

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ КИНЕТИКИ НОСИТЕЛЕЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

А. В. Акимов, В. В. Криволапчук, Н. К. Полетаев, В. Г. Шофман

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27.07.1992. Принята к печати 27.07.1992)

Настоящая работа посвящена исследованию влияния метастабильных состояний в нелегированных эпитаксиальных слоях GaAs на низкотемпературные ( $T < 10$  К) спектры экситонной люминесценции. В экспериментах исследуются спектры и кинетики затухания линий экситонной и примесной люминесценции GaAs во время спонтанного или индуцированного светом высвобождения носителей из метастабильных состояний. В отличие от ранних экспериментов, где исследовалась только примесная или интегральная по спектру краевая люминесценция GaAs, в настоящей работе анализируются спектры экситонной люминесценции. Результаты позволили сделать предположение о свободных электронах в зоне проводимости, как о свойстве метастабильного состояния при  $T < 10$  К.

**Введение.** Люминесцентные и фотоэлектрические свойства GaAs в первую очередь определяются кинетикой фотовозбужденных носителей. При межзонном оптическом возбуждении ( $\hbar\omega_0 > E_g$ ) рождаются свободные электроны ( $e$ ) и дырки ( $h$ ), которые могут рекомбинировать с испусканием кванта света с энергией, близкой к  $E_g \sim 1.5$  эВ, что вызывает красую люминесценцию. Вероятность  $W_{e-h}$  межзонной  $e-h$  рекомбинации в чистом GaAs достаточно велика ( $W_{e-h} \sim 10^{-9} - 10^{-8}$  с) [1], что определяет высокий квантовый выход краевой люминесценции и, следовательно, широкое использование GaAs в качестве материала для оптоэлектроники.

При низких температурах ( $T < 10$  К) в чистых эпитаксиальных слоях GaAs свободные электроны и дырки могут связываться в экситоны. Образование экситонов и их аннигиляция, так же как и межзонная рекомбинация, протекает за времена порядка наносекунд  $W_{ex} \sim 10^{-8}$  с [2].

Возможна также рекомбинация с участием примесей (переходы зона — примесь, донорно-акцепторная рекомбинация, аннигиляция связанных экситонов и др.). Некоторые процессы рекомбинации, например, переход зона — мелкая водородоподобная примесь [3, 4], в GaAs имеют вероятность того же порядка, что и вероятность межзонной и экситонной рекомбинации.

В ряде случаев рекомбинация захваченного на примесный уровень носителя с носителем противоположного знака может быть запрещена. Тогда время жизни носителя, локализованного на примеси, становится очень большим ( $\tau \gg 10^{-6}$  с), и, говорят, что носитель захвачен в метастабильное состояние. В последнее время исследование метастабильных состояний в GaAs представляет большой интерес в связи с проблемой глубоких центров и собственных дефектов в этом материале [5, 6]. Так как метастабильные состояния существенно влияют на поведение неравновесных носителей, то несомненный интерес вызывает понимание микроскопических причин, приводящих к метастабильности в каждом конкретном случае. Возможные причины широко обсуждаются в литературе [5, 7]

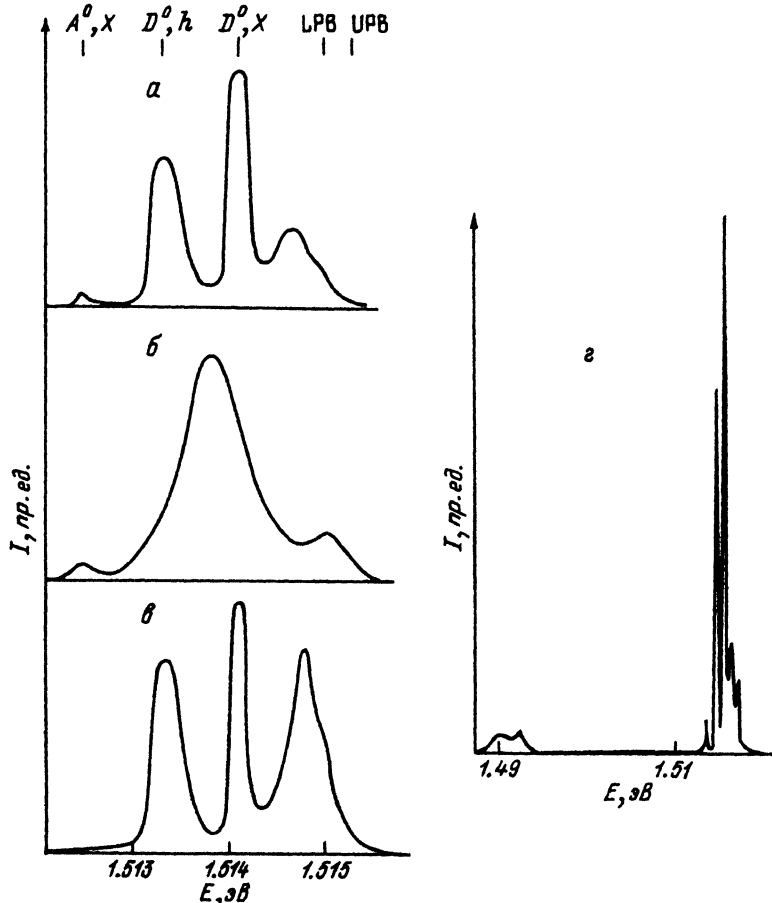


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов  $n$ -GaAs в экситонной области, соответствующие разным значениям  $N_d - N_a$ :  $a - 10^{14}$ ,  $b - 10^{16}$ ,  $v - 10^{13}$ . На вставке справа показан спектр фотолюминесценции, включая полосу донорно-акцепторной рекомбинации.

и связаны или с макроскопическим разделением зарядов в пространстве, или с микроскопическими свойствами примесного центра.

Метастабильные состояния в GaAs проявляются при исследовании различных явлений. Так, нестабильность EL2-центров в полуизолирующем GaAs регистрируется по спектрам ЭПР [6]. Интересным следствием нестабильности в GaAs является долговременная остаточная фотопроводимость [5]. Долговременная туннельная рекомбинация электронов и дырок, локализованных на мелких донорах и акцепторах соответственно, исследуется прямо по кинетике низкотемпературной люминесценции GaAs [8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния нестабильных состояний в нелегированных эпитаксиальных слоях GaAs на низкотемпературные ( $T < 10$  K) спектры экситонной люминесценции. В экспериментах исследуются спектры и кинетики затухания линий экситонной и примесной люминесценции GaAs во время спонтанного или индуцированного светом высвобождения носителей из нестабильных состояний. В отличие от ранних экспериментов [9], где исследовалась только примесная или интегральная по спектру крайняя люминесценция GaAs, в настоящей работе анализируются спектры экситонной люминесценции.

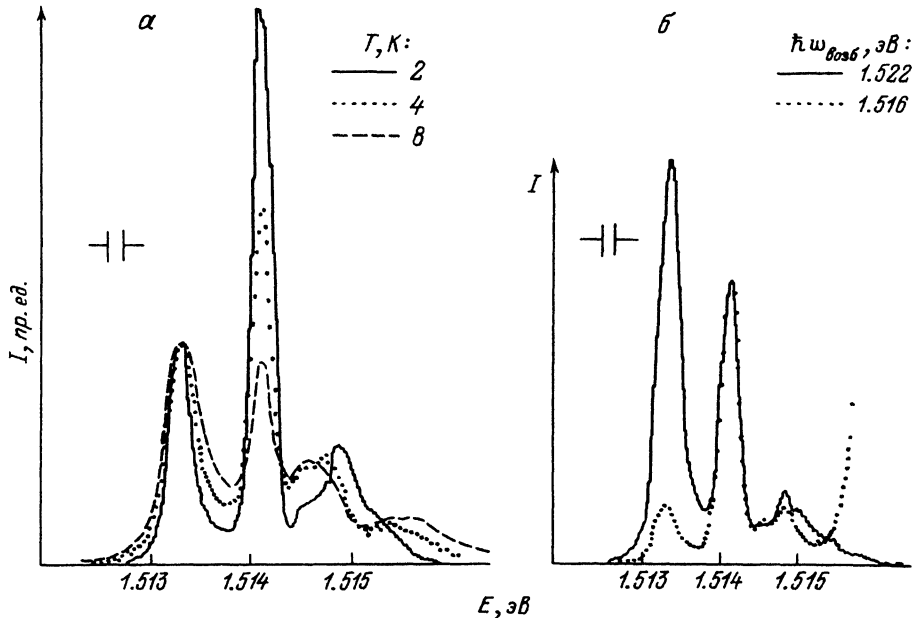


Рис. 2. а — спектры фотолуминесценции образцов  $n$ -GaAs при различных температурах термостата; б — при различных энергиях возбуждающего света.

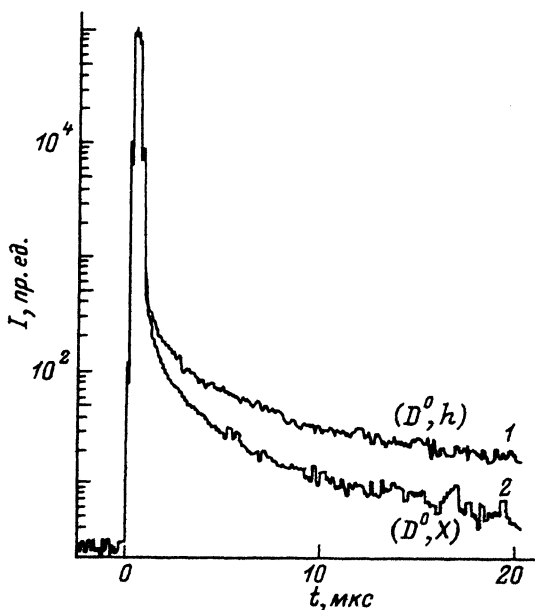


Рис. 3. Кинетика затухания краевой луминесценции по окончании импульса возбуждения  $\hbar\omega_0$ . Сигналы нормированы на начало «хвоста» (точка P).

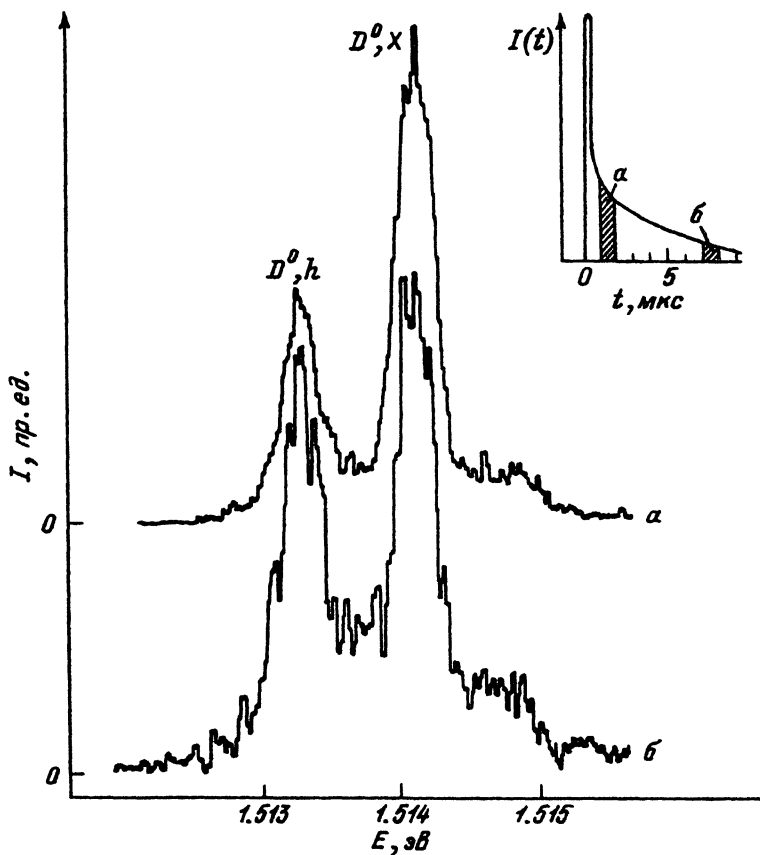


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции во «временном окне» после окончания импульса возбуждения. На вставке — положение «временных окон».

сценции. Результаты позволили сделать предположение о свободных электронах в зоне проводимости, как о свойстве метастабильного состояния при  $T < 10$  К.

### I. Эксперимент

Большая часть экспериментов проводилась на кристаллах  $n$ -GaAs, представляющих собой эпитаксиальные слои толщиной 10–100 мкм, выращенных методом VPE на полупроводящих  $p^+$ - или  $n^+$ -подложках. Использовались образцы с различной концентрацией остаточных примесей  $N_d - N_a < 10^{16}$  см $^{-3}$ , подвижностью основных носителей 9000–109000 см $^2$ /В·с при температурах 300 и 77 К соответственно. В наиболее чистых слоях  $n$ -GaAs концентрация остаточной примеси составляла  $N_d - N_a < 10^{14}$  см $^{-3}$ . Эксперименты проводились также на сверхчистых слоях GaAs:  $N_d - N_a \sim 10^{12}$  см $^{-3}$ ,  $\mu = 10^6$  см $^2$ /В·с при  $T = 2$  К [10],  $N_d$  сравнима с концентрацией компенсирующих глубоких примесей [11].

Проводились два вида опытов. В одном случае возбуждение осуществлялось только межзонным светом ( $E_{ex} > E_g$ ), в другом последовательными импульсами межзонного и подзонного света. В экспериментах первого типа высвобождение носителей (дырок) происходило в результате спонтанного распада метастабильных состояний, захвативших неосновные носители [12]. Во втором типе экспериментов осуществлялось высвобождение неосновных носителей (дырок) в результате

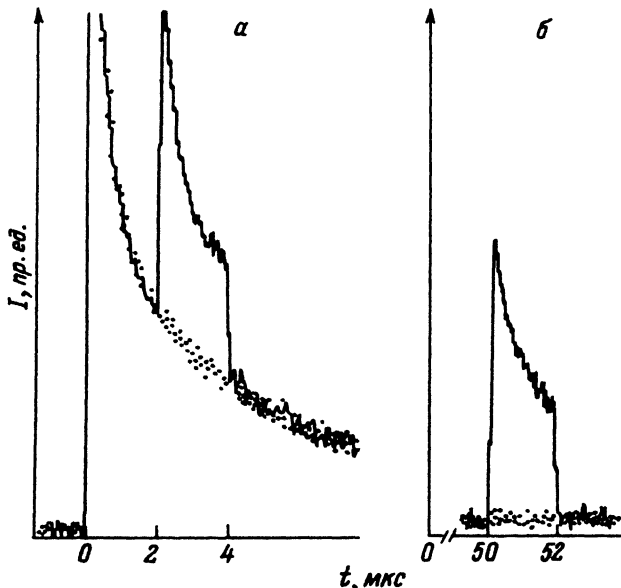


Рис. 5. Интегральная краевая люминесценция после окончания импульса возбуждения  $\hbar\omega_0$ ; обозначения точками — без подсветки  $\hbar\omega_1$ ; сплошная кривая — с импульсом подсветки  $\hbar\omega_1$ . Время задержки  $\Delta t$ : а — 2 мкс; б — 50 мкс. Ноль времени — в конце импульса  $\hbar\omega_0$ .

фотоионизации метастабильных состояний подзонным светом с  $\hbar\omega_1 < E_g$ . Такая методика для GaAs впервые применялась в работе [9]. Как в первом, так и во втором типе экспериментов измерялись низкотемпературные спектры экситонной люминесценции.

1. *Стационарные спектры экситонной люминесценции GaAs.* На рис. 1 представлены спектры нескольких образцов GaAs, измеренные при слабом ( $P_0 < 1$  Вт/см<sup>2</sup>) стационарном возбуждении He—Ne-лазером ( $\hbar\omega_0 = 1.96$  эВ).

Низкотемпературный спектр (рис. 1) краевой люминесценции GaAs хорошо известен и для слоев с  $N_d - N_a < 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, содержит линии свободных экситонов — верхнюю (UPB,  $E = 1.5153$  эВ) и нижнюю (LPB,  $E = 1.5148$  эВ) поляритонные ветви, линию ( $D^0, x$ ) ( $E = 1.5141$  эВ) экситона, связанного на нейтральном доноре и линию с энергией  $E = 1.5133$  эВ. Последняя линия люминесценции приписывается разными авторами переходу ( $D^0, h$ ) — свободная дырка — нейтральный донор ( $D^0$ ) [13] или аннигиляции комплекса ( $D^+, x$ ) — экситона, на ионизованном мелком доноре ( $D^+$ ) [14]. Оба вышеуказанных процесса характеризуются практически одинаковой энергией перехода, а центры имеют одинаковую электронную конфигурацию  $\{(+), (e), (h)\}$ , что в общем случае затрудняет идентификацию этой линии излучения. Идентификация линии  $E = 1.5133$  эВ следует проводить отдельно на каждом образце [13] по исследованию формы контура линии [14], температурной зависимости ее формы и интенсивности, а также по измерению спектра возбуждения этой линии [13]. В образцах *n*-типа с малой степенью компенсации эта линия, как правило, приписывается переходу ( $D^0, h$ ) [13].

Для исследуемых нами слоев *n*-GaAs было показано уширение коротковолнового крыла этой линии с увеличением температуры, ее слабое тушение с ростом  $T$  (сравнить рис. 2, а), а также ее слабая интенсивность по сравнению с линией ( $D^0, x$ ) при возбуждении светом  $\hbar\omega_0 = 1.516$  эВ  $< E_g = 1.520$  эВ, когда генерация свободных дырок ( $h$ ) значительно ослаблена, в то время как генерация экситонов ( $x$ ) происходит достаточно эффективно (сравнить рис. 2, б). Результаты

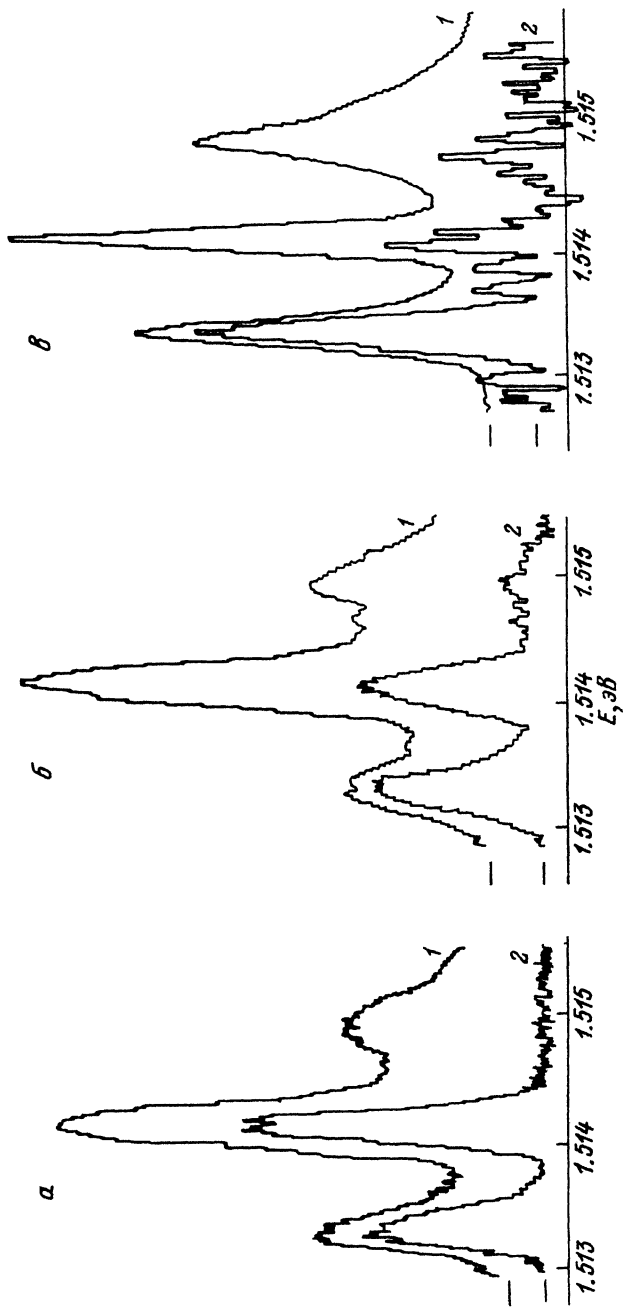


Рис. 6. Спектры стационарной фотолюминесценции (1) и люминесценции, возгорающей при освещении подзонным светом  $\hbar\omega_1$  (2). а, б — образцы  $n$ -GaAs,  $N_D - N_A \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; в — сверхчистый образец,  $N_D - N_A < 10^{12} \text{ см}^{-3}$

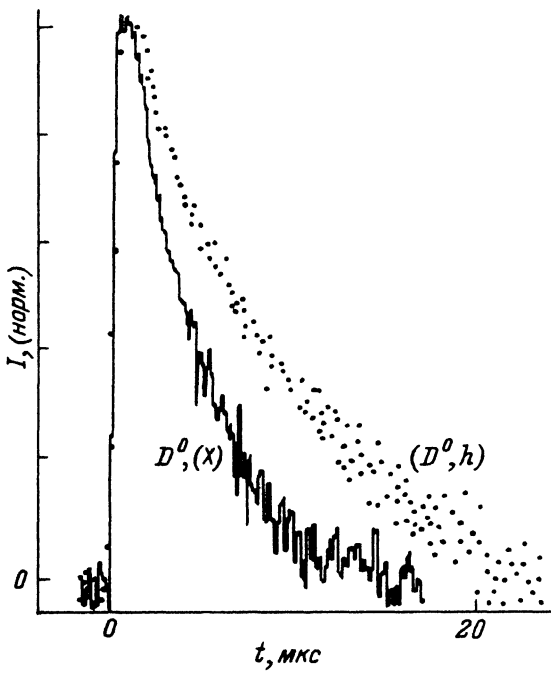


Рис. 7. Кинетика люминесценции, возгорающей под действием импульса  $\hbar\omega_1$ , измеренная отдельно на линиях спектра  $(D^0, h)$  и  $(D^0, x)$ .

наших измерений согласуются с работами [13, 15] других авторов, где исследовались слои  $n$ -GaAs, и дают нам основание приписывать (в исследованных нами образцах) эту линию в основном переходу  $(D^0, h)$ . На рис. 1 приведены спектры люминесценции ( $T=2$  K) некоторых образцов  $n$ -GaAs. Видно, что в спектрах различных образцов соотношение интенсивностей линий  $(D^0, x)$  и  $(D^0, h)$  сильно отличается. В дальнейшем в других схемах опыта нам будет важно следить за отношением  $\eta$  интенсивности линий  $\eta = I(D^0, x)/I(D^0, h)$ .

2. Долговременное затухание экситонной люминесценции при импульсном межзонном возбуждении. В первом типе опытов измеряется спектр  $I(E)$  люминесценции и кинетика послесвечения  $I(t)$  сразу после действия импульса межзонной  $\hbar\omega_0$  накачки, создающего в кристалле свободные носители. В качестве источников возбуждения использовалась вторая гармоника YAG-лазера ( $\hbar\omega_0 = 2.34$  эВ,  $P_0 < 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau_i = 0.2$  мкс) или инжекционные лазеры ( $\hbar\omega_0 = 1.54 - 1.65$  эВ,  $P_0 < 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau_i = 0.1 - 0.6$  мкс).

На рис. 2 представлены кривые  $I(t)$  затухания люминесценции в линиях  $(D^0, h)$  и  $(D^0, x)$ . Видно, что после быстрого спада наблюдается медленная ( $\tau_p \approx 10^{-5}$  с) кинетика затухания, причем время затухания практически не зависит от конкретного образца.

Важно отметить заметную разницу в сигналах  $I(t)$  затухания люминесценции  $(D^0, h)$  и  $(D^0, x)$  (сравнить кривые 1, 2 на рис. 3). Видно, что кинетика  $I(t)$   $(D^0, x)$  спадает быстрее, чем  $I(t)$   $(D^0, h)$ . Этот факт проявляется в результатах измерений спектра (рис. 4) люминесценции во «временном окне» в разные моменты времени после действия импульса возбуждения. Из рис. 4 видно, что с течением времени отношение  $\eta = I(D^0, x)/I(D^0, h)$  уменьшается, т. е. интенсивность линии  $(D^0, x)$  затухает быстрее, чем линии  $(D^0, h)$  (сравнить рис. 4, а — б). В некоторых образцах в спектре наряду с линиями  $(D^0, h)$  и  $(D^0, x)$  присутствуют линии UPB, LPB.

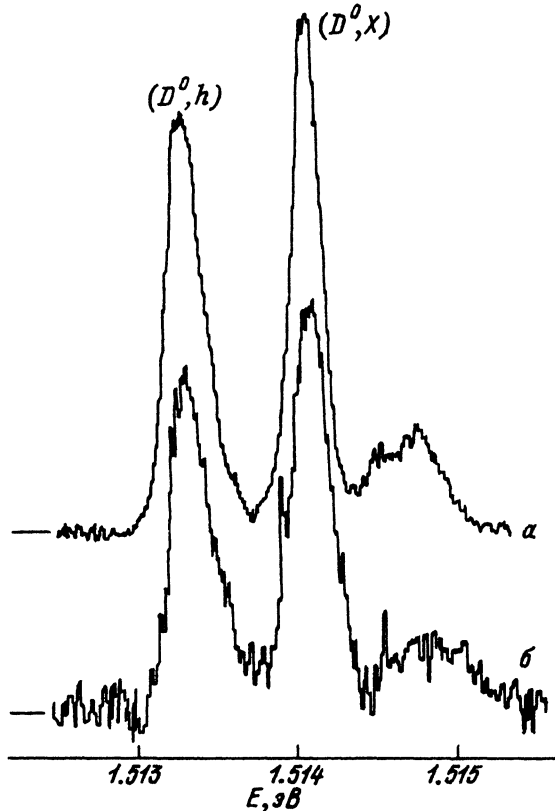


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции при различных уровнях мощности подзонной накачки  $\hbar\omega_1 - P_1$ , Вт/см<sup>2</sup>: а — 100, б — 1.

3. *Возбуждение экситонной люминесценции последовательными импульсами межзонного и подзонного света.* Используется методика [9], в которой эпитаксиальный слой GaAs поочередно возбуждался двумя импульсами света.

а. Импульсы межзонной накачки  $\hbar\omega_0 > E_g$  создают свободные носители — электроны ( $e$ ) и дырки ( $h$ ). В качестве межзонной накачки использовалась вторая гармоника YAG лазера с модуляцией добротности ( $\lambda_0 = 0.53$  мкм, длительность импульса  $\tau_i = 0.2$  мкс, мощность в импульсе  $P = 100$  Вт). После выключения света накачки  $\hbar\omega_0$  краевая люминесценция быстро затухает (рис. 5, а). б. Импульсы подзонной накачки  $\hbar\omega_1 < E_g$  воздействуют на ту же область кристалла через некоторое время  $\Delta t$  после выключения импульса света  $\hbar\omega_0 > E_g$ . В качестве источника подзонного света использовался YAG-лазер ( $\lambda_1 = 1.06$  мкм,  $\tau_i = 5 \div 100$  мкс, максимальная плотность мощности  $P_1 = 100$  Вт/см<sup>2</sup>, форма импульса прямоугольная). При этом происходит возгорание линий краевой люминесценции, что указывает на высвобождение носителей с энергией связи  $E_c < \hbar\omega_1 = 1.17$  эВ, локализованных на примесях.

На опыте измерялись спектр  $I(E)$  и кинетика  $I(t)$  на различных спектральных линиях ( $D^0, h$ ;  $D^0, x$ ; UPB; LPB) люминесценции во время действия излучения  $\hbar\omega_1 < E_g$ . На рис. 6 показаны спектры нескольких образцов, измеренные во время действия импульса света  $\hbar\omega_1 < E_g$ , который включается через 50 мкс после выключения импульса межзонной накачки  $\hbar\omega_0$ . Видно, что спектры (рис. 6)



содержат линии, характерные для стационарных спектров тех же образцов (см. рис. 1). В спектрах образцов (рис. 6) видны все линии ( $D^0, h$ ;  $D^0, x$ ; UPB; LPB), наблюдаемые при стационарном возбуждении (сравнить с рис. 1). В некоторых образцах в спектрах, измеренных во время действия света  $\hbar\omega_1$  не наблюдаются поляритонные линии (сравнить рис. 6, а с рис. 1, а). В образцах сверхчистого GaAs ( $N_c - N_a \cong 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) в спектре присутствует только линия ( $D^0, h$ ) (сравнить рис. 6, в с рис. 1, в). На рис. 7 представлены кривые затухания  $I(t)$  линий люминесценции ( $D^0, h$ ;  $D^0, x$ ) одного из образцов  $n$ -GaAs во время действия света подзонной накачки  $\hbar\omega_1$ .

Интересно отметить относительно большую интенсивность краевой люминесценции во время действия  $\hbar\omega_1$  возбуждения для большинства исследуемых образцов. Так, для  $P_1 = 100 \text{ Вт/см}^2$  пиковая интенсивность линии ( $D^0, h$ ) по порядку величины равна интенсивности стационарной люминесценции при возбуждении светом  $\hbar\omega_0$  с плотностью мощности  $P_0 = 10^{-1} \div 10^1 \text{ Вт/см}^2$  в зависимости от конкретного образца GaAs.

Важно отметить следующие экспериментальные факты:

1) Интенсивность и форма  $I(E)$  (рис. 6) и  $I(t)$  (рис. 7) при неизменных  $P_0$  и  $P_1$  не зависят от задержки  $\Delta t$  между импульсами  $\hbar\omega_0$  и  $\hbar\omega_1 > 0.4 \text{ эВ}$  (в наших экспериментах  $\Delta t > 10 \text{ мкс}$ ).

2) Интенсивность  $I(E)$  и  $I(t)$  возрастает с ростом  $P_0$  и затем входит в насыщение. Параметр, характеризующий насыщение — число (доза) падающих фотонов  $Q = P_0 \cdot \Delta t_n / \hbar\omega_0$ . Насыщение обычно наблюдалось в экспериментах при  $Q > 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

3) Спад  $I(t)$  ускоряется с ростом  $P_1$ .

4) Кинетика  $I(t)$  экситонных линий ( $D^0, x$ ; LPB; UPB) спадает быстрее, чем  $I(t)$  линии ( $D^0, h$ ) (рис. 7). Это видно также из рис. 6, на котором представлены спектры, измеренные в различное время после начала импульса  $\hbar\omega_1$ , — отношение  $\eta = I(D^0, x) / I(D^0, h)$  уменьшается со временем.

5) Соотношение  $\eta_{t=0}$  интенсивностей линий ( $D^0, x$ ), ( $D^0, h$ ) растет с ростом уровня возбуждения  $P_0$  и затем остается неизменным.

6)  $I(E)$  (рис. 8), измеренные в начале импульса  $\hbar\omega_1$ , слабо зависят от плотности  $P_1$  накачки  $\hbar\omega_1$ . Отношение  $\eta$  для конкретного образца  $n$ -GaAs изменяется менее чем на 20% при изменении  $P_1$  от 1 до 100 Вт/см<sup>2</sup>.

## II. Обсуждение

Результаты экспериментов пп. I.2 и I.3 однозначно показывают наличие метастабильных состояний в эпитаксиальных слоях  $n$ -GaAs. Форма  $I(t)$  (рис. 3, 7), ее зависимость от температуры  $T$ , мощности межзонного возбуждения и инфракрасной подсветки подробно обсуждаются в предыдущих работах [9, 16, 17], где исследовалось затухание люминесценции интегральной по спектру. В настоящей работе мы обсудим спектр и различную кинетику затухания отдельных линий примесной ( $D^0, h$ ) и экситонной ( $D^0, x$ ) люминесценции.

1. *Локализованные дырки.* Ограничимся на первом этапе обсуждением причин появления в спектре долговременной кинетики линии ( $D^0, h$ ) люминесценции  $n$ -GaAs. В первую очередь, здесь проявляются процессы захвата в метастабильные состояния и высвобождение из них в валентной зоне (VB) неосновных носителей — дырок. Действительно, присутствие дырок в VB необходимо для наблюдения на опыте линии ( $D^0, h$ ) люминесценции, так как при низких температурах ( $T < 10 \text{ K}$ ) в  $n$ -GaAs электроны всегда присутствуют на мелких донорах. Во время действия импульса межзонного возбуждения происходит захват свободных дырок на ловушки. После выключения импульса света число свободных дырок в VB быстро уменьшается ( $\tau_p \approx 10^{-8} \text{ с}$  [4]). Для наблюдения в условиях гелиевых температур люминесценции на линии ( $D^0, h$ ) в  $n$ -GaAs через время  $t_0 \gg \tau_p$

необходимо, чтобы происходил процесс высвобождения дырок из ловушек в валентную зону. Было показано [12, 16], что в случае используемых на опыте температур ( $T < 30$  К) можно исключить термическое высвобождение дырок, и наблюдаемое в наших опытах высвобождение дырок в VB происходит либо спонтанно (см. I.1, 2), в результате оже-процесса с участием двух или более дырок [13], либо под действием света  $\hbar\omega_1 < E_g$ , вызывающего фотоионизацию ловушек (см. I.3). В опытах п. I проявляются два различных типа локализованных состояний — дырочных ловушек. С ловушек первого типа (п. I.2) высвобождение дырок происходит спонтанно за время  $t \sim 10^{-5}$  с. Воздействие инфракрасного света  $\hbar\omega_1 < E_g$ , как показывают опыты, выполненные по схеме п. I.2, не ускоряет опустошения этих ловушек. Это указывает на малое сечение фотоионизации  $\sigma_{ph} \ll 10^{-17}$  см<sup>2</sup> ловушек первого типа. Дырки локализованные на ловушках второго типа (опыты п. I.3) имеют гораздо большее время жизни ( $\tau \gg 10^{-2}$  с). Высвобождение дырок в этом случае происходит под действием инфракрасного света  $\hbar\omega_1 < E_g$  и соответствующие сечения фотоионизации ловушек  $\sigma_p = 10^{-16} - 10^{-17}$  см<sup>2</sup> хорошо согласуются с теоретическими значениями [18, 19], вычисленными для глубоких примесных центров. Кроме того, эксперименты по исследованию затухания  $I(t)$  от интенсивности возбуждения показали, что интенсивности, при которых полностью заселяются ловушки обоих типов, существенно различны. Приведенная выше совокупность экспериментальных данных дает нам основание полагать, что природа локализованных состояний первого и второго типа различна.

Рассмотрим возможные причины возникновения метастабильности в исследуемых образцах.

Метастабильность и соответствующее ей появление долговременной кинетики люминесценции может иметь место только если скорость рекомбинации дырок, локализованных в метастабильном состоянии, с электронами достаточно мала. Так, в опытах второго типа (п. I.3) нам не удалось добиться уменьшения амплитуды  $I(t)$  с ростом задержки  $\Delta t$  вплоть до  $\Delta t = 10$  мс. Из этого следует, что время жизни дырки в данных опытах в метастабильном состоянии в отсутствии света  $\hbar\omega_1$  значительно больше 10 мс. Большое время жизни ( $h$ ) на ловушках приводит к насыщению сигналов  $I(t)$  (рис. 4) и  $I(E)$  (рис. 8) уже при малых дозах накачки  $\hbar\omega_1: P_0 \cdot \Delta t_n \approx 10^{17}$  см<sup>2</sup>. Метастабильность сохраняется и для температур выше гелиевых ( $T > 10$  К) [9, 17], когда все мелкие доноры ионизованы, и электроны являются свободными. Последнее обстоятельство показывает, что запрет рекомбинации дырок на ловушках и электронов на донорах нельзя связывать с возможной локализацией последних при  $T < 10$  К.

Возможно несколько объяснений наблюдаемой метастабильности. Метастабильность может быть связана с наличием макроскопических барьеров и, следовательно, пространственным разделением зарядов. В этом случае дырки могут локализоваться вблизи поверхности, границы эпитаксиального слоя с подложкой [5] или вследствие крупномасштабных флуктуаций потенциала в VB [20]. Этой причиной некоторые авторы объясняют эффект долговременной остаточной фотопроводимости в *n*-GaAs [21]. В наших экспериментах исследовалось несколько десятков образцов с различной толщиной эпитаксиальных слоев, типом подложки и качеством слоя и соответственно амплитудой крупномасштабных флуктуаций. Не было обнаружено какой-либо корреляции получаемых на опыте результатов с вышеперечисленными свойствами слоев *n*-GaAs, что могло подтвердить макроскопическую природу наблюдаемой нами метастабильности. Кроме того, измерения зависимости возгорающей люминесценции  $I(t)$  и  $I(E)$  от энергии  $\hbar\omega_1 < E_g$  (эксперименты выполнены по схеме п. I.3) показали, что для большинства исследуемых образцов имеет место порог фотоионизации ловушек при  $\hbar\omega_1 \approx 0.4$  эВ: при  $\hbar\omega_1 < 0.4$  эВ сигнал люминесценции  $I(t)$ ,  $I(E)$  резко уменьшается по амплитуде. Такой результат дает основание полагать, что

большинство ловушек, обеспечивающих метастабильность второго типа, имеют энергии связи  $\sim 0.4$  эВ. Вычисленное из опыта сечение фотоионизации  $\sigma_{ph}^h \sim \sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup> [9] хорошо совпадает с теоретическими оценками для одиночных глубоких центров. Эти факты скорее указывают на присутствие изолированных отдельных дефектов, а не широкого спектра состояний, как в случае интерфейса или крупномасштабных флуктуаций, препятствующих рекомбинации локализованных дырок с электронами.

Эксперименты с использованием импульсов тока в сочетании с инфракрасной подсветкой показали [9, 17], что в результате этого импульса происходит опустошение дырочных ловушек, что и приводит к выбросу дырок в валентную зону и исчезновению метастабильности. Эксперименты с горячими электронами [22] указывают на существование потенциальных барьеров микроскопической природы, препятствующих рекомбинации локализованных дырок с электронами. Природа этих барьеров может быть обусловлена как кулоновскими силами отталкивания, так и электрон-фононным взаимодействием [23].

2. *Свободные электроны.* Обсудим теперь появление в спектрах люминесценции (рис. 5, б), измеренных с задержкой после окончания импульса межзонного возбуждения экситонных линий ( $D^0, x$ ), LPB, UPB. В отличие от люминесценции на линии ( $D^0, h$ ), для которой требуется только высвобождение дырок, а электроны на  $D^0$  всегда присутствуют в *n*-GaAs, для формирования линий экситонной люминесценции необходимо также наличие свободных электронов в зоне проводимости (СВ). Качественным индикатором появления электронов в СВ является наличие линии ( $D^0, x$ ), LPB, UPB, а мерой служит отношение интенсивностей экситонных линий ( $D^0, x$ ), LPB, UPB и примесной ( $D^0, h$ ) люминесценции. В силу большой интенсивности люминесценции линии ( $D^0, x$ ) будем в дальнейшем следить за отношением  $\eta = I(D^0, x)/I(D^0, h)$ . Если концентрация электронов в СВ возрастает, то увеличивается вероятность связывания высвободившейся дырки в экситон, в то время как вероятность перехода ( $D^0, h$ ) при  $N_d = \text{const}$  остается постоянной. В этом случае параметр  $\eta$  будет возрастать. Напротив, если концентрация электронов в СВ пренебрежимо мала, то  $\eta = 0$ , так как вероятность связывания в экситон намного меньше рекомбинации через донор ( $D^0, h$ ).

В спектрах люминесценции, измеренных после окончания импульса возбуждения  $\hbar\omega_0$ , в большинстве образцов наблюдается линия ( $D^0, x$ ) LPB, UPB (см. рис. 4, б). Таким образом, спустя значительное время  $t \gg \tau_e, \tau_p$  ( $\tau_e, \tau_p$  — время жизни электронов и дырок в зоне соответственно) после окончания импульса возбуждения имеется определенное количество электронов в СВ, участвующих в образовании экситонов, а следовательно, и формировании линии ( $D^0, x$ ). С увеличением температуры от  $T = 2$  К до  $T = 10$  К, когда еще сохраняются экситонные структуры спектра, отношение  $\eta$  в задержанных спектрах уменьшается с ростом  $T$ . Такое поведение  $\eta$  исключает термоактивацию  $D^0$  как причину появления электронов в СВ после окончания действия возбуждения  $\hbar\omega_0$ , так как в противном случае  $\eta$  должно было возрастать.

Если предположить, что в экспериментах п. 1.3 электроны в СВ рождаются как результат подзонного  $\hbar\omega_1$  возбуждения, например, фотоионизация доноров, то число электронов в СВ должно возрастать с увеличением плотности накачки  $P_1$  инфракрасного света  $\hbar\omega_1$ , что неизбежно приведет к росту отношения  $\eta$  (при  $t = 0$ ). Тем не менее на опыте этого не наблюдается: отношение  $\eta$  практически постоянно при изменении  $P_1$  на два порядка величины.

Мы предполагаем, что присутствие электронов в СВ при  $T < 10$  К есть результат предшествующего межзонного ( $\hbar\omega_0$ ) оптического возбуждения. Значительная часть электронов, созданная во время возбуждения  $\hbar\omega_0$ , остается СВ на время жизни локализованных дырок в силу запрета рекомбинации свободных электронов с дырками на ловушках. Такое может быть, если число

электронов, оставшихся в СВ после быстрых ( $\tau \sim 10^{-8}$  с [4]) процессов межзонной рекомбинации больше числа ионизованных мелких доноров  $D^+$ , захватывающих электроны при  $T < 10$  К. Действительно, в силу большого сечения  $\sigma \sim 10^{-12}$  см<sup>2</sup> [4] захвата электронов на  $D^+$  время жизни электронов в СВ должно быть ограничено  $\tau_e = 1/(\nu\sigma)N_{D^+}$ , где  $\nu$  — тепловая скорость электронов в СВ,  $N_{D^+}$  — концентрация ионизованных доноров. Так, при  $N_{D^+} > 10^{12}$  см<sup>-3</sup>,  $\nu \approx 10^6$  см/с получаем  $\tau_e < 10^{-6}$  с, что на порядок меньше времени спонтанного распада (п. 1.2) и на четыре порядка меньше максимального времени задержки  $\Delta t = 10$  мс между импульсами  $\hbar\omega_0$  и  $\hbar\omega_1$  при фотоионизации (опыты п. 1.3), при которых в спектре наблюдаются экситонные линии (рис. 4, 6). Избыточное над тепловыми суммарное число электронов, находящихся на донорах и в СВ (по сравнению с числом электронов в невозбужденном состоянии кристалла), после действия  $\hbar\omega_0$  импульса должно, вследствие сказанного выше, равняться по порядку величины числу локализованных дырок. Тогда в силу нашего предположения о присутствии ( $e$ ) в СВ как свойстве метастабильного состояния  $n$ -GaAs число  $e$  в СВ будет уменьшаться по мере опустошения дырочных ловушек. Такое опустошение ловушек происходит спонтанно (ловушки первого типа) и по мере воздействия подзонного света  $\hbar\omega_1 < E_g$  (ловушки второго типа). Опустошение проявляется в общем характере затухания  $I(t)$  краевой люминесценции. Из рис. 3, 7 видно, что при этом  $I(t)$  линии ( $D^0, x$ ) затухает быстрее, чем ( $D^0, h$ ), т. е. отношение  $\eta$  уменьшается со временем по мере опустошения ловушек. Уменьшение  $\eta$  видно из рис. 4, где представлены спектры  $I(E)$ , измеренные в различное время после действия импульса  $\hbar\omega_0$  возбуждения. Так как интенсивность линии ( $D^0, x$ ) непосредственно связана с наличием электронов в зоне, то уменьшение  $\eta$  означает уменьшение числа ( $e$ ) в СВ по мере опустошения дырочных ловушек.

Итак, электроны в СВ вместе с дырками, локализованными на ловушках, являются свойством метастабильного состояния  $n$ -GaAs, возбуждаемого межзонным светом  $\hbar\omega_0 > E_g$ . Пока дырки захвачены ловушками, часть избыточных над темновыми электронов находится в СВ. Интересно отметить, что концентрация  $p_1$  дырок, локализованных в метастабильных состояниях, довольно велика. Оценим величину  $p_1$ , взяв за меру концентрацию дырок в VB, создаваемых стационарным  $\hbar\omega_0$  возбуждением при  $P_0 = 1$  Вт/см<sup>2</sup>. На опыте для большей части исследованных образцов  $n$ -GaAs максимальная концентрация  $p_0'$  дырок в VB при действии  $\hbar\omega_1$  импульса с  $P_1 = 100$  Вт/см<sup>2</sup> составляла  $p_0' \approx (10^{-1} - 10^{-2})p_0$ . Это следует из сравнения измеряемых интенсивностей люминесценции линий ( $D^0, h$ ), ( $D^0, x$ ) при стационарном  $\hbar\omega_0$  возбуждении и при действии  $\hbar\omega_1$  импульса подсветки. Концентрация  $p_0'$  связана с  $p_1$  соотношением:  $p_1 = p_0'\tau_1/\tau_p$ , где  $\tau_p \approx 10^{-8}$  с — время жизни дырок в VB,  $\tau_1 \approx 10^{-5}$  — время высвобождения дырок, а следовательно, и затухания  $I(t)$  при данных условиях опыта. Подставляя экспериментальную оценку для  $p_0'$ , получаем  $p_1 \gg p_0$ .

Провести абсолютную оценку  $p_0$  при  $P_0 = 1$  Вт/см<sup>2</sup> нам представляется невозможным из-за неточного знания диффузионной длины носителей и скорости поверхностной рекомбинации. Тем не менее можно привести качественные оценки величин концентрации электронов и дырок. Действительно, так как кинетики линий ( $D^0, h$ ) и ( $D^0, x$ ) имеют время спада одного порядка, то можно сказать, что в момент времени  $t = 0$ , соответствующий максимуму  $I(t)$ ,  $n_0 \sim p_1$ , где  $n_0$  — концентрация электронов в СВ, а  $p_1$  — концентрация дырок в метастабильном состоянии. В противном случае ( $n_0 \ll p_1$  при  $t = 0$ ) затухание  $I(t)$  на линии ( $D^0, x$ ) было бы намного быстрее, чем на линии ( $D^0, h$ ), так как небольшое изменение  $p$  резко, практически до нуля, уменьшило бы число электронов в СВ, сохраняя избыточное число электронов локализованными на  $D^0$ . Следует отметить, что предположение о наличии электрона в СВ после действия импульса

возбуждения  $\hbar\omega_0$  подразумевает, в первую очередь, что энергия электрона больше или равна энергии дна СВ. Это тем не менее не исключает слабую локализацию электронов с энергией связи порядка  $kT$  на крупномасштабных флуктуациях потенциала в СВ [20] или на мелких ( $\sim kT$ ) состояниях  $D^-$ -центров в  $n$ -GaAs [24]. Такая локализация может послужить одной из причин трудности наблюдения сильного эффекта избыточных электронов в СВ при исследовании явления фотопроводимости при гелиевых температурах.

Важно, что вывод о большой дополнительной концентрации электронов в СВ после окончания  $\hbar\omega_0$  импульса согласуется с результатами [5, 21] измерений остаточной фотопроводимости в  $n$ -GaAs при более высоких температурах. В не которых опытах [25] в остаточной фотопроводимости наблюдается несколько компонент затухания фототока. Авторы высказывают предположение о том, что за микросекундное и более длительное затухание фототока ответственные разные типы ловушек. Это согласуется с нашими опытами, где наблюдалась как микросекундная кинетика люминесценции (п. П. 3), так и большие времена ( $\tau_0 > 10$  мс) метастабильного состояния.

В заключение отметим, что в результате исследований установлено проявление метастабильных глубоких состояний в кинетике краевой люминесценции в  $n$ -GaAs. Впервые на основании изучения спектров фотолюминесценции при  $T < 10$  К показано существование долгоживущих неравновесных свободных электронов в зоне проводимости, что обусловлено дырками, захваченными в метастабильные состояния.

Авторы считают своим приятным долгом выразить признательность Ю. В. Жилиеву, А. А. Каплянскому за интерес, проявленный к работе, и В. Ф. Гантмахеру, В. В. Россину, В. В. Травникову за полезные обсуждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M. P. Dumke. Phys. Rev., 105, 139 (1957).
- [2] Р. Нокс. Теория экситонов, 219. М. (1966).
- [3] M. P. Dumke. Phys. Rev., 132, 1998 (1963).
- [4] D. Bimberg, H. Munzel, A. Steckenborn, J. Christen. Phys. Rev. B, 31, 7788 (1985).
- [5] H. J. Queiser, D. E. Theodorou. Phys. Rev. Lett., 43, 401 (1979).
- [6] Н. Т. Баграев. ЖЭТФ, 100, 1378 (1991).
- [7] М. К. Шейнкман, А. Я. Шик. ФТП, 10, 209 (1976).
- [8] E. M. Williams, H. B. Bedd. Semicond. a. Semimet. (ed. by R. K. Willadson, A. C. Beer), 8, 321 (1972).
- [9] А. В. Акимов, Ю. В. Жилиев, В. В. Криволапчук, В. Г. Шофман. ФТП, 24, 82 (1990).
- [10] Б. М. Ашкинадзе, В. В. Бельков, А. Г. Красинская. ФТП, 24, 572 (1990).
- [11] В. Г. Голубев, Ю. В. Жилиев, В. И. Иванов-Омский, Г. Р. Маркарян, А. В. Осутин, В. Е. Челноков. ФТП, 21, 1771 (1978).
- [12] А. В. Акимов, А. А. Каплянский, В. В. Криволапчук, Е. С. Москаленко. Письма ЖЭТФ, 46, 35 (1987).
- [13] U. Heim, P. Hiesinger. Phys. St. Sol. (b), 66, 461 (1974).
- [14] E. H. Bogardus, H. B. Bebb. Phys. Rev., 176, 993, (1968).
- [15] R. Ulbrich. Sol. St. Commun., 14, 331 (1974).
- [16] А. В. Акимов, Ю. В. Жилиев, В. В. Криволапчук, Н. К. Полетаев, В. Г. Шофман. ФТП, 25, 713 (1991).
- [17] А. В. Акимов, В. Г. Шофман. ФТП, 25, 1593 (1991).
- [18] A. Mittonen, G. M. Martin, A. Micrea. Electron. Lett., 13, 191 (1977).
- [19] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М. (1977).
- [20] А. Л. Эфрос. УФН, 111, 451 (1973).
- [21] H. J. Queisser, D. E. Theodorou. Phys. Rev. B, 33, 4027 (1986).
- [22] D. D. Sell. Phys. Rev. B, 6, 3750 (1976).
- [23] G. R. Ulbrich. Phys. Rev. B, 8, 5719 (1973).
- [24] C. J. Armistead, S. P. Najda, R. A. Stradling, J. C. Maan. Sol. St. Commun., 53, 1109 (1985).
- [25] М. К. Шейнкман, И. В. Маркевич, В. Л. Хвостов. ФТП, 5, 1904 (1971).