

Влияние метастабильных состояний на высвечивание экситонов в *n*-GaAs

© В.В. Криволапчук, Н.К. Полетаев

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

(Получена 30 июня 1997 г. Принята к печати 14 июля 1997 г.)

Исследовано затухание спонтанного излучения экситонов в *n*-GaAs в зависимости от температуры и интенсивности возбуждения. Впервые экспериментально обнаружено влияние метастабильного состояния, резонансного с зоной проводимости, на процесс высвечивания экситонов.

Люминесцентные и фотоэлектрические свойства GaAs в первую очередь определяются особенностями рекомбинации фотовозбужденных носителей. При низких температурах в совершенных эпитаксиальных слоях *n*-GaAs с низким уровнем компенсации основным каналом рекомбинации является образование (с последующей аннигиляцией) свободных экситонов (X) и экситонов, связанных на мелких донорах (D^0, x), а также рекомбинация электрона мелкого донора с дыркой валентной зоны (D^0, h). Характерные времена этих процессов находятся в диапазоне 10^{-9} – 10^{-8} с [1]. В ряде случаев вероятность рекомбинации захваченного в локализованное состояние носителя оказывается мала. Тогда время жизни носителя в этом состоянии становится большим ($\tau_e > 10^{-6}$ с), и это означает, что носитель находится в метастабильном состоянии. Природа метастабильных состояний в GaAs весьма разнообразна, и эти состояния проявляются при исследовании различных явлений. Интересным и важным типом метастабильности состояний являются состояния, резонансные с зоной проводимости. Большой прогресс в изучении таких состояний связан с исследованием *DX*-центров [2]. Основные результаты для *DX*-центров были получены при исследовании фотопроводимости и спектров релаксации глубоких уровней (DLTS) в соединениях AlGaAs и сильно легированных слоях GaAs [3,4].

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию проявления метастабильных электронных состояний в краевой спонтанной фотолюминесценции (ФЛ) нелегированных эпитаксиальных слоев *n*-GaAs.

Образцы представляли собой эпитаксиальные слои *n*-GaAs толщиной 10–100 мкм, выращенные методом газовой эпитаксии (VPE). Концентрация примесей $N_d - N_a < 10^{14}$ см⁻³. Мы исследовали спектры ФЛ при непрерывном возбуждении He-Ne-лазером (632.8 нм) и кинетику затухания ФЛ при импульсном возбуждении полупроводниковым (804.4 нм), YAG (530 нм) и азотным (337.1 нм) лазерами. Регистрация осуществлялась методом время-коррелированного счета фотонов. Температура изменялась в интервале 2–25 К. Измерялось время затухания ФЛ в микросекундном и наносекундном (полуширина аппаратной функции — 1.3 нс) диапазонах времен, а также интегральная интенсивность линий свободного и связанного на мелком нейтральном доноре экситонов в зависимости от температуры и интенсивности возбуждения.

Используемый здесь метод основан на изучении особенностей затухания краевой фотолюминесценции. В работе [5] по исследованию затухания фотолюминесценции (ФЛ) было показано, что в *n*-GaAs существуют локализованные метастабильные состояния (E_{ms}^h), которые эффективно захватывают неосновные носители — дырки. Наблюдаемое аномально длительное затухание ($> 10^{-6}$ с) ФЛ на линии D^0, h обусловлено временем безактивационного выброса дырок из метастабильных состояний в валентную зону, после чего происходит связывание этих дырок с электронами мелких доноров и в результате осуществляется формирование линии D^0, h в задержанных спектрах ФЛ. Кроме того, в задержанных спектрах присутствует линия экситона, связанного на мелком доноре — D^0, x , и линия свободного экситона. Ясно, что для наблюдения экситонных линий в значительно задержанных (> 2 мкс) спектрах кроме долгоживущих дырок необходимо наличие долгоживущих электронов [6]. Данная работа посвящена изучению влияния долгоживущих электронных состояний — процесс экситонного излучения.

Кривая затухания $I(t)$ линии D^0, x при 2 К представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, в затухании ФЛ наблюдается быстрый спад (участок $a-b$), который отражает собственный излучательный распад соответствующих примесных комплексов и для указанных линий находится в диапазоне $(9-54) \cdot 10^{-9}$ с. Затем следует медленный хвост (участок $b-c$), отражающий высвобождение дырок из метастабильного состояния ($> 10^{-6}$ с).

Из кинетики люминесценции определялось время медленного затухания и интеграл под кривой затухания (рис. 1). Следует заметить, что медленное затухание является не экспоненциальным, поэтому посредством математической обработки массива точек определяется подгоночный параметр, который имеет смысл времени затухания. Именно этот параметр отражает время выброса дырок в валентную зону из дырочных метастабильных состояний (MS_h).

Величина интеграла $I(t)$ определяется выражением $I_t = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$ и отражает квантовый выход задержанной ФЛ, пропорциональной концентрации захваченных в метастабильные состояния дырок, и поэтому является хорошей мерой процесса медленного опустошения дырочных состояний E_{ms}^h .

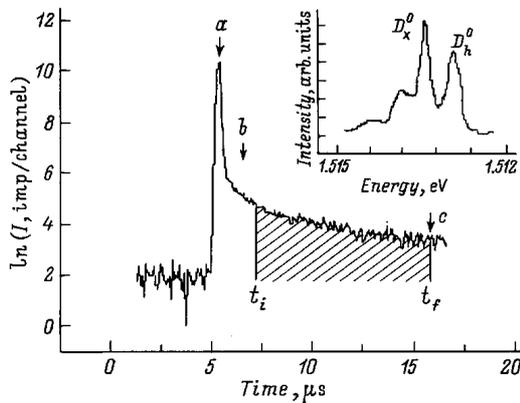


Рис. 1. Кинетика фотолуминесценции $I_0(t)$ линии D^0, x в полулогарифмическом масштабе при $E = 2$ К. Заштрихованная область обозначает интегрирование $I(t)$, где t_i и t_f — пределы интегрирования (равные соответственно 3 и 10 мкс), отсчитанные от окончания импульса возбуждения (точка a). На вставке — типичный спектр ФЛ исследованных образцов GaAs при $T = 2$ К.

Как видно из рисунка 2, b , интеграл $I(t, T)$ с увеличением температуры ведет себя необычным образом. На фоне монотонного уменьшения этого интеграла, при температуре вблизи 6 К (0.51 эВ) наблюдается явно выраженный минимум. Более того, оказывается, что при определенной интенсивности непрерывного возбуждения интегральная интенсивность линий свободного экситона на мелком доноре (D^0, x) также имеет минимум при температуре $T = 6$ К (рис. 2, c), причем этот минимум наблюдается сравнительно далеко от границы термоактивационного развала комплекса D^0, x .

Как было показано [5], поскольку время выброса дырок из метастабильного состояния E_{ms}^h ($\tau_h = 10^{-6}$ с) на несколько порядков больше времени излучательного распада примесных комплексов D^0, h и D^0, x ($10^{-8} - 10^{-9}$ с), именно время t_h характеризует вклад дырок в процесс формирования линии в задержанных спектрах. Подчеркнем, что время выброса дырок, определяемое по кривой затухания ФЛ (участок $b-c$ на рис. 1), от температуры практически не зависит (рис. 2, a). Поэтому можно предположить, что температурная зависимость $I(t, T)$ обусловлена вкладом не дырок, а электронов.

Рассмотрим, каким образом температура может влиять на поведение связанного на мелком доноре экситона — D^0, x . Зависимость от температуры интенсивности линии D^0, x , которая отвечает термоактивационному распаду соответствующего примесного комплекса, описывается выражением [7]

$$I(T) = I_0 / \{1 + C \exp(-E/T)\},$$

где E — энергия термоактивации уровня, C — температурно независимая константа. Очевидно, что, используя это выражение, можно описать плавное снижение квантового выхода, но невозможно объяснить существование минимума. Феноменологически наличие минимума в

этом случае можно объяснить тем, что при температуре $T = 6$ К электроны не участвуют в формировании экситонных линий. Для того чтобы электроны не участвовали в формировании экситонных линий, они должны в результате нагрева перейти в некоторое состояние, которое не дает вклад в излучение. Этим состоянием, принимая во внимание величину сообщаемой электронам энергии (0.51 эВ), может быть возбужденное состояние мелкого донора.

В этом случае электроны могут безызлучательно уйти из него в результате оже-процесса [8]. Характерное время этого процесса ($< 10^{-10}$ с) существенно меньше времени излучательной рекомбинации. Поэтому велика вероятность, что электроны выбросятся в зону и в результате наряду с уменьшением интенсивности ФЛ возрастет концентрация свободных носителей, как было обнаружено авторами работы [7]. Однако исследования показали, что ожидаемого увеличения концентрации свободных носителей, индикатором которого является линия свободного экситона, не происходит. Более того, увеличение интенсивности возбуждения и, следовательно, концентрации носителей приводит к исчезновению минимума как при непрерывном, так и при импульсном возбуждении. На основании известных механизмов образования экситонов (см. далее) и совокупности экспериментальных фактов можно утверждать, что оже-процесс (случай малого времени) следует исключить из рассмотрения как основной. Кроме того, в этом случае трудно объяснить уменьшение при $T = 6$ К интенсивности

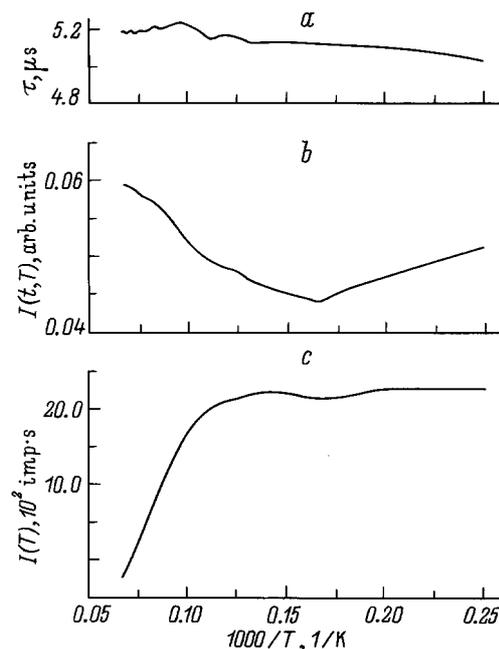


Рис. 2. Зависимость от температуры: a — времени медленного выброса дырок τ_h из метастабильного дырочного состояния; b — величины интеграла $I(t, T)$ под кривой медленного затухания ФЛ линии D^0, x ; c — интегральной интенсивности $I(T)$ линии D^0, x при непрерывном возбуждении He-Ne-лазером.

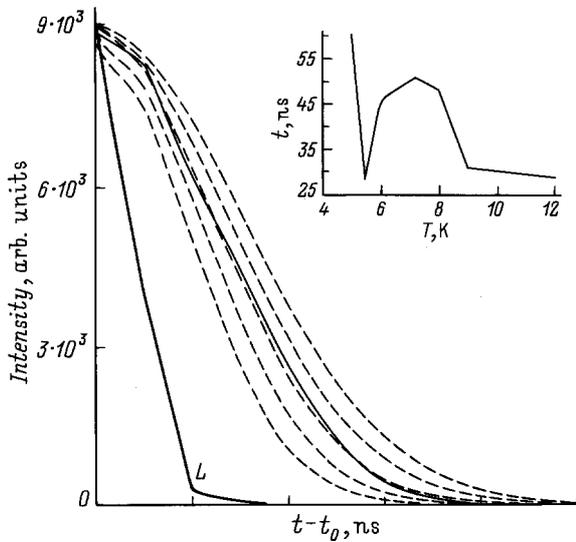


Рис. 3. Затухание ФЛ линии D^0, x в наносекундном диапазоне. L — лазерный импульс. Сплошной линией показана экспериментальная кривая затухания при $T = 7$ К. Штриховыми линиями показаны результаты вычисления свертки при различных значениях параметра τ . На вставке — зависимость затухания от температуры.

линии свободного экситона. Последнее обстоятельство очень важное, поскольку указывает на то, что электроны захватываются в состояние, энергетически расположенное вблизи края зоны проводимости, и вследствие этого не участвуют в излучательной рекомбинации. В этом случае это должно проявляться не только в медленной кинетике, но также и в быстром затухании экситонов. Для того чтобы убедиться в этом, мы исследовали затухание линии D^0, x в наносекундном диапазоне. С целью увеличения точности обработки экспериментальных результатов мы использовали операцию свертки $S(\tau) = \int_0^\infty f(t)F(\tau - t)dt$. В качестве $f(t)$ мы использовали экспериментально полученный лазерный импульс, а функцию $F(\tau - t)$ задавали в виде $\exp\{-[(t - t_0)/\tau]^2\}$, поскольку именно такая функция наилучшим образом описывает затухание ФЛ. Результат такой обработки кривой затухания ФЛ при одном значении T представлен на рис. 3. На вставке показано изменение полученного таким образом времени затухания τ от температуры. Как видно из рисунка, время распада связанного экситона резко уменьшается при $T \cong 6$ К.

Рассмотрим, чем объясняется такая зависимость времени затухания от температуры. В наших условиях эксперимента свободный экситон образуется из свободных носителей [9]. Связанный экситон (D^0, x) образуется путем захвата донором либо свободного экситона как целого, либо свободных носителей. Время жизни свободных экситонов и электронов в образцах *n*-GaAs высокого качества больше времени излучательной рекомбинации связанного экситона D^0, x . Поэтому веро-

ятность высвечивания (и, следовательно, излучательное время жизни) экситона (D^0, x) отражает время жизни свободных экситонов, что находит подтверждение в большем по сравнению с известным $\tau_{ex} = (0.8-1)10^{-9}$ с [10] значении затухания излучения линии D^0, x . Резкое уменьшение времени затухания линии D^0, x в наносекундном диапазоне указывает на уменьшение времени жизни свободного экситона при температуре термостата $T \cong 6$ К. Об этом говорит и уменьшение интенсивности излучения свободного экситона при увеличении температуры до 6 К в случае непрерывного слабого возбуждения. Вследствие механизма образования связанного экситона (D^0, x) это должно приводить к уменьшению времени распада последнего. Действительно (как видно из рис. 3), мы наблюдали уменьшение времени затухания ФЛ линии связанного экситона (D^0, x). Это свидетельствует о том, что спад интеграла $I(t, T)$ при подходе снизу к температуре 6 К, так же, как и уменьшение интенсивности излучения свободного экситона при этой температуре, определяется термостимулированным захватом электронов (экситонов) в состояние с большим временем жизни относительно рекомбинации, что эквивалентно метастабильному состоянию. Увеличение значения интеграла при $T > 6$ К можно объяснить следующим. Как видно из рисунка (рис. 2, *c*), глубина минимума в сопоставимом масштабе невелика. Это говорит о том, что число захваченных в состояние E_{ms}^e электронов также невелико. В таком случае некоторое увеличение $I(t, T)$ в окрестности $T > 6$ К (условие минимума), так же, как и исчезновение минимума при высоких интенсивностях возбуждения, объясняется тем, что разогретые электроны с энергией $E > E_{ms}^e$ не захватываются в это состояние и процесс высвечивания идет обычным путем.

Таким образом, из представленной совокупности экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что на высвечивание экситонов в *n*-GaAs заметное влияние оказывает электронное метастабильное состояние E_{ms}^e . В силу того, что свободные экситоны образуются из зонных носителей, следует полагать, что состояние E_{ms}^e является резонансным с зоной проводимости. Применительно к природе этого состояния можно сказать следующее. Поскольку энергия термостимулированного захвата в состояние E_{ms}^e (0.51 мэВ) много меньше величины, полученной для *DX*-центров [3], мало вероятно, что это состояние может ассоциироваться с этими центрами. Можно предположить, что состояние E_{ms}^e может быть обусловлено содержанием остаточных примесей переходных металлов (например, Cr), которые могут вызвать появление резонансного состояния в зоне проводимости [11]. Однако, принимая в расчет низкую степень компенсации и высокое качество эпитаксиальных слоев арсенида галлия, мы полагаем, что состояние E_{ms}^e обусловлено наличием *D*-центров [12].

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность В.В. Травникову и А.В. Акимову за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] D. Bimberg, H. Munzel, A. Steckenborn, J. Christen. Phys. Rev. B, **31**, 7788 (1985).
- [2] P.M. Mooney. J. Appl. Phys. **67**, R1 (1990).
- [3] T.N. Theis, P.M. Mooney, S.L. Wright. Phys. Rev. Lett. **60**, 361 (1988).
- [4] G. Brunhler, K. Ploog, W. Juntsch. Phys. Rev. Lett., **63**, 2276 (1989).
- [5] А.В. Акимов, А.А. Каплянский, В.В. Криволапчук, Е.В. Москаленко. Письма ЖЭТФ, **46**, 35 (1987).
- [6] А.В. Акимов, В.В. Криволапчук, Н.К. Полетаев, В.Г. Шофман. ФТП, **27**, 310 (1993).
- [7] E.H. Vogardus, H.V. Bebb. Phys. Rev. **176**, 993 (1968).
- [8] Б.Л. Гельмонт, Н.Н. Зиновьев, Д.И. Ковалев, В.А. Харченко, И.Д. Ярошецкий, И.Н. Ясневич. ЖЭТФ, **94**, 332 (1988).
- [9] C. Weisbuch. Sol. St. Electron. **21**, 179 (1978).
- [10] C.J. Hwang. Phys. Rev. B, **8**, 646 (1973).
- [11] А.Э. Васильев, Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. ФТП, **23** 804 (1989).
- [12] C.J. Armistead, S.P. Najda, R.A. Stradling, J.C. Maan. Sol. St. Commun., **53**, 1109 (1985).

Редактор В.В. Чалдышев

Effect of metastable states on lightening of excitons in *n*-GaAs.

V.V. Krivolapchuk, N.K. Poletaev

A.F. Ioffe Physicothechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia Politechnicheskia 26

Abstract The decay of spontaneous exciton radiation in *n*-GaAs is studied as a function of temperature and excitation intensity. For the first time the effect of a metastable state that is in resonance with conductivity band on the process of exciton lightening was observed.

lumkin@krivol.ioffe.rssi.ru