

УДК 535.371

ПОВЕРХНОСТНАЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В. В. Травников

Обнаружены полосы люминесценции, соответствующие донорно-акцепторной (ДА) рекомбинации носителей, локализованных на поверхностных центрах. Эксперименты выполнены на образцах CdS с необработанными и обработанными кислотами поверхностями. Выводы работы основаны на исследовании спектров возбуждения люминесценции, температурной зависимости и кинетики временного затухания интенсивности рассматриваемого излучения. Характерные времена затухания обнаруженного излучения более чем на два порядка меньше времен, соответствующих обычной (объемной) ДА люминесценции. Выполненные оценки показывают, что такое гигантское уменьшение времени рекомбинации обусловлено возрастанием боровских радиусов при перемещении центров из объема на поверхность. Оценены энергии локализации носителей на поверхностных центрах и глубина приповерхностной области, формирующей поверхностную ДА люминесценцию.

Электронно-дырочная рекомбинация носителей вблизи границ раздела привлекает последнее время пристальное внимание исследователей [1-9]. Большинство работ этого направления посвящено изучению МОП структур, гетероструктур, границ электролит—полупроводник. Исследованию излучения, возникающего при рекомбинации носителей, локализованных у свободных (специально не обработанных) поверхностей полупроводников, уделялось существенно меньше внимания [6, 10, 11]. Отчасти это, по-видимому, связано с бытующей точкой зрения, что электронные состояния поверхности не могут давать заметного вклада в наблюдаемые спектры излучения. Такая точка зрения, очевидно, основывается на том, что, во-первых, число поверхностных состояний, которые могут принять участие в излучательных процессах, существенно меньше числа соответствующих объемных состояний, а, во-вторых, на том, что процессы безызлучательной поверхностной рекомбинации должны существенно уменьшать квантовый выход поверхностной люминесценции. Конечно, указанные факторы оказывают влияние на соотношение поверхностного и объемного излучения, и тем не менее, как показывают наши исследования, в наблюдаемых спектрах люминесценции излучение поверхностных состояний проявляется весьма отчетливо и может составлять заметную часть от общей интенсивности излучения. В наших предыдущих работах [10, 11] выявлено проявление излучения экситонов, локализованных на поверхностных центрах. В данной работе обнаружен еще один тип поверхностного излучения — донорно-акцепторная люминесценция, возникающая в результате туннельной рекомбинации носителей, локализованных на поверхностных центрах. Предварительное сообщение о результатах этой работы опубликовано в [12].

1. Экспериментальные результаты

а) Методика эксперимента. В работе использовались совершенные пластинчатые образцы CdS, выращенные из газовой фазы с концентрацией $N_D - N_A \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) возбуждались линией 476.5 нм A^+ -лазера и регистрировались на спектро-

метре ДФС-12 с использованием системы счета фотонов. Исследования проводились в геометрии $k \perp C$, $E \perp C$ (k , E — волновой вектор и вектор поляризации исследуемого излучения; C — оптическая ось кристалла). При исследовании спектров возбуждения люминесценции возбуждалась монохроматическим пучком света (со спектральной шириной 2—3 Å), выделяемым монохроматором МДР-23 из сплошного спектра лампы накаливания КГМ-70. Спектральная ширина щели приемного монохроматора 1—3 Å. Основная часть исследований проводилась на образцах, помещен-

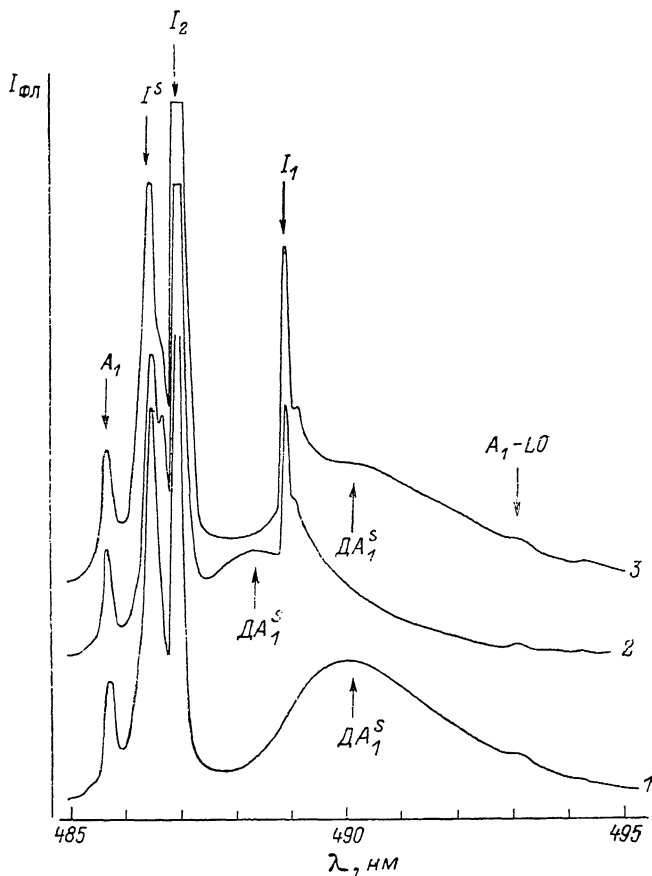


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции трех образцов CdS (1 — ТФ-5, 2 — ТФ-3, 3 — ТФ-18), полученные при $T=1.8$ К и одинаковых условиях возбуждения ($I_{\text{возб}} \approx 10^{15}$ фот./см²·с).

ных в жидкий гелий при $T=1.8$ К. Для температурных исследований использовался криостат на прокачке парами гелия с точностью поддержания температуры не хуже ± 0.1 К. Исследования кинетики временного затухания люминесценции проводились с использованием лазера на красителях ($\lambda_{\text{возб}}=478$ нм), возбуждаемого импульсом света N-лазера с длительностью ~ 5 нс и частотой повторения 100 Гц. Эксперименты с магнитным полем проводились в сверхпроводящем соленоиде, в геометрии $B \perp C$. При этом направление магнитного поля было перпендикулярно поверхности образца.

б) Обнаружение и свойства поверхностной люминесценции в образцах, поверхность которых не обрабатывалась. В спектре ФЛ ряда образцов CdS с естественными необработанными поверхностями при малых интенсивностях возбуждения ($I_{\text{возб}} \sim (0.1 \div 10) \cdot 10^{15}$ фот./см²·с) обнаружены полосы излучения (обозначенные на рис. 1 ΔA_1^S), максимумы которых расположены в области между линией I_2 , соответствующей излучению экситонов,

связанных на нейтральных донорах, и линией A_1-LO , соответствующей излучению свободных экситонов из области вблизи дна экситонной зоны $n=1A$ с одновременным испусканием LO фононов (рис. 1). Помимо указанных линий в спектрах на рис. 1 присутствуют также линии A_1 , соответствующие резонансному излучению экситонов состояния $n=1A$; линии I^S , соответствующие излучению экситонов, локализованных на поверхностных центрах [10, 11], и линии I_2 — экситоны, связанные на нейтральных акцепторах. Полосы DA_1^S обнаружены как в образцах, у которых имеется линия I_1 , так и в образцах, у которых эта линия отсутствует. Полосы поляризованы $E \perp C$, в геометрии $E \parallel C$ интенсивность

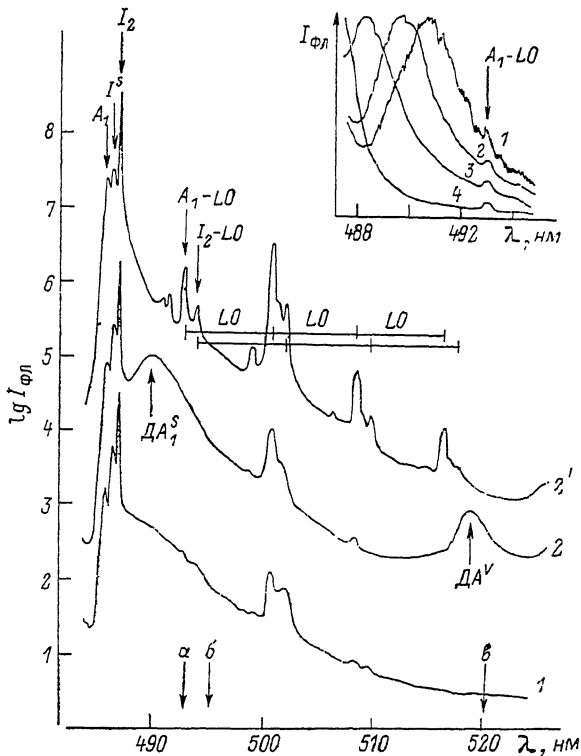


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов ТФ-17 (1) и ТФ-5 (2, 2') в логарифмическом по интенсивности масштабе ($T=1.8$ К).

$I_{\text{возб}} \approx 10^{15}$ (1, 2) и $3 \cdot 10^{18}$ фот./см²·с (2'). Для удобства сравнения спектры сдвинуты произвольным образом по вертикальной оси. На вставке — спектры образца ТФ-5 при четырех значениях $I_{\text{возб}}$. Спектр 4 получен при $I_{\text{возб}}$, в $3 \cdot 10^3$ раз превышающей $I_{\text{возб}}$ для спектра 1.

полос более чем на порядок слабее. На рис. 1 представлены полученные при одинаковой $I_{\text{возб}}$ спектры ФЛ трех образцов. Положение максимума полос DA_1^S , как видно из рис. 1, может меняться от образца к образцу. Для некоторых образцов оно меняется и в зависимости от координаты исследуемой точки.

При увеличении $I_{\text{возб}}$ максимум полос DA_1^S сдвигается в коротковолновую сторону. Это демонстрирует вставка к рис. 2. При больших $I_{\text{возб}}$ полосы наезжают на длинноволновый хвост линии I^S и практически сливаются с ним.

Отличительной чертой полос DA_1^S является наличие спадающего в длинноволновую сторону протяженного хвоста излучения. Это четко видно при записи спектра ФЛ в логарифмическом по интенсивности масштабе. На рис. 2 в таком масштабе приведены спектры образцов ТФ-17 (1) и ТФ-5 (2, 2'). Из рис. 2 видно, что длинноволновая граница излучения DA_1^S расположена в области полосы DA^V , соответствующей объемной донорно-акцепторной люминесценции. Логарифмические спектры позво-

лили выявить еще одну интересную особенность. Оказалось, что спадающий фон излучения $ДА_1^S$ присутствует практически во всех исследованных образцах, в том числе и тех, у которых излучение $ДА_1^S$ при линейном представлении можно просто не заметить в силу малой относительной интенсивности, как например в образце ТФ-17. Длинноволновый хвост излучения $ДА_1^S$ служит фоном для объемных линий излучения, каковыми в рассматриваемой области спектра являются в основном LO фоновые повторения различных экситонных линий (A_1, I_2, I_1). С ростом $I_{возб}$ относительный вклад объемных линий излучения возрастает. Это видно из

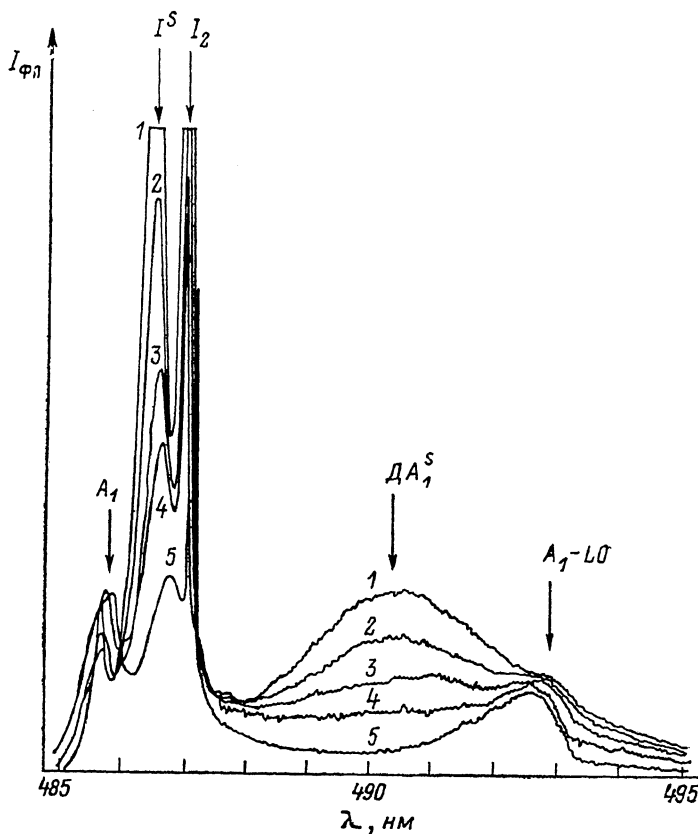


Рис. 3. Спектры образца ТФ-5, полученные при $T=5$ (1), 11 (2), 15 (3), 19 (4) и 25 К (5).

сравнения спектров 2 и 2', соответствующих образцу ТФ-5 при разных $I_{возб}$. Спектр 2' наглядно показывает также, что излучение $ДА_1^S$ при больших $I_{возб}$ является естественным продолжением длинноволнового хвоста излучения линии I^S .

С увеличением температуры интенсивность полосы $ДА_1^S$ быстро уменьшается (рис. 3). При $T=30$ К полосу $ДА_1^S$ уже невозможно выделить из фона возрастающих по интенсивности LO фоновых повторений свободного экситона. На рис. 4 представлены температурная зависимость интенсивности участка полосы $ДА_1^S$ с длиной волны $\lambda=490.5$ нм в образце ТФ-5 при малой $I_{возб}$ и расчетная кривая, построенная с использованием формулы [13]

$$I(T) = I(0) / [1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)], \quad (1)$$

где $I(0)$ — интенсивность ФЛ при $T=0$; E_1, E_2 — энергии активации термического тушения; C_1, C_2 — константы, имеющие смысл относительной вероятности рекомбинации каналов, ответственных за тушение. Из подгонки экспериментальных результатов расчетом по формуле (1)

получаем следующие значения параметров: $E_1 = 2.0 \pm 0.5$ мэВ, $C_1 = 2.0 \pm 0.5$; $E_2 = 10 \pm 1$ мэВ, $C_2 = 600 \pm 100$.

На рис. 5 представлены спектры возбуждения (СВ) линии I_2 (β), максимума линии I^S (I) и СВ участка полосы DA_1^S , $\lambda_{ФЛ} = 490$ нм (2). Характер СВ разных участков полосы DA_1^S с $\lambda_{ФЛ} > 475$ нм был одинаковым. В СВ объемной линии I_2 на частотах, соответствующих линиям резонансного экситонного поглощения (РЭП) A_1 , A_2 , B_1 , наблюдаются четкие минимумы. Коэффициент поглощения в максимумах РЭП достигает значений $10^5 - 10^6$ см $^{-1}$. При возбуждении на этих участках экситоны образуются вблизи границы раздела и поверхностная рекомбинация может существенно уменьшить квантовый выход ФЛ объемных состояний, приводя к минимумам в СВ. При возбуждении между линиями РЭП экситоны образуются на большей глубине, влияние поверхностной рекомбинации несуще-

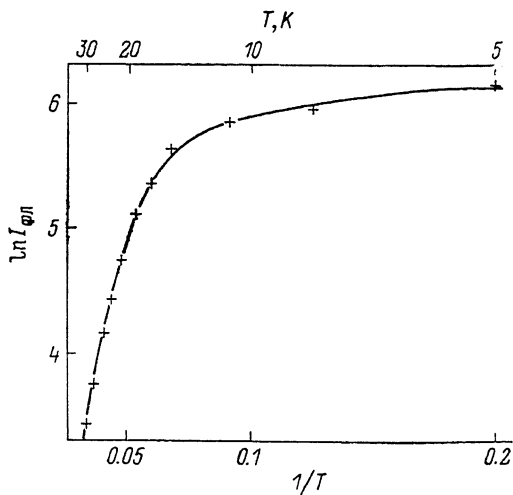


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности полосы DA_1^S в образце ТФ-5 (точки).

Сплошная кривая соответствует расчету по формуле (1).

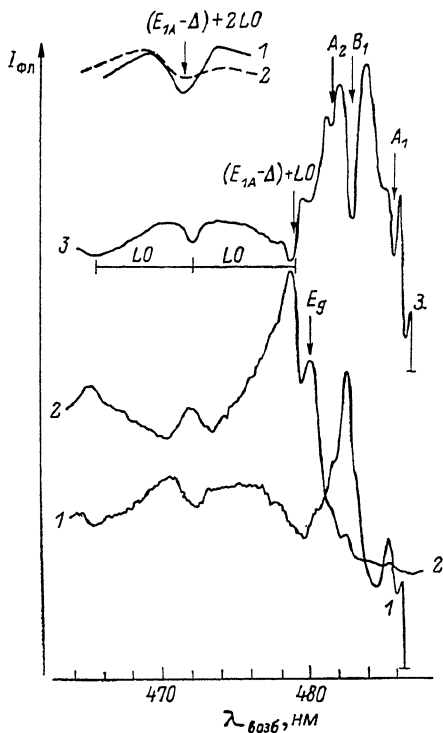


Рис. 5. Спектр возбуждения линии I_2 (β), максимума линии I^S (I) и спектр возбуждения участка полосы DA_1^S (2). $T = 1.8$ К.

На вставке — участок спектра возбуждения линии I_2 до (1) и после (2) засветки поверхности интенсивным УФ светом.

ственно и в СВ наблюдаются максимумы. В приповерхностном слое число образующихся свободных экситонов пропорционально коэффициенту поглощения. Поэтому для поверхностных линий, возникающих в результате захвата экситонов на частотах РЭП в СВ, должны наблюдаться максимумы. Такие максимумы наблюдаются для поверхностной линии I^S . Наблюдаются они и в СВ полосы DA_1^S , что указывает на ее поверхностное происхождение.

Отличительной особенностью СВ линий I_2 и I^S является наличие минимумов, смещенных на энергию, кратную энергии LO фононов относительно энергии $E_{1A} - \Delta$ (E_{1A} — энергия дна экситонной зоны A_1). Величина Δ (≈ 3 мэВ) совпадает с оценкой максимального длинноволнового сдвига дна экситонной зоны A_1 в электрическом поле [6]. Мы полагаем, что минимумы в СВ I_2 являются результатом гибели экситонов за счет их диссоциации в приповерхностных электрических полях. Экситоны с энергиями $(E_{1A} - \Delta) + nLO$ (n — целое число), образующиеся в областях с большими значениями поля в результате релаксации на LO фононах, теряют всю кинетическую энергию, и для таких медленных экситонов велика вероятность полевой диссоциации. При других энергиях возбу-

ждающего света после релаксации на LO фонах экситоны имеют высокую «остаточную» скорость и могут уйти из области действия поля, не испытав диссоциации. Поверхностное происхождение минимумов в СВ I_2 подтверждается уменьшением их амплитуды после интенсивной ультрафиолетовой (УФ) засветки поверхности образца (см. вставку к рис. 5). Известно [6], что в результате УФ засветки происходит десорбция кислорода, уменьшается поверхностный заряд. Это, очевидно, и является причиной уменьшения влияния поверхностной рекомбинации на СВ линии I_2 .

В СВ полосы $ДА_1^S$ ситуация диаметрально противоположна СВ I_2 — на энергиях $(E_{1A} - \Delta) + nLO$ наблюдаются максимумы. Это наводит на

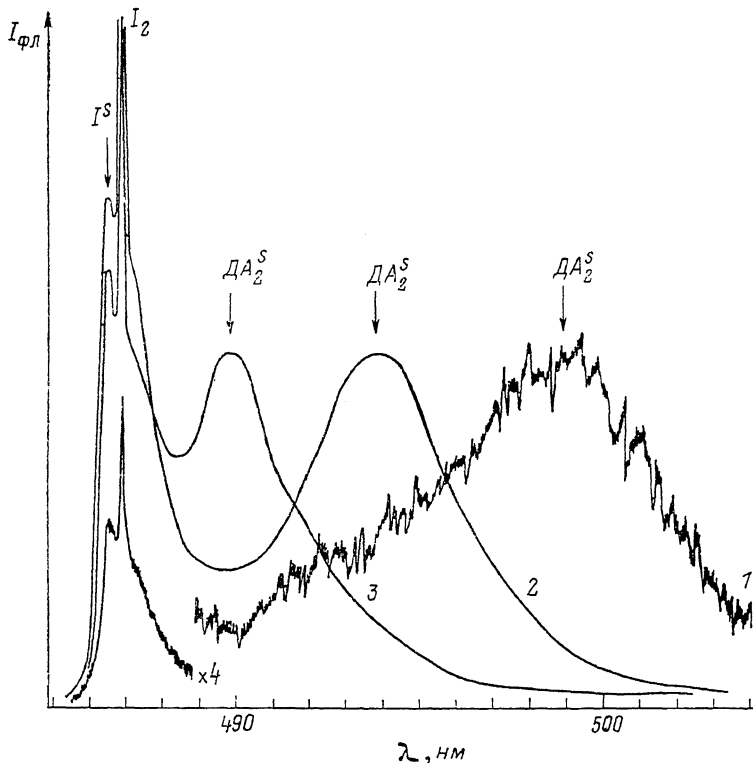


Рис. 6. Спектры люминесценции образца ТФ-9, поверхность которого протравлена кислотой HCl .

1 — $I_{возб} = 4 \cdot 10^{18}$, 2 — 10^{18} , 3 — $5 \cdot 10^{20}$ фот./ $cm^2 \cdot c$.

мысль, что излучение $ДА_1^S$ соответствует рекомбинации тех носителей, которые образовались в результате полевой диссоциации экситонов. Отсюда вытекает естественное предположение о том, что полоса $ДА_1^S$ является полосой поверхностной донорно-акцепторной люминесценции. Если акт поглощения света происходит в области между ионизованным донором (D^+) и акцептором (A^-), то велика вероятность того, что возникшие «медленные» экситоны будут разорваны электрическим полем, создаваемым ионизованными центрами. В результате возникнут нейтральные центры D^0 и A^0 . Для объемной экситонной люминесценции этот акт будет актом поверхностной рекомбинации, уменьшающим выход ФЛ, а для поверхностной донорно-акцепторной люминесценции — актом поставки рекомбинирующих носителей.

Наличие минимумов на энергиях $(E_{1A} - \Delta) + nLO$ в СВ I^S указывает на то, что захват экситонов донорно-акцепторными парами конкурирует и с процессом захвата экситонов изолированными поверхностными центрами A^0 .

Появление максимума в спектре возбуждения полосы $ДА_1^S$ в области энергии, соответствующей краю поглощения E_g , обусловлено, по-види-

тому, большой вероятностью захвата понижованными центрами носителей с малой кинетической энергией [14].

в) Люминесценция обработанных кислотами поверхностей кристаллов CdS .¹ Исследование таких образцов помогает более детально понять характер и свойства рассматриваемой в данной работе поверхностной донорно-акцепторной люминесценции.

Травление производилось в парах концентрированных кислот HCl и HNO_3 , без последующей промывки в воде. Характер изменения и свойства спектров ФЛ при обработке и той и другой кислотой примерно одинаковы. На рис. 6 представлены спектры ФЛ образца ТФ-9, поверхность которого протравлена HCl . В спектре травленных поверхностей возрастает интенсивность линии I^s , причем наиболее существенно увеличивается интенсивность ее длинноволнового хвоста. Из «обычных» линий в спектре остаются линии излучения связанных экситонов I_2 и I_1 (если I_1 имелась в спектре необработанной поверхности). В области фононных повторений линий A_1, I_2, I_1 (рис. 2) возгорается широкая полоса $ДА_2^s$. Для образца ТФ-9 интенсивность излучения по полосе $ДА_2^s$ в диапазоне 490—500 нм превышала интенсивность тех же точек спектра нетронутой поверхности в 15—20 раз.

При малых $I_{возб}$ максимумы полос $ДА_2^s$ существенно смещены в длинноволновую сторону по сравнению с положением максимумов полос $ДА_1^s$. Если максимально длинноволновое положение максимумов $ДА_1^s$ при минимальных $I_{возб}$ соответствует $\lambda_{max} \approx 490$ нм, то для полос $ДА_2^s$ соответствующее $\lambda_{max} \approx 503$ нм. При минимальной $I_{возб}$ положение максимума полос $ДА_2^s$ меняется от образца к образцу в диапазоне 503—493 нм. При возрастании $I_{возб}$ максимум полос $ДА_2^s$ сдвигается в коротковолновую сторону. Величина сдвига достигает значений ~ 10 нм (~ 50 мэВ). При больших $I_{возб}$ максимумы полос $ДА_2^s$ расположены в области, соответствующей положению максимумов $ДА_1^s$ необработанных поверхностей при малых $I_{возб}$. В некоторых образцах при максимальных $I_{возб}$ максимумы $ДА_2^s$ смещались до значений $\lambda_{max} \approx 488$ нм.

Несмотря на указанные отличия, области существования (по длине волны) полос $ДА_1^s$ и $ДА_2^s$ совпадают. С коротковолновой стороны полосы $ДА_2^s$, так же как и полосы $ДА_1^s$, плавно переходят в хвост линии I^s . Положение длинноволновой границы полос $ДА_2^s$, так же как и для полос $ДА_1^s$, расположено в области полос $ДА^v$. Это четко видно при логарифмическом представлении спектров травленных поверхностей, соответствующих максимальным $I_{возб}$.

С увеличением температуры полосы $ДА_2^s$, так же как и полосы $ДА_1^s$, довольно быстро уменьшаются по интенсивности, не претерпевая существенного изменения формы. При $T \geq 60$ К полосы $ДА_2^s$ невозможно отделить от фона возрастающих по относительной интенсивности LO -фононных повторений свободного экситона. Энергии термической активации, получаемые из подгонки температурной зависимости интенсивности максимумов полос $ДА_2^s$ расчетом по формуле (1), зависят от спектрального положения максимумов $ДА_2^s$, определяемых величиной $I_{возб}$. Например, в образце ТФ-9 при $\lambda_{max} = 497$ нм значения подгоночных параметров: $E_1 = 16 \pm 1$ мэВ, $C_1 = 700 \pm 100$, $E_2 = 80 \pm 5$ мэВ, $C_2 = (7 \pm 1) \cdot 10^9$; при $\lambda_{max} = 495$ нм: $E_1 = 11 \pm 1$ мэВ, $C_1 = 80 \pm 10$, $E_2 = 80 \pm 10$ мэВ, $C_2 = (7 \pm 2) \cdot 10^9$.

Основные особенности спектров возбуждения полос $ДА_2^s$ совпадают с особенностями СВ полос $ДА_1^s$. Так же как и в случае необработанных поверхностей, в спектре возбуждения разных участков полосы $ДА_2^s$ ($\lambda_{ФЛ} \geq 488$ нм) на частотах $(E_{1A} - \Delta) + nLO$ наблюдаются максимумы, а в СВ максимумов линии I^s на этих же частотах наблюдаются минимумы сигнала (рис. 7). Приведенные выше результаты показывают совпадения основных свойств полос $ДА_1^s$ и $ДА_2^s$. Это позволяет перенести предположение о донорно-акцепторной природе излучения $ДА_1^s$ и на полосу $ДА_2^s$.

¹ Ранее исследование излучения поверхностей полупроводников, обработанных кислотами, проводилось в работах [7, 15].

Такое предположение нашло подтверждение при исследовании кинетики временного затухания излучения DA_2^S (высокая относительная интенсивность излучения DA_2^S позволила более подробно, чем для необработанных поверхностей, выполнить кинетические исследования).

На рис. 8 представлены результаты измерения затухания участков полосы DA_2^S в кристалле ТФ-9 с длинами волн 494, 490 и 488 нм. Затухание имеет характерный для донорно-акцепторной рекомбинации характер [16]: оно неэкспоненциально и длинноволновые участки полосы затухают медленнее коротковолновых. Затухание полос DA_2^S происходит существенно быстрее, чем затухание DA^V , для которого характерен микросекундный (и более) диапазон времен. Начальная стадия затухания излучения DA_2^S (рис. 8) может быть аппроксимирована временами ≤ 5 нс, а более поздние участки — временами $\sim 10 \div 90$ нс.

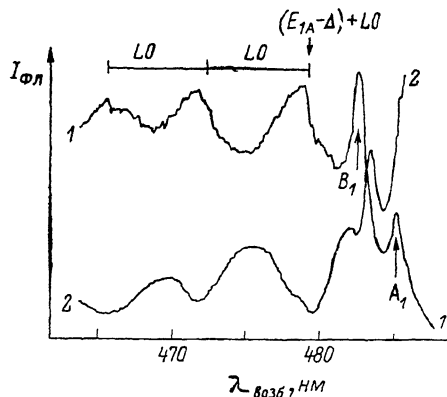


Рис. 7. Спектры возбуждения полосы DA_2^S (1) и линии I^S (2) для травленного образца.

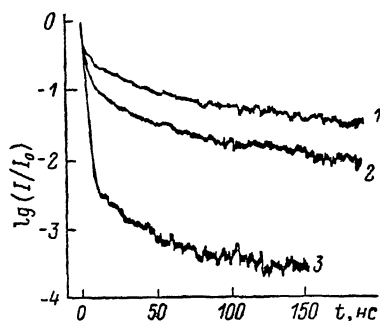


Рис. 8. Затухание излучения DA_2^S для точек спектра с длиной волны 494 (1), 490 (2) и 488 нм (3).

Еще одним экспериментальным свидетельством в пользу донорно-акцепторного характера рекомбинации рассматриваемого излучения является влияние магнитного поля на его интенсивность [3]. В поле $B=7$ Тл интенсивность как полос DA_1^S , так и полос DA_2^S уменьшалась на $\sim 4 \div 10$ %.

2. Модельные особенности поверхностной донорно-акцепторной люминесценции

Энергия кванта излучения донорно-акцепторной люминесценции определяется уравнением (см., например, [16])

$$\hbar\omega = E_p - (E_A + E_{II}) + e^2/\epsilon R, \quad (2)$$

где E_A , E_{II} — энергии связи дырки на акцепторе, электрона на доноре; ϵ — диэлектрическая проницаемость; R — расстояние между донором и акцептором; e — заряд электрона.

Вероятность излучательной туннельной донорно-акцепторной рекомбинации носителей в соответствии с [17] дается выражением

$$W = \frac{4e^2\omega n}{m^2\hbar c^3} |M_{cv}|^2 I^2, \quad (3)$$

n — показатель преломления, c — скорость света, m — масса электрона, M_{cv} — матричный элемент оператора момента для перехода между валентной зоной и зоной проводимости, I — интеграл перекрытия волновых функций донора и акцептора

$$I = \frac{8a^{3/2}}{(a^2-1)^{3/2} \rho} \{ \exp(-a\rho) [\rho(a^2-1) + 4a] + \exp(-\rho) [\rho a(a^2-1) - 4a] \}. \quad (4)$$

Здесь введено обозначение $\alpha = a_A/a_D$, $\rho = R/a_D$, в котором a_A и a_D — эффективные боровские радиусы огибающих волновых функций акцептора и донора.

Выражения (2)—(3) определяют основные свойства хорошо исследованной объемной DA^V люминесценции. В кристаллах CdS в отличие, например, от кристаллов GaAs, в которых величины E_A для разных примесей заметно отличаются, энергии связи E_A и E_D являются фактически фиксированными. В этом случае донорно-акцепторная люминесценция представлена в спектре одной полосой, положение которой задается энергией

$$\hbar\omega_\infty = E_g - (E_A + E_D), \quad (5)$$

соответствующей излучению бесконечно удаленных пар и определяющей длинноволновую границу донорно-акцепторной люминесценции. Используя результаты работы [18], получаем $\hbar\omega_\infty = 2.3825$ эВ (520.3 нм) ($E_g = 2.5826$ эВ, $E_A = 169.6$ мэВ, $E_D = 30.5$ мэВ). При фиксированных E_A и E_D каждая точка в спектре DA^V полосы формируется излучением пар с соответствующим значением R . При этом форма полосы при заданном уровне возбуждения определяется распределением носителей по парам с различной величиной R . Характерный для донорно-акцепторной люминесценции сдвиг максимумов полос в коротковолновую сторону с ростом $I_{\text{возб}}$ обусловлен тем, что по мере насыщения центров возрастает вклад в излучение пар с малыми значениями R , поскольку с уменьшением R в соответствии с (3)—(4) возрастает вероятность излучательной рекомбинации. В исследованных нами образцах CdS наблюдаемый диапазон смещения максимумов полос DA^V относительно энергий $\hbar\omega_\infty$ соответствует 10—20 мэВ. Так как указанные смещения определяются кулоновскими энергиями $e^2/\epsilon R$ (см. (2)), это позволяет оценить диапазон величин R , дающих наибольший вклад в наблюдаемые полосы DA^V . В результате получаем $R \sim 7 \div 15$ нм.

Из формулы (2) следует, что изменения, которые произойдут в спектре донорно-акцепторного излучения при перемещении центров из объема на поверхность, должны существенным образом зависеть от соотношения энергии связи носителей на центрах в объеме (E_i^V , $i=A, D$) и энергии связи носителей с центрами, расположенными на поверхности (E_i^S).

Для донорного атома расчет, выполненный в [19] в рамках приближения эффективной массы, дал соотношение $k^S = E_D^V/E_D^S = 4$. Аналогичный результат получен и в [20], где энергия связи электрона на доноре рассчитана как функция расстояния центра от поверхности. Показано, что водородоподобное состояние $1S$ электрона в объеме непрерывным образом превращается в состояние $2P$ при перемещении донора на поверхность. Энергия связи электрона при этом плавно меняется от E_D до $E_D/4$. В работах [19, 20] не учитывались силы электростатического изображения. Учет таких сил приводит к возрастанию энергии локализации носителей на поверхностных центрах по сравнению с величиной $E_i^V/4$ [21, 22].

Из работ [19—22] следует, что энергия связи носителей должна быть функцией координат, а ее величина должна меняться в диапазоне $E_i^V \div E_i^V/k^S$. В принципе величины k^S могут отличаться для доноров и акцепторов (в случае, когда не выполняется водородоподобное приближение). Однако на данном этапе мы будем пользоваться водородоподобным приближением и считать величины k^S для доноров и акцепторов одинаковыми. В результате приходим к выводу, что при непрерывном распределении центров от поверхности в объем характерные энергии $\hbar\omega_\infty$, определяющие спектр поверхностного донорно-акцепторного излучения, должны быть функциями координат центров, а диапазон их изменения должен удовлетворять неравенству

$$E_g - (E_A^V + E_D^V)/k^S \geq \hbar\omega_\infty(z_A, z_D) \geq E_g - (E_A^V + E_D^V), \quad (6)$$

где z_A, z_D — расстояние центров от поверхности.

Уменьшение энергии связи носителей на поверхностных центрах сопровождается, естественно, увеличением соответствующих боровских радиусов. Это в свою очередь должно приводить к возрастанию интегралов перекрытия волновых функций электронов и дырок, а следовательно, и к увеличению в соответствии с (3) вероятности туннельной рекомбинации.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

К сожалению, в наиболее последовательной работе [22] отсутствуют аналитические выражения, которые можно было бы использовать для оценки величин k^s в кристаллах CdS. Результаты численного расчета, выполненного в этой работе, дают для поверхностного донора в кремнии $k^s=2.6$. Из анализа температурной зависимости интенсивности полосы DA_1^s можно получить оценку $k_{Д}^s=3$ (см. далее). На рис. 2 стрелками указаны энергии $E_g - (E_A^v + E_{Д}^v)/3$ (а), $E_g - (E_A^v + E_{Д}^v)/2.6$ (б) и $E_g - (E_A^v + E_{Д}^v)$ (в). Сопоставление полосы DA_1^s с положением этих стрелок показывает, что область существования излучения DA_1^s , и в частности положение длинноволновой границы, согласуется с тем, что следует ожидать для поверхностной донорно-акцепторной люминесценции на основании неравенства (6).

Форма спектра и положение максимума DA^s в отличие от случая DA^v люминесценции должны определяться распределением носителей не только по парам с разным R , но и по центрам, в разной степени удаленным от поверхности. В случае необработанных поверхностей концентрация центров мала. Поэтому релаксацией носителей с энергетически более мелких поверхностных центров на более глубокие приповерхностные центры, по-видимому, можно пренебречь. В результате возникающее при возбуждении равномерное (по координате z) распределение носителей по центрам за их время жизни не успеваает измениться. В этом случае определяющее влияние на спектр при заданной $I_{\text{возб}}$ имеет распределение по спектру вероятности излучательной туннельной рекомбинации для пар с наиболее вероятными значениями R . При помощи формул (3), (4) мы оценили величину W для $R=10$ нм в случае, когда оба центра находятся в объеме, и в случае, когда они находятся на поверхности. Значения боровских радиусов, необходимых для вычисления интегралов перекрытия, определялись в водородоподобном приближении $a_i=e^2/2\epsilon E_i$, где E_i — энергия связи носителей на центрах либо в объеме, либо на поверхности. При вычислении энергии связи носителей на поверхности использовали соотношение $E_i^s=E_i^v/k^s$ при $k^s=3$. Кроме того, полагали $n=2.7$ [23] и $P^2=20$ эВ ($|M_{cv}|^2=mP^2/2$) [24]. В результате при $R=10$ нм в объеме $W=5 \cdot 10^5$ с⁻¹, а на поверхности $W=1.3 \cdot 10^8$ с⁻¹. Оцененный масштаб изменения величины W согласуется с наблюдаемым изменением интенсивности в пределах полосы DA_1^s (рис. 2). Таким образом, получается, что в области максимума DA_1^s излучение обусловлено поверхностными центрами, а приповерхностные центры формируют быстро спадающий по интенсивности длинноволновый хвост излучения.

Исследования температурной зависимости полос DA_1^s показывают, что в области максимума DA_1^s излучение обусловлено в основном поверхностными центрами, находящимися на разном расстоянии R . Это следует из того, что с повышением температуры полоса DA_1^s уменьшается по интенсивности, не претерпевая заметного изменения формы (рис. 3), а это может быть лишь в том случае, когда вклад в излучение дают центры с одинаковой энергией термического тушения, а следовательно, и с одинаковой энергией локализации носителей.

Полученные из подгонки температурной зависимости характерные энергии $E_1=2$ и $E_2=10$ мэВ обусловлены, очевидно, термической активацией более мелкого центра, т. е. донора. Энергия $E_1=2$ мэВ может соответствовать какому-либо мелкому состоянию, через которое идет заселе-

ние центров; в частности, это может быть и возбужденное состояние поверхностного донора. Энергию 10 мэВ наиболее естественно приписать энергии основного состояния поверхностного донора. Если это так, то $k^s=3$, что находится в разумном согласии с результатами [22].

Коротковолновый сдвиг максимума полос DA_1^s , наблюдаемый при увеличении $I_{\text{возб}}$, в рамках предлагаемого объяснения обусловлен, как и в случае DA^v люминесценции, возрастанием вклада в излучение пар с малыми значениями R . При известной энергии $\hbar\omega_\infty^s = E_g - (E_A^s + E_D^s)$ и условии, что вклад в излучение в области максимума DA_1^s дают поверхностные центры, можно по изменению положения максимума DA_1^s относительно $\hbar\omega_\infty^s$, используя (2), оценить величины кулоновских энергий, а следовательно, и диапазон наиболее вероятных значений R при использованных $I_{\text{возб}}$. На основании данных по изменению положения максимума DA_1^s в образце ТФ-5 для $k^s=3$ получаем изменение кулоновских энергий в диапазоне 12—33 мэВ, а для $k^s=2.6$ соответственно 22—43 мэВ. При оценке R для центров, расположенных на поверхности, очевидно, необходимо учитывать, что эффективное значение ϵ вблизи поверхности уменьшается. Мы использовали усредненное (между внешней средой и кристаллом) значение $(\epsilon+1)/2$ [22]. В результате для $k^s=3$ получили $R \sim 8 \div 22$ нм, а для $k^s=2.6$ $R \sim 6 \div 12$ нм. Полученные диапазоны R находятся в разумном согласии с соответствующими диапазонами, характерными для обменной люминесценции (см. раздел 2).

Различное положение максимума DA_1^s при одинаковой $I_{\text{возб}}$ в разных образцах (рис. 1) обусловлено, по-видимому, разной концентрацией поверхностных центров и, как следствие, разной степенью их заполнения при данном уровне $I_{\text{возб}}$.

С возрастанием $I_{\text{возб}}$ максимум полос DA_1^s наезжает на длинноволновое крыло линии I^s , а затем и полностью сливается с ним (рис. 2). Это указывает на то, что излучение DA_1^s в своей коротковолновой части может быть родственным излучению линии I^s , свойства которой позволяют интерпретировать ее как экситон, связанный на нейтральном поверхностном акцепторе [11]. Коротковолновые участки полосы DA_1^s , как показывают приведенные выше оценки, соответствуют локализации электронно-дырочных пар на центрах, расстояния между которыми становятся сравнимыми с боровскими радиусами носителей, локализованных на поверхностных центрах. В этом случае по мере сближения центров, начиная с некоторых расстояний, электронно-дырочную пару, захваченную двумя близкорасположенными центрами, можно рассматривать уже как экситон, локализованный на такой паре. Предельное значение энергии локализации такого экситона при уменьшении R , по-видимому, должно быть близко к энергии локализации экситона на поверхностном нейтральном комплексе. Это, возможно, и является причиной того, что положение максимума линии I^s является пределом для коротковолнового сдвига максимума DA_1^s .

При травлении на поверхности может увеличиваться концентрация как различных дефектов, так и адсорбированных из электролита примесных атомов. Спектроскопическим проявлением увеличения концентрации поверхностных центров является, в частности, увеличение амплитуд особенностей СВ на частотах $(E_{1A} - \Delta) + nLO$ (рис. 7), которые, очевидно, пропорциональны числу поверхностных разноименных пар, создающих локальные усиления электрических полей.

Увеличение концентрации центров может привести к тому, что при малых $I_{\text{возб}}$, когда большая часть центров свободна, носители успеют перейти с энергетически самых мелких поверхностных центров на более глубокие, удаленные от поверхности. Такая пространственно-энергетическая релаксация должна приводить к уменьшению заселенности поверхностных центров. Это, по-видимому, и является причиной того, что при минимальной $I_{\text{возб}}$ максимумы полос DA_2^s весьма существенно смещены в длинноволновую сторону относительно полос DA_1^s . Еще одной из при-

чин уменьшений относительной заселенности поверхностных центров при минимальных $I_{\text{возб}}$ может быть и захват носителей на безызлучательные поверхностные центры, которые также могут появиться при травлении.

Большие величины коротковолнового сдвига максимумов полос DA_2^S при возрастании $I_{\text{возб}}$ связаны с тем, что по мере насыщения центров коротковолновый сдвиг обусловлен как уменьшением среднего расстояния R между центрами, так и возрастанием вклада более мелких поверхностных центров, для которых величина W существенно возрастает по мере приближения к поверхности. При максимальных $I_{\text{возб}}$ характер распределения носителей по глубине образца приближается к равномерному, который реализуется в необработанных образцах. Об этом свидетельствует совпадение в основных деталях формы спектров DA_2^S при больших $I_{\text{возб}}$ и формы DA_1^S при малых $I_{\text{возб}}$.

Экспериментально связанное с ростом $I_{\text{возб}}$ уменьшение энергии локализации приповерхностных центров, дающих основной вклад в области максимума DA_2^S , проявляется в уменьшении энергии термической активации E_1 (от 16 до 11 мэВ), которая в рамках предлагаемой интерпретации соответствует, очевидно, энергии локализации приповерхностных доноров. Энергия термической активации $E_2 = 80$ мэВ соответствует в свою очередь энергии локализации приповерхностных акцепторов. Используя названную интерпретацию величин E_1 , E_2 можно по формуле (5) получить значения $\hbar\omega_\infty$, соответствующие донорно-акцепторной рекомбинации носителей с энергиями связи 11 и 16 мэВ для донора и 80 мэВ для акцептора. В результате получаем 2.492 (497.6 нм) и 2.487 эВ (498.6 нм). Полученные значения согласуются с теми значениями $\hbar\omega_\infty$, которые в рамках предлагаемой интерпретации следует ожидать для пар, вносящих основной вклад в соответствующие максимумы полос DA_2^S , 2.5044 эВ (495.0 нм) и 2.4944 эВ (497.0 нм). Подчеркнем важность этого результата для достоверности предлагаемой интерпретации. Действительно, этот результат показывает, что оценка положения максимумов излучения, полученная в рамках предлагаемой модели из независимых результатов температурных измерений, согласуется с экспериментально наблюдаемым положением максимумов полос DA_2^S .

Правомерность предлагаемой модели подтверждается и экспериментальными данными по исследованию кинетики затухания излучения DA_2^S . Неэкспоненциальный характер затухания этого излучения, а также тот факт, что длинноволновые участки затухают медленнее коротковолновых (рис. 8) свидетельствуют в пользу донорно-акцепторного характера рекомбинации [16], а наносекундный масштаб времен затухания — в пользу поверхностного характера этого излучения, поскольку уменьшение времен излучательной туннельной рекомбинации объясняется увеличением боровских радиусов для носителей, локализованных на поверхности.

Экспериментальным проявлением роста боровских радиусов, участвующих в рекомбинации центров, является и обнаруженное уменьшение интенсивности DA^S при приложении магнитного поля, поскольку степень сжатия волновых функций, перекрытие которых определяет интенсивность люминесценции, зависит от величины начальных (при $B=0$) боровских радиусов. Для объемной донорно-акцепторной рекомбинации, в которой участвуют центры с существенно меньшими величинами a_i , обнаружить уменьшение интенсивности излучения в исследованных нами образцах не удалось.

Заканчивая обсуждение свойств DA^S излучения, оценим глубину области, формирующей поверхностную донорно-акцепторную люминесценцию. Как следует из [20], при перемещении остова с поверхности в объем энергия связи носителя фактически сравнивалась с объемной (отличие менее 3 %) уже на расстоянии $l=3a_{\text{д}}$. Соотношение $l=3a_i$ можно использовать для оценки глубины областей, в которых энергии связи носителей отличаются от объемных, а это как раз и будет глубина областей, формирующих поверхностную донорно-акцепторную люминесценцию. В результате для доноров $l \simeq 7$ нм, а для акцепторов $l \simeq 1$ нм. Таким образом,

поверхностная донорно-акцепторная люминесценция формируется весьма тонкими приповерхностными областями. Причем относительный вклад этих приповерхностных областей может составлять заметную долю от общей интенсивности излучения линии в случае большой концентрации поверхностных центров и при малых $I_{\text{возб}}$, когда основная часть поверхностных центров не занята. При равномерном по глубине заполнении центров подавляющая доля поверхностного донорно-акцепторного излучения обусловлена центрами, расположенными на поверхности.

В работах [8, 25] наблюдаемые особенности спектров ФЛ кристаллов CdS и CdSe приписываются локализации экситонов флуктуациями приповерхностного потенциала, создаваемого заряженными примесями. В нашем случае такая интерпретация неприменима. Прежде всего с экситонной моделью не согласуются экспериментальные свойства излучения $ДА^S$. Не понятно, как в рамках такой модели объяснить резкое отличие характера спектров возбуждения полос $ДА^S$ от СВ экситонных линий люминесценции. Далее, если считать, что полосы $ДА^S$ обусловлены локализованными экситонами, то энергетическое расстояние каждой точки спектра от дна экситонной зоны ($\Delta E = E_{1A} - h\nu$) должно характеризовать их энергию локализации. Для образца ТФ-5 оценка ΔE по положению максимума $ДА_1^S$ в соответствующем температурном эксперименте дает значения 24 мэВ, а для максимума $ДА_2^S$ в образце ТФ-9 $\Delta E = 57$ и 47 мэВ (для двух $I_{\text{возб}}$). В рамках модели локализованного экситона естественно ожидать, что с приведенными величинами ΔE должна совпадать одна из величин энергий термической активации E_1, E_2 , а они от этих значений заметно отличаются. Препятствуют использованию модели локализации экситона флуктуациями кулоновского потенциала и оценки соответствующих напряженностей электрического поля. Если исходить из энергетической области существования излучения $ДА^S$, то энергия локализации экситона должна меняться в диапазоне $\sim 5 \div 170$ мэВ. Указанный диапазон в рамках обсуждаемой модели должен быть порядка величины флуктуаций кулоновского потенциала ($\Delta E_{\text{Ку}}$). Значения напряженности флуктуирующего электрического поля фактически во всем диапазоне $\Delta E_{\text{Ку}}$ $\sim 5 \div 170$ мэВ должны приводить к полевой диссоциации экситонов, поскольку для $E_{\text{Ку}}$ ≥ 12 мэВ эти напряженности превышают значения критического поля ($1 \cdot 10^5$ В/см [6]), ионизирующего основное состояние экситона в кристаллах CdS.

Следует отметить, что о наблюдении «нетипичной краевой полосы фотолюминесценции» в кристаллах CdS, подверженных травлению HCl, сообщалось в краткой работе [15]. Обнаруженная в этой работе полоса являлась, очевидно, полосой $ДА_2^S$. Подробный анализ свойств полосы не проводился. Вместе с тем стоит заметить, что среди нескольких возможных механизмов интерпретации полосы указывалась и донорно-акцепторная рекомбинация.

Модель донорно-акцепторной рекомбинации привлекалась для объяснения M -полосы люминесценции, возникающей на гетерогранице GaAs/GaAlAs [3]. M -излучение приписывалось туннельному переходу электронов с донорных атомов, находящихся в объеме GaAs, на дырочно-акцепторные состояния, локализованные на гетерогранице. Считалось, что акцептороподобные состояния на гетерогранице возникают за счет притяжения дырок из слоя GaAs заряженными центрами, расположенными в широкозонном материале. Широкий спектр дырочных состояний при этом формируется различным расстоянием центров от интерфейса. В нашем случае протяженный энергетический спектр соответствует как дырочным, так и электронным состояниям, причем он формируется центрами, находящимися на разном расстоянии, но с одной стороны от границы.

Таким образом, в данной работе обнаружена донорно-акцепторная рекомбинация носителей, локализованных вблизи поверхности. В отличие от МОП структур, гетероструктур и границ раздела электролит—полупроводник [1, 2, 4, 5, 7], где локализация по крайней мере одного из носи-

телей имеет двумерный характер, в рассматриваемом случае свободной поверхности локализация имеет точечный, центральный характер.

Высокая относительная интенсивность поверхностной донорно-акцепторной люминесценции обеспечивается специфически поверхностными свойствами, а именно значительным возрастанием боровских радиусов поверхностных центров. Это возрастание приводит к гигантскому (более чем на два порядка) увеличению вероятности туннельной рекомбинации для пар с заданным расстоянием R и обуславливает высокую относительную интенсивность излучения, несмотря на то что общее число центров на поверхности, которые могут принять участие в люминесценции, может быть и меньше соответствующего числа объемных центров.

Результаты этой работы с учетом данных предшествующих работ [10, 11, 26] показывают, что для свободной поверхности CdS в наблюдаемых спектрах люминесценции присутствуют поверхностные аналоги всех типов краевой объемной люминесценции. Аналогом собственной объемной люминесценции — люминесценции свободных экситонов — является люминесценция поверхностных поляритонов [11, 26]. Аналогами примесной объемной люминесценции являются люминесценция экситонов, связанных на поверхностных центрах [10, 11], и поверхностная донорно-акцепторная люминесценция, исследованная в данной работе.

Автор выражает благодарность С. А. Пермогорову, В. В. Россину и А. В. Селькину за полезные обсуждения, С. А. Пендюру и О. Н. Таленскому за предоставленные для исследования кристаллы.

Список литературы

- [1] Алтухов И. Д., Иванов А. В., Ломасов Ю. Н., Рогачев А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1690—1696.
- [2] Кукушкин И. В., Тимофеев В. Б. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 258—278.
- [3] Алферов Ж. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 9. С. 442—444.
- [4] Айтшева Г. Т. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. № 7. С. 1313—1317.
- [5] Yuan Y. R., Pudensi M. A. A., Vawter G. A., Merz J. L. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 1. P. 397—403.
- [6] Киселев В. А., Новиков Б. В., Чередищенко А. Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 160 с.
- [7] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 284—287; ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1713—1722.
- [8] Григорьев Р. В. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 270—272.
- [9] Литовченко В. Г. Основы физики полупроводниковых слоистых систем. Киев: Наукова думка, 1980. 282 с.
- [10] Травников В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 9. С. 357—360.
- [11] Травников В. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1988. Т. 52. № 4. С. 758—764.
- [12] Травников В. В. // Тез. докл. Всес. совещ. «Люминесценция молекул и кристаллов». Таллин, 1987. С. 185.
- [13] Mott N. F. // Proc. Roy. Soc. 1938. V. 167. N 930. P. 384—391.
- [14] Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясневич И. Н. // ФТП. 1978. Т. 12. № 1. С. 3—32.
- [15] Бабенцов В. Н., Кролевец Н. М., Сальков Е. А., Хвостов В. А. // УФЖ. 1982. Т. 27. № 11. С. 1724—1725.
- [16] Thomas D. G., Hopfield J. J., Augustyniak W. M. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 1A. P. A202—A220.
- [17] Adams M. J., Landsberg P. T. // Gallium Arsenide Lasers. Wiley Interscience, London, 1969. P. 5—79.
- [18] Colbow K. // Phys. Rev. 1966. V. 141. N 2. P. 742—749.
- [19] Levine J. D. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 2A. P. A586—A589.
- [20] Satpathy S. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 8. P. 4585—4592.
- [21] Перухов Б. В., Покровский В. Л., Чаплик А. В. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 1. С. 70—74.
- [22] Schechter D. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. N 12. P. 692—693.
- [23] Langer D. W. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 9. P. 3530—3532.
- [24] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [25] Чередищенко А. Е., Батырев А. С., Калмыкова И. П. // ФТТ. 1987. Т. 29, № 11. С. 3393—3396.
- [26] Травников В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 3. С. 133—136.