

ОБНАРУЖЕНИЕ СЕРИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭКСИТОНОВ В ZnO , СВЯЗАННЫХ С СОБСТВЕННЫМИ ДВУМЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПОДЗОНАМИ

Ж.Р.Паносян, З.А.Касаманян, А.Р.Маилян

На спектрах отражения (СО) монокристаллов ZnO обнаружена серия линий, обусловленная поверхностными экситонами (ПЭ), число и энергетическое положение которых меняется в зависимости от высоты и длины падения поверхностного потенциала (ПП). Наблюдаемые ПЭ связаны с собственными двумерными поверхностными подзонами (СДПП).

Для выяснения природы ПЭ в монокристаллах ZnO были исследованы СО на границе раздела ZnO – электролит, где удастся плавно изменять ПП, не прибегая к металлическим покрытиям. С этой целью на противоположную, по отношению к исследуемой, поверхность ZnO наносили омический контакт и как электрод помещали в электролит вместе со вторым металлическим электродом, между которыми прикладывали постоянное внешнее напряже-

1) Погрешность в значениях T_0 определяется в основном интервалом аппроксимации экспериментальных данных и меняется от 0,1 до 0,4 К.

нее $V_{\text{вн}}$. Сопротивление пластинки ZnO (n -типа) и электролита было выбрано меньше 10^3 Ом, чтобы $V_{\text{вн}}$ в основном падало на поверхностном слое ZnO. Во время эксперимента был проведен контроль оптически полированной поверхности образца и воспроизводимости всех результатов измерения.

На рис. 1 приведены СО ZnO от грани (10 $\bar{1}0$), полученные при различных $V_{\text{вн}}$ и линейно поляризованном свете. Максимумы СО на кривой 2 рис. 1, а, б обусловлены А и С объемными экситонами (ОЭ), имеющими энергию связи 60,8 мэВ, определенную из СО⁻¹ и электроотражения². Сдвиг по энергиям между А и С максимумами составляет ~ 40 мэВ и обусловлен гексагональным расщеплением валентной зоны. При $V_{\text{вн}}$ примерно - 0,5 В происходит выпрямление энергетических зон у поверхности ZnO и в СО доминируют А и С ОЭ, имеющие при 300 К наименьшую ширину из приведенных на рис. 1 линий отражения. С изменением $V_{\text{вн}}$ наблюдается сильное ослабление линий ОЭ и появление новых К, L, М линий с определенной последовательностью.

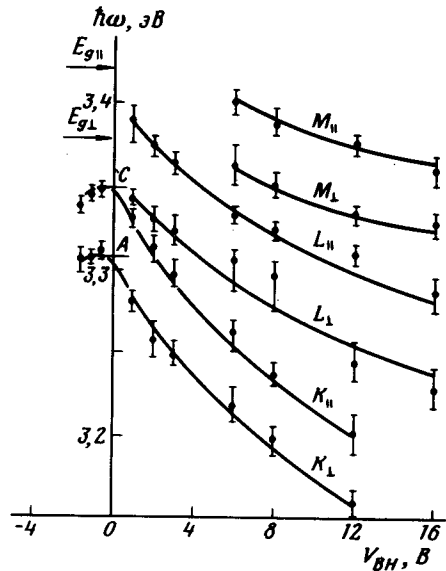
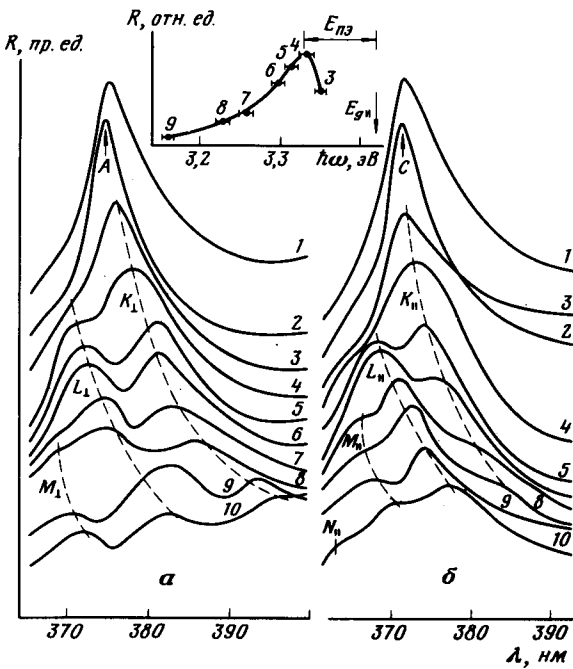


Рис. 2. Зависимость энергетического положения К, L, М-линий на СО от постоянного внешнего напряжения для $E \perp C$ и $E \parallel C$

Рис. 1. Спектры отражения ZnO при 300 К для поляризованного света: а - $E \perp C$ и б - $E \parallel C$ при постоянных внешних напряжениях $V_{\text{вн}}$, В: 1 - -1,5; 2 - -0,5; 3 - 0; 4 - 1; 5 - 2; 6 - 3; 7 - 6; 8 - 8; 9 - 12; 10 - 16. Пунктиром показано направление движения К, L, М-линий. Вставка наверху - зависимость относительных интенсивностей и местоположения максимумов линий K_{\parallel} от $V_{\text{вн}}$, построенная на основе кривых 3 ÷ 9

Увеличение $V_{\text{вн}}$ от 0 до 16 В одновременно увеличивает высоту и длину падения ПП, что приводит к возникновению вначале линий K_{\perp} и K_{\parallel} (кривая 3, рис. 1), их сдвигу в длинноволновую сторону (кривые 4 ÷ 9) и исчезновению (кривая 10). В верхней части рис. 1 приведена вставка, показывающая как меняются относительные интенсивности и местоположение максимума K_{\parallel} линии на кривых 3 ÷ 9 при различных $V_{\text{вн}}$. Только после сдвига линии K_{\perp} и K_{\parallel} на определенную величину, появляются линии L_{\perp} и L_{\parallel} при энергиях несколько меньших, чем соответствующие ширины запрещенных зон $E_{g\perp}$ и $E_{g\parallel}$ (рис. 1 и рис. 2). С увеличением $V_{\text{вн}}$ увеличиваются значения сдвига L-линий в длинноволновую сторону, а их относительные интенсивности меняются аналогично линии K_{\parallel} . Таким же образом появляется третий максимум на СО M_{\perp} и M_{\parallel} (кривые 7 ÷ 10) и этот процесс продолжается (появление линии N_{\parallel} на кривой 10, рис. 1, б), при дальнейшем изменении ПП.

На рис. 2 показано, что линии K_{\parallel} , L_{\parallel} и M_{\parallel} соответственно отстоят от K_{\perp} , L_{\perp} и M_{\perp} на энергию ~ 40 мэВ и сохраняется параллельность кривых, описывающих сдвиг линий обеих поляризаций, почти во всем интервале достигнутого изменения ПП. Однако, темпы сдвига для K , L и M линий значительно отличаются.

Четкость линий СО и все вышеописанные особенности сохраняются вплоть до концентрации донорных примесей $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$, когда длина области пространственного заряда $\sim 10^{-6}$ см. При более сильном легировании ZnO (например, Fe до концентрации $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$) СО размазываются и уменьшается число максимумов. Вышеприведенные зависимости наблюдаются и на спектрах электроотражения. Отдельные варианты описанных линий СО наблюдаются и для границы раздела ZnO — воздух, когда удастся поверхностной обработкой менять ПП.

Отдельные детали наблюдаемых нами закономерностей в принципе можно объяснить с помощью известных механизмов образования ПЭ 3,4 , однако, совокупность всех приведенных здесь результатов, по нашему мнению, удастся качественно объяснить предположением о существовании еще одного механизма ПЭ, связанного с СДПП. В реальных условиях поверхности эти собственные поверхностные состояния (ПС) имеют распределение с максимумами вблизи краев запрещенной зоны (см., например, 5). Изменение высоты и длины падения ПП чувствительно сказывается на положении СДПП и на их числе в запрещенной зоне полупроводника 6 . При поглощении света полупроводником электрон может перейти, например, из одной из заполненных СДПП $E_{\text{п}}$ в зону проводимости E_c (или из заполненной валентной зоны в свободную СДПП). Такие переходы могут внести заметный вклад в общий коэффициент поглощения, если СДПП близка, например, к нижнему краю запрещенной зоны 7 , когда радиус локализации электрона на ПС порядка или больше длины волны света. В нашем случае последнее условие не выполняется, поэтому полоса такого поглощения, лежащего в области $\hbar\omega > E_c - E_{\text{п}}$, не может быть обнаружена. Однако, в области $\hbar\omega < E_c - E_{\text{п}}$ могут быть обнаружены линии поглощения с относительно большой силой осциллятора, обусловленные экситонами, связанными с СДПП. Поскольку плавно изменяющийся ПП допускает возникновение более одной СДПП 6 , то с каждой будет связан свой ПЭ. Описанные выше линии СО мы связываем с такими ПЭ.

Увеличение приложенного напряжения увеличивает высоту и длину падения ПП, что приводит к повышению СДПП, начиная от квазистационарных значений, находящихся в области объемного энергетического спектра. Далее, СДПП пересекает край объемной E_V зоны и поднимается вглубь объемной запрещенной зоны, что сопровождается уменьшением плотности распределения ПС из-за наличия случайного потенциала на поверхности 5 . Такой механизм объясняет появление линии ПЭ как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны линии ОЭ. Из приведенных соображений ясно, что относительные интенсивности линий ПЭ будут иметь максимум (см. вставку на рис. 1), когда край СДПП пересекает край объемной зоны, поэтому энергетическое расстояние от края объемной зоны до этого максимума дает энергию связи ПЭ. Из этого рисунка получаем оценку $E_{\text{пэ}} \sim 100$ мэВ для K_{\parallel} ПЭ. Дальнейшее изменение высоты и длины падения ПП приводит к возникновению и движению вглубь запрещенной зоны второй, третьей и т.д. СДПП. Таким путем можно объяснить возникновение и движение серии максимума СО (рис. 1 и рис. 2), обусловленных соответствующими ПЭ, по мере изменения $V_{\text{вн}}$.

Литература

1. Kolb D.M., Schulz H.J. Curr. Top. Matter. Sci., Amsterdam, 1981, 7, 227.
2. Кардона М. Модольяционная спектроскопия. М.: Мир, 1972, с. 416.
3. Киселев В.А. ФТТ, 1978, 20, 2173.
4. Лозовик Ю.Е., Нишанов В.Н. ФТТ, 1976, 18, 3267.
5. Варданян А.А., Гаспарян В.М., Касаманян З.А. Изв. высш. уч. зав., сер. Физика, 1979, № 6, 123 (Деп. в ВИНТИ № 1515-79).

6. *Варданян А.А., Касаманян З.А.* Изв. АН Арм. ССР, сер. Физика, 1977, 12, 129.
7. *Барсегян С.Х., Касаманян З.А.* Изв. АН Арм. ССР, сер. Физика, 1978, 13, 25.

Ереванский
государственный университет

Поступила в редакцию
8 февраля 1985 г.