖЭТФ, 76, 272, 1979.
- [4] G.Kirczenow. Can. J. Phys., 55, 1787, 1977.
- [5] Л.В.Келдыш. Кн. "Экситоны в полупроводниках", М., изд. Наука, стр. 5, 1971.
- [6] D.G.Thomas. J. Phys. Chem. Sol., 15, 86, 1960.
- [7] С.Klingshirn. Phys. Stat. Sol. (b), 71, 547, 1975.
- [8] J.M.Hvam. Phys. Stat. Sol., (b), 63, 511, 1974; Sol. Stat. Comm., 27, 1347, 1978.
- [9] В.Г.Лысенко, В.И.Ревенко, В.Б.Тимофеев. Письма в ЖЭТФ, 24, 157, 1976.
- [10] В.А.Корнейчук, М.П.Лисица, А.М.Яремко. ФТТ, 21, 1723, 1979.
- [11] К.Kosai, M.Gershenson. Phys. Rev., B9, 723, 1974.
- [12] А.И.Борбышева. Бизекситоны в полупроводниках. Изд. "Штиинца", Кишенев, 1979.