

УДК 539.211

А. Л. МАРГАРЯН, В. М. АРУТЮНЯН, Ж. Р. ПАНОСЯН

НАБЛЮДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ КОНДЕНСАТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnO

Приведены исследования спектров фотолюминесценции монокристаллов ZnO в зависимости от уровня возбуждения и температуры. Показано, что наблюдаемые полосы излучения Q_2 и Q_3 можно связать с образованием поверхностных электронно-дырочных конденсатов.

В настоящее время электронно-дырочные конденсаты (ЭДК) наиболее хорошо изучены в непрямозонных полупроводниках, где их возникновение более вероятно ввиду малой скорости рекомбинации носителей, что обусловлено многофонными процессами при испускании кванта. В прямозонных полупроводниках для стабилизации ЭДК необходимо выполнение ряда условий, из которых отметим, во-первых, большие значения энергии связи объемного экситона, константы электрон-фонного взаимодействия [1], и использование достаточно высоких уровней возбуждения. Отметим также, что возможность образования ЭДК увеличивается в таких сильнолегированных полупроводниках, где в отсутствие примесей наличие ЭДК было бы энергетически не выгодным [2]. Из всех соединений A_2B_6 окись цинка является наиболее удобным материалом для обнаружения ЭДК ввиду больших значений энергии связи объемного экситона $E_0=60,8$ мэВ [3] и константы электрон-фонного взаимодействия $\alpha=0,96$ [1]. Кроме того, наличие у поверхностных полупроводника благоприятных условий для образования поверхностных экситонов с большими значениями энергии связи [4, 5] приводит также к увеличению вероятности образования ЭДК. Тем не менее вопрос о природе полос, наблюдающихся на спектрах фотолюминесценции (ФЛ) ZnO в области $369 \div 371$ нм при высоких уровнях возбуждения и низких температурах, остается до сих пор дискуссионным. Предположения о существовании экситонных молекул [6], взаимодействия связанных экситонов с электронами [7], объемной электронно-дырочной жидкости [8] справедливы только в случае температур $T < 80K$, поскольку энергия образования таких комплексов не превышает ~ 22 мэВ. Следует, однако, подчеркнуть, что при примерно одинаковых температурных интервалах и уровнях возбуждения наблюдаются различные полосы излучения [6, 9], происхождение которых не следует отождествлять, что часто встречается в литературе (например, М-полоса). Причинами таких расхождений могут являться как несовершенства исследуемых кристаллов, так и различные состояния поверхности ZnO .

Нами были исследованы монокристаллические образцы ZnO , выращенные гидротермальным методом, степень легирования донорными примесями в которых менялась в пределах $10^{17} \div 10^{20}$ см³. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером АЛ-202 с дли-

ной волны $\lambda = 337,1$ нм, мощность которого примерно на два порядка выше мощности аналогичных лазеров серийного производства (например, ЛГИ-21). Фотолюминесценция регистрировалась параллельно оптической оси со свежо-сколотой поверхности. Для исследования спектральных зависимостей ФЛ при изменении приповерхностного потенциала использовалась фотоэлектродимическая ячейка, т. е. осуществлялся непосредственный контакт исследуемого образца с химически неактивным водным электролитом. Для этого на тыловую поверхность образца был нанесен омический контакт, посредством которого между ним и вторым платиновым электродом прикладывалось внешнее постоянное смещение $V_{вн}$, с изменением которого можно плавно изменять значение приповерхностного потенциала. Отметим, что используемыми водными электролитами практически прозрачны в исследуемом спектральном интервале. Спектральные зависимости ФЛ монокристаллической ZnO при 78K изображены на рис. 1а. Как следует из рисунка, при максимальном уровне возбуждения $L_{max} \sim 10^8$ Вт/см² спектр ФЛ состоит из двух широких полос при ~ 373 и ~ 385 нм соответственно. С уменьшением интенсивности возбуждения от L_{max} до $0,003 L_{max}$ происходит значительная деформация спектра, и уже при значениях $0,06 \div 0,02 L_{max}$ четко различаются три линии излучения Q_1 , Q_2 и Q_3 с длинами волн соответственно 371; 376,5 и 386 нм. Полоса Q_1 в монокристаллах ZnO чаще всего связывается с локализованным вблизи нейтрального акцептора объемным ЭДК, обнаруженным при температурах $T < 90K$ и $L < 4 \cdot 10^6$ Вт/см² в [1, 9]. Применение столь больших уровней возбуждения дает нам возможность наблюдать данную полосу вплоть до $\sim 200K$. Повышение температуры приводит к сильному гашению линии Q_1 и уже при $T \sim 200K$ спектр ФЛ в основном состоит из полос Q_2 и Q_3 (рис. 1б), природа которых, по-видимому, обусловлена образованием поверхностных ЭДК (ПЭДК). Приведем некоторые аргументы, подтверждающие вышеуказанное предположение. Во-первых, критические концентрации при переходе от диэлектрического экситонного газа к электронно-дырочной плазме в ZnO, рассчитанные по соотношению Мотта, при $T = 78K$ составляли $\sim 4 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а при $T = 300K \sim 1,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Если принять время жизни экситона $\tau \sim 10^{-9}$ с [8], а среднее расстояние между ними $r_s \ll r_B$ (где $r_B = 1,8$ нм [3] есть радиус экситона в ZnO), то при наших уровнях возбуждения создаются $\sim 5 \cdot 10^{18} \div 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ электронно-дырочных пар. Во-вторых, зависимости интенсивностей I полос Q_2 и Q_3 от уровня оптического возбуждения L имеют вид $I = L^n$, $n = 1,25$ для Q_2 и $n = 1,5$ для Q_3 , что характерно для ПЭДК [9, 10].

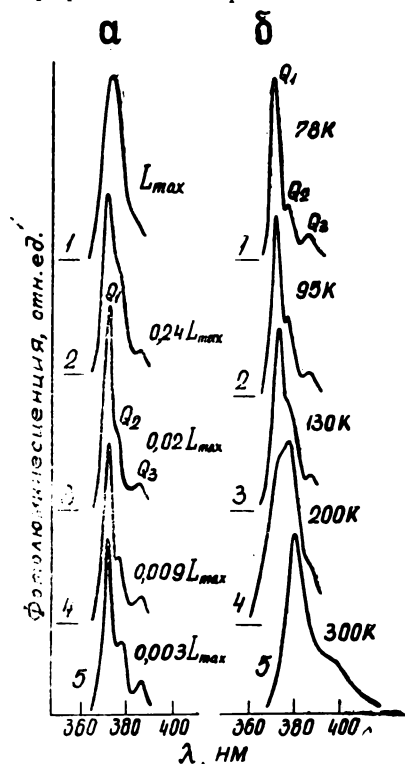


Рис. 1. Спектральные зависимости фотолюминесценции монокристаллической ZnO при различных уровнях возбуждения (а) и температурах (б).

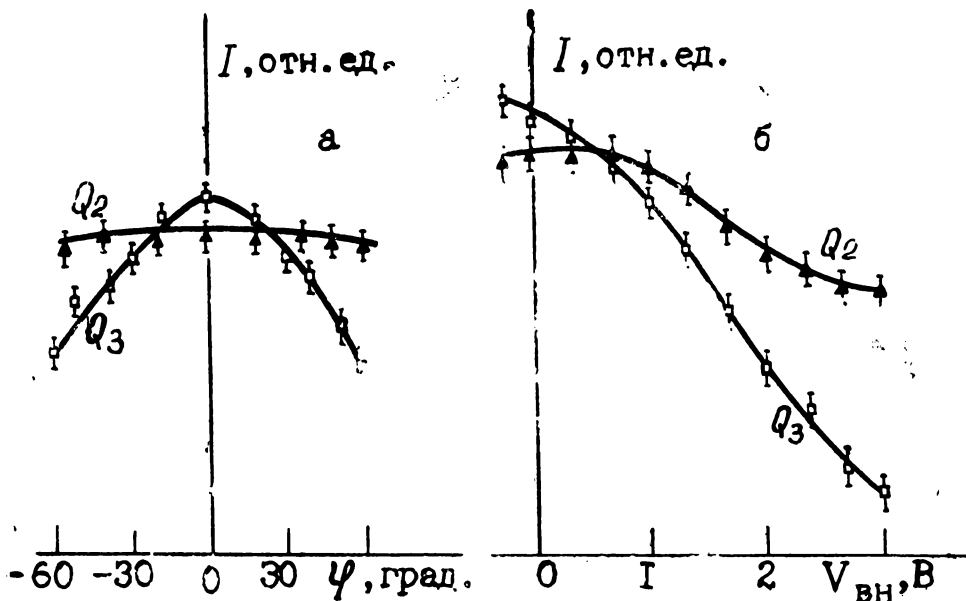


Рис. 2. Зависимости интенсивностей фотолуминесценции полос Q_2 и Q_3 от угла регистрации (а) и внешнего смещения приложенного к границе раздела ZnO —электролит ($L \sim 10^8$ Вт/см², $T = 300$ К).

Как видно из рис. 2б, интенсивности полос Q_2 и Q_3 находятся в достаточно сильной зависимости от прикладываемого к границе раздела внешнего смещения (поверхностного потенциала), причем в зависимости от $V_{вн}$ доминирует та или другая полоса. Последнее обстоятельство дает возможность различить диаграммы направленности излучения отдельных полос с использованием ФЭУ, имеющего возможность вращаться под углом φ относительно нормали к поверхности полупроводника. Как следует из рис. 2а, излучение полосы Q_3 имеет более сильно выраженную диаграмму направленности, чем Q_2 , т. е. можно полагать, что ПЭДК Q_3 локализован в поверхностном слое с $d < r_s$, так, чтобы векторы поляризации электронно-дырочных пар были направлены вдоль поверхности, а ПЭДК Q_2 локализован в слое с $d \geq r_s$.

Проблемная лаборатория физики
полупроводниковых материалов и приборов

Поступило 4.03.1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнейчук В. А., Шейнкман М. К., Яремко А. М. Электронно-дырочная жидкость в полярных полупроводниках.—ФТТ, 1980, т. 22, № 5, с. 1534.
2. Андрияши Е. А., Силян А. П. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. Равновесные свойства.—Физика низких температур, 1977, т. 3, № 11, с. 1365.
3. Kolb D. M., Schulz H. J. Optical properties of zinc oxide.—In Curr. Top. Mater. Sci., Amsterdam, 1981, v. 7, p. 227.
4. Андрияши Е. А., Силян А. П. Экситоны в тонких полупроводниковых пленках.—ФТТ, 1980, т. 22, № 9, с. 2676.
5. Зуев В. А., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г., Гудыменко Л. Ф., Гуле Е. М. Коллективные эффекты на поверхности полупроводников (GaAs).—ЖЭТФ, 1975, т. 69, № 4 (10), с. 1289.

6. Гуле Е. Г., Гудыменко Л. Ф., Лисица М. П. Форма полосы и механизмы излучательной рекомбинации биэкситонов в ZnO.—ФТТ, 1981, т. 23, № 7, с. 1970.
7. Klingshirn C. The luminescence of ZnO under high one-and two-quantum excitation.—Phys. Stat. Sol. (b), 1975, v. 71, № 2, p. 547.
8. Skettrup T. Experimental evidence for electron-hole liquid in ZnO.—Sol. St. Commun, 1977, v. 23, № 10, p. 741.
9. Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Электронно-дырочный конденсат в полупроводниках с большой энергией связи экситона (ZnO).—ФТТ, 1981, т. 23, № 5, с. 1411.
10. Литовченко В. Г. Основы физики полупроводниковых слоистых систем, Наукова думка: Киев, 1980, с. 166—184.

Հ. Լ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ժ. Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

**ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱ-ԽՈՌՈՉԱՅԻՆ ԿՈՒՏԱԿՈՒՄՆԵՐԻ
(ԿՈՆԴԵՆՍԱՏՆԵՐԻ) ԴԻՏԱՐԿՈՒՄԸ ZnO ՄՈՆՈԹՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ**

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված են ZnO մոնոբյուրեղի ֆոտոլյումինեսցենցիայի սպեկտրների շերմաստիճանային և գրգռող լույսի ինտենսիվությունից կախվածությունները: Յույց է տված, որ դիտարկվող Q₂ և Q₃ ճառագայթային շերտերը կարելի է վերագրել մակերևութային էլեկտրոնա-խոռոչային կուտակումների առկայությանը: