

КРАЕВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ MgO В ВАКУУМНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

*Я. А. Валбис, К. А. Калдер, И. Л. Куусманн, Ч. Б. Луцик,
А. А. Ратас, З. А. Рачко, М. Е. Спрингис, В. М. Тийт*

В окиси магния впервые для ионных кристаллов обнаружена краевая люминесценция в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, обусловленная излучательной аннигиляцией свободных экситонов.

В спектрах кристаллов с узкими зонами запрещенных энергий ($E_g < 3 \text{ эВ}$) Гросс обнаружил водородоподобные серии, связанные с созданием и люминесценцией экситонов большого радиуса [1]. В ионных кристаллах типа NaJ с $E_g = 6 \text{ эВ}$ краевая люминесценция экситонов наблюдалась в [2]. Принципиальный интерес представляет исследование кристаллов с еще большими E_g , в которых экситонная люминесценция может появляться в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра.

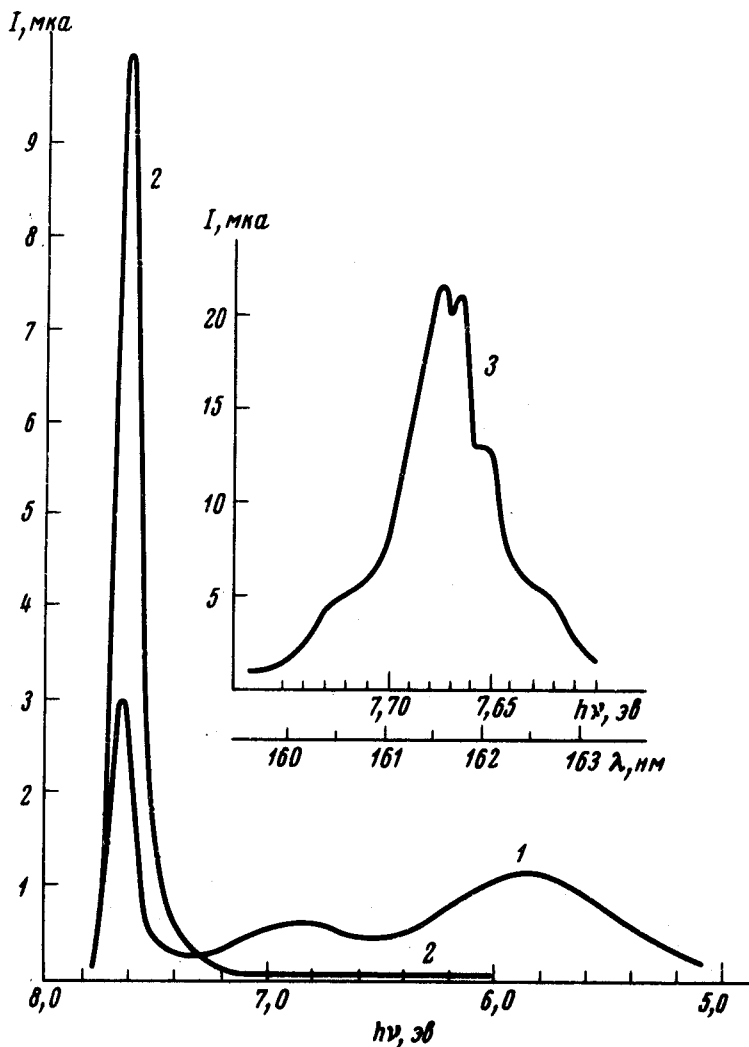
Нами обнаружена люминесценция кристаллов MgO в области $7,60 - 7,75 \text{ эВ}$, резонансная с длинноволновыми полосами собственного поглощения, изученными в работах [3 — 5]. В спектрах термоотражения MgO при $85K$ наблюдаются минимумы при $7,662$ и $7,687 \text{ эВ}$ (последний расщеплен на 7 мэВ) и минимумы при $7,739$ и $7,765 \text{ эВ}$ [3]. В соответствии с теоретическим расчетом зонной структуры MgO [4] длинноволновой дублет авторы приписывают созданию экситонов $\Gamma_{1/2}$ и $\Gamma_{3/2}$ со спин-орбитальным расщеплением 25 мэВ . Дублет $7,739$ и $7,765 \text{ эВ}$ можно связать либо с образованием экситон-фононного комплекса [3], либо с созданием экситонов в X-точке [5], либо с членами $n = 2$ Г-экситонов. Начало межзонных переходов предполагается при $7,83 \text{ эВ}$ [3].

Люминесценция монокристаллов MgO исследована нами при возбуждении электронами с энергией от 2 до 25 кэВ при плотностях тока $10 - 300 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. В первых опытах свечение регистрировалось через монохроматор Сейя — Намиока с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79 с трансформатором света из салицилата натрия. Для детализации спектров был использован двойной вакуумный монохроматор Джонсона — Онака [6] и газоразрядный счетчик фотонов.

На рисунке приведен спектр катодолюминесценции монокристалла MgO , измеренный при $90K$ с разрешением $0,1 \text{ эВ}$ при возбуждении электронами с энергией 25 кэВ (кривая 1). В области $5,0 - 7,3 \text{ эВ}$ наблюдаются широкие полосы, обусловленные рекомбинацией электронов и дырок на различных дефектах. Особый интерес представляет узкая полоса в области $7,64 \text{ эВ}$, форма и положение максимума которой несколько искажена реабсорбцией. Излучение $7,64 \text{ эВ}$ наблюдалось на всех имевшихся у нас монокристаллах MgO , выращенных в восьми различных лабораториях и значительно отличающихся по содержанию примесей, а также на выращенных газотранспортным методом монокристаллических эпитаксиальных слоях MgO повышенной чистоты (кривая 2). Интенсивность

люминесценции 7,64 эв была больше в образцах с меньшей концентрацией примесей.

Чтобы уменьшить влияние реабсорбции, спектры катодолуминесценции измерялись при энергии электронов 3 кэв. Повышение разрешения до 0,01 эв позволило обнаружить тонкую структуру спектра люминесценции монокристалла MgO с максимумами при 7,62; 7,65; 7,67; 7,68 и 7,73 эв (кривая 3). Структура спектра излучения с точностью до ошибок измерения (0,01 эв) совпадает со структурой спектра отражения MgO [3]. Полосы свечения 7,65; 7,67 и 7,68 эв соответствуют люминесценции $\Gamma_{1/2}$ и $\Gamma_{3/2}$ экситонов. В спектре проявляется спин-орбитальное расщепление 25 мэв и более слабое расщепление уровней $\Gamma_{3/2}$ экситона.



Смещение полос излучения относительно экстремальных точек термоотражения меньше энергии предельных продольных колебаний (89 мэв), что указывает на проявление в спектрах свободных нерелаксированных экситонов. Свечение 7,73 эв можно приписать Γ -экситонам с $n = 2$ или X-экситонам.

При нагреве MgO до 300К свечение Г-экситонов тушится, а собственное и примесное рекомбинационное свечение усиливается. Эти эффекты возникают, вероятно, в результате термической диссоциации экситонов. При 300К видно также слабое свечение в области 7,8 – 8,7 эв, которое, возможно, соответствует межзонным рекомбинациям.

Отсутствие сверхлинейности в зависимости краевой люминесценции (7,65 эв) от плотности тока свидетельствует, что создание экситонов в MgO происходит в основном не за счет рекомбинационного связывания электронов и дырок, а в результате возбуждения электронным ударом и распада плазмонов на экситоны. Краевая люминесценция в лучших образцах при 90К имеет энергетическую эффективность не ниже 0,1%, что значительно превышает эффективность краевой люминесценции NaJ, это естественно, так как в MgO отсутствует эффект автолокализации дырок и экситонов, который в NaJ служит дополнительным каналом распада свободных экситонов.

Резонансное с собственным поглощением краевое излучение Г-экситонов в MgO состоит из трех узких полос, полуширина каждой из которых меньше 15 мэв. Эти полосы в десятки раз уже, чем полосы излучения в области 5 – 7 эв, соответствующие свечению локальных центров. Характерное для ионных кристаллов сильное электрон-фононное взаимодействие не проявляется в области краевого свечения, что естественно, если это свечение соответствует экситонам с широкой зоной $E(k)$.

Аналогичная закономерность наблюдалась нами при сравнении узких полос поглощения, соответствующих мигрирующим экситонам в NaJ, и широких полос поглощения неподвижных электронных возбуждений ионов иода в кристаллах NaBr - J (0,01%).

Существование резонансной с поглощением люминесценции экситонов в MgO требует в будущем строгого рассмотрения вопроса о существовании в MgO и в других широкозонных ионных кристаллах светозекситонных эффектов.

В заключении приносим глубокую благодарность Г.С.Завту, А.Ф.Малышевой, В.Г.Федосееву, В.В.Хижнякову за обсуждение результатов, а также И.Э.Лацису за выращивание эпитаксиальных слоев и Р.В.Шацкиной за помощь в измерениях.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5 июня 1975 г.

Литература

- [1] Е.Ф.Гросс. Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 89, 1956.
- [2] И.Л.Куусманн, П.Х.Либлик, Ч.Б.Лушик. Письма в ЖЭТФ, 21, 161, 1975.
- [3] R.White, Ch. Flaten, W.Walkner. Solid State Comm., 13, 1903, 1973.
- [4] C.Fong, W.Saclow, M.Cohen. Phys. Rev., 168, 992, 1968.
- [5] R.Karney, M.Cottini, E.Grilli, G.Baldini. Phys. Stat. Sol. (b), 64, 49, 1974.
- [6] В.М.Тийт. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., 16, 393, 1967.