

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ В ГЕРМАНИИ

*В. М. Аснин, А. М. Крюков, И. И. Марков, В. И. Степанов*

© 1991

Приведены результаты исследований свойств новой поверхностной электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) в германии, существующей при фотовозбуждении межфазной границы германий—электролит (оксид германия) при наличии большой плотности поверхностных состояний ( $\geq 10^{12}$  см $^{-2}$ ) и относительно слабого приповерхностного изгиба зон. Определены основные термодинамические характеристики жидкой фазы и исследована газовая ветвь фазовой диаграммы экситонный газ—поверхностная ЭДЖ. Из сравнения расчетной и экспериментальной фазовых диаграмм определено время жизни неравновесных электронно-дырочных пар в поверхностной ЭДЖ.

В работах [1, 2] сообщалось об обнаружении новой линии рекомбинационного излучения ( $S_3$ -линии) в германии, связанной с поверхностью кристалла. Такая линия наблюдается при фотовозбуждении межфазной границы электролит (оксид германия)—германий в случае, когда на поверхности полупроводника имеется большая плотность поверхностных состояний ( $\geq 10^{12}$  см $^{-2}$ ), а приповерхностный изгиб зон относительно мал. Было выяснено, что электронно-дырочная система, ответственная за появление  $S_3$ -линии, имеет трехмерную природу, и предполагалось, что такой системой является электронно-дырочная жидкость (ЭДЖ), локализованная на поверхности кристалла.

В настоящей работе проведены подробные исследования свойств новой поверхностной ЭДЖ: определены основные термодинамические характеристики жидкой фазы и измерена газовая ветвь фазовой диаграммы экситонный газ—ЭДЖ. Выполнен также расчет измеренной части фазовой диаграммы с использованием экспериментально найденных параметров ЭДЖ. Сравнение расчетных и экспериментальных кривых позволило определить время жизни электронно-дырочных пар в поверхностной ЭДЖ.

### 1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

В опытах использовались чистые кристаллы германия с концентрацией мелких примесных центров ( $N_D + N_A$ )  $\leq 10^{11}$  см $^{-3}$ . Из них вырезались пластины, поверхность которых совпадала с кристаллографической плоскостью  $\langle 100 \rangle$ . Методика обработки поверхности и создания электрохимической ячейки подробно описана в работе [2]. В качестве электролита использовался водный раствор 1N HNO $_3$ . Формирование межфазной границы проводилось при комнатной температуре, а измерение — при температуре жидкого гелия. Термостатирование выполнялось фиксацией давления паров гелия с помощью маностата так, что точность поддержания температуры составляла 0.03 К. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный криптоновый лазер с максимальной мощностью  $\approx 1.5$  Вт. Регистрация фотолуминесценции и обработка результатов измерений проводились на автоматизированной с помощью микро-ЭВМ оптической установке.

## 2. Термодинамические характеристики поверхностной ЭДЖ

На рис. 1 показан спектр излучения межфазной границы Ge—1N HNO<sub>3</sub> при  $T=4.2$  К. В спектре доминирует  $S_3$ -линия, представленная LA и TO фононными повторениями. Кроме нее, в длинноволновой части спектра наблюдается более слабая дополнительная полоса излучения  $S_2$ . Эта линия подробно исследовалась в [1, 2], где показано, что она обусловлена двумерным электронно-дырочным конденсатом. Различная зависимость интенсивности  $S_2$ - и  $S_3$ -линий от уровня возбуждения позволяет разделить их в спектре излучения (рис. 1). Разделение LA и TO фононных повторений  $S_3$ -линии проведено в соответствии с известными величинами энергии LA и TO фононов и вероятностей соответствующих оптических переходов в германии.

Из сравнения  $S_3$ -линии с  $L$ -линией объемной ЭДЖ (рис. 1) видно, что плотность поверхностной ЭДЖ  $n_0$  и энергия конденсации  $\varphi_0$  существенно превышают соответствующие термодинамические параметры объемной

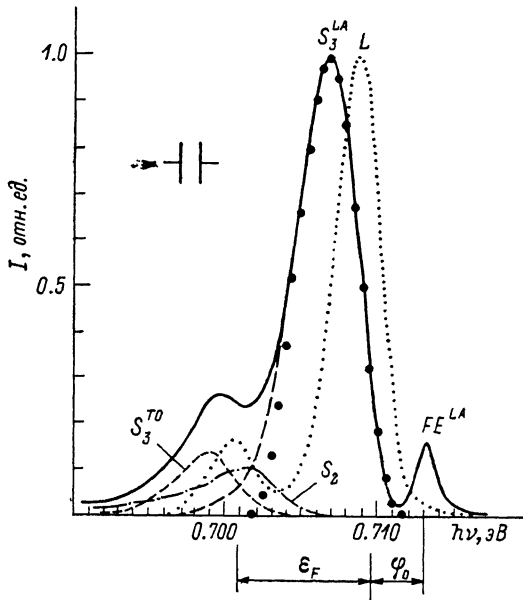


Рис. 1. Спектр излучения межфазной границы Ge—1N HNO<sub>3</sub> при  $T=4.2$  К и уровне возбуждения  $G=0.25$  Вт·см<sup>-2</sup> (сплошная линия).

Штрихпунктир и пунктир — результаты разделения  $S_2$ - и  $S_3$ -линий и LA и TO фононных повторений  $S_3$ -линии; точки — результат расчета  $S_3^{LA}$ -линии излучения.  $I$  и  $FE$  — линии излучения объемной ЭДЖ и свободного экситона.

ЭДЖ. Для их количественного определения был проведен расчет формы LA компоненты  $S_3$ -линии, которая для вырожденной электронно-дырочной системы в германии определяется выражением [3]

$$I(h\nu) \sim \int_0^{h\nu - E_g} \frac{(h\nu - E_g - \epsilon_h)^{1/2} \epsilon_h^{1/2} d\epsilon_h}{\left[1 + \exp\left(\frac{h\nu - E_g - \epsilon_h - \epsilon_F^e}{kT}\right)\right] \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon_h - \epsilon_F^h}{kT}\right)\right]}, \quad (1)$$

где уровни Ферми электронов и дырок  $\epsilon_F^{e,h}$  определялись из наилучшего согласия расчетного и экспериментального спектров излучения. Результаты расчета (рис. 1, точки) дают для суммарной энергии Ферми  $\epsilon_F = 8.3 \pm 0.3$  мэВ, а для энергии конденсации  $\varphi_0 = 3.2 \pm 0.3$  мэВ. Отсюда для плотности  $e-h$  пар в поверхностной ЭДЖ было получено значение  $n_0 = (3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

Термодинамические параметры поверхностной и объемной ЭДЖ

ЭДЖ	$\varphi_0$ , К	$n_0$ , см <sup>-3</sup>	$\sigma$ , эрг·см <sup>-2</sup>	$\tau_0$ , мкс
Поверхностная	37.1	$3.5 \cdot 10^{17}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	0.2—1.
Объемная	26.15	$1.94 \cdot 10^{17}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$	41

Для определения коэффициента натяжения можно воспользоваться формулой, основанной на приравнивании поверхностной энергии элементарной ячейки энергии связи [4]  $4\pi\sigma (3/4\pi n_0)^{2/3} = \varphi_0$ , откуда получим  $\sigma \approx 5.3 \cdot 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup>. В таблице приведены термодинамические параметры поверхностной ЭДЖ в сравнении с аналогичными данными для объемной ЭДЖ [3].

### 3. Фазовая диаграмма экситоны—поверхностная ЭДЖ

Измерение газовой ветви фазовой диаграммы экситоны—поверхностная ЭДЖ оказалось невозможно проводить, используя стандартную методику изучения пороговых характеристик линии ЭДЖ из-за сильного перекрытия полос излучения  $S_3$ - и  $S_2$ - и  $L$ -линий, поскольку порог линии  $S_3$  лежит выше порога  $S_2$ -линии, а при достаточно низких температурах превышает также порог  $L$ -линии. Поэтому была использована более чувствительная в условиях наших опытов методика определения порога появления линий ЭДЖ по особенностям в поведении зависимости интенсивности экситонной линии от уровня возбуждения  $I_{ex}(G)$ . Очевидно, что в точке, соответствующей порогу появления жидкой фазы, должно наблюдаться уменьшение скорости нарастания  $I_{ex}(G)$  и, следовательно, максимум в зависимости  $dI_{ex}/dG$ . Определение таких точек проводилось с помощью обработки на ЭВМ кривых  $I_{ex}(G)$ , снимаемых при различных температурах (рис. 2). Для окончательной идентификации точки экстремума функции  $dI_{ex}/dG$  в качестве порога излучения ЭДЖ проводилось сопоставление ее положения с положением точек излома (в сторону увеличения интенсивности излучения) на кривых  $I(G)$ , снятых для максимума  $S_3$ -линии ( $h\nu = 0.7055$  эВ). Кроме того, записывались спектры излучения при уровнях возбуждения, меньших и больших порогового, для фиксации появления линии  $S_3$  в спектре. Диапазон изменения уровня возбуждения при регистрации кривых  $I_{ex}(G)$  выбирался таким, чтобы можно было также фиксировать порог  $L$ -линии. Поскольку фазовая диаграмма для объемной ЭДЖ хорошо известна [5], это позволило построить абсолютную шкалу для концентрации экситонов в образце  $n_{ex}(G)$  и определить пороги появления поверхностной ЭДЖ в абсолютных величинах.

На рис. 3 представлены результаты пороговых измерений  $n_{th}(T)$  для  $S_3$ -линии в сравнении с аналогичными результатами для объемной ЭДЖ. Интересной особенностью  $S_3$ -линии является то, что она демонстрирует пороговое поведение при двух близких, но различных уровнях возбуждения, так что фазовая граница расщепляется на две ветви. Как будет показано ниже, это связано, по-видимому, с наличием на поверхности участков с разной скоростью поверхностной рекомбинации. Температурный диапазон измерений газовой ветви фазовой диаграммы ограничен со стороны высоких температур неопределенностью температуры образца, находящегося в парах гелия в условиях интенсивного возбуждения, а со стороны низких температур ограничен резким возрастанием интенсивности  $L$ -линии, которая становится доминирующей в спектре излучения образца.

Из сравнения данных  $n_{th}(T)$  с расчетной зависимостью  $n_s(T)$  для поверхностной ЭДЖ (рис. 3, штриховая кривая) видно, что при  $T > 3$  К поведение фазовой границы согласуется с ожидаемой для «термодинамического» фазового перехода [4, 5]: пересыщение на пороге конденсации  $n_{th}/n_s \leq 10$  и  $n_{th}$  уменьшается с ростом температуры примерно по экспоненциальному закону с энергией активации, близкой к величине энергии конденсации  $\varphi_0$ . Однако при  $T \leq 3.0$  К наблюдается резкое отклонение от такой зависимости. Пересыщение на пороге конденсации резко возрастает, достигая  $10^3$  при  $T = 2.17$  К, а пороговая концентрация практически перестает зависеть от температуры. Такое поведение характерно для так называемого «кинетического» фазового перехода [6-8], когда из-за очень сильного отклонения системы от равновесия свойства фазового перехода

начинают зависеть не от термодинамических, а только от кинетических характеристик системы.

Наиболее вероятный механизм сильного отклонения от равновесия в наших опытах — достаточно малое время жизни электронно-дырочных пар в ЭДЖ, локализованной на поверхности.<sup>1</sup> Кинетика конденсации с учетом конечного времени жизни ЭДЖ была рассмотрена в работах [4], результаты которых могут быть применены для расчета фазовой диаграммы экситоны—поверхностная ЭДЖ. Будем предполагать далее, что в нашей системе реализуется гетерогенное зародышеобразование, причем центрами конденсации являются поверхностные состояния. Для простоты будем считать, что зародыши (и капли) ЭДЖ имеют форму полусферы и растут

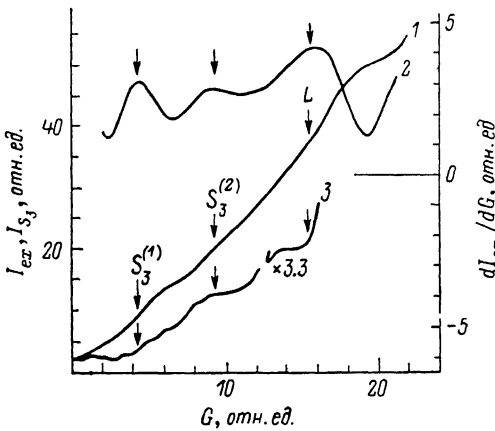


Рис. 2. Зависимости интенсивности линии излучения экситона  $I_{ex}(G)$  (1),  $dI_{ex}(G)/dG$  (2) и линии  $S_3$  (3) от уровня возбуждения.  $T=3.36$  К.

Стрелками показаны пороги появления линии  $S_3$  и объемной ЭДЖ.

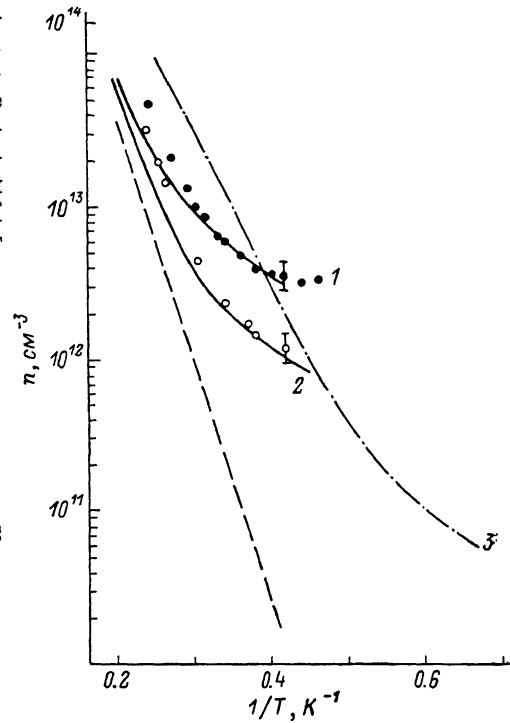


Рис. 3. Газовая ветвь фазовой диаграммы перехода экситоны—поверхностная ЭДЖ (1, 2) и экситоны—объемная ЭДЖ (3).

Сплошные кривые — расчет для  $\tau_1=0.2 \cdot 10^{-8}$  (вверху) и  $1 \cdot 10^{-8}$  с (внизу), точки — эксперимент. Штриховая кривая — плотность насыщенного пара экситонов для поверхностной ЭДЖ.

в результате последовательного захвата экситонов. Тогда в соответствии с [4] изменение свободной энергии системы, связанное с возникновением зародыша, содержащего  $\nu$  частиц, определяется выражением

$$\frac{\psi}{kT} = \frac{2\pi r_0^2}{kT} \sigma v^{2/3} - \nu \ln \frac{n}{n_s} + \sum_{\nu=2}^{\nu} \ln \left( 1 + \frac{v^{1/3}}{\alpha \tau_0} \right) - \frac{B(\nu)}{kT}, \quad (2)$$

где  $r_0 = [3/(4\pi n_0)]^{1/3}$ ,  $\beta = \pi r_0^2 v$ ,  $\alpha = \beta n_s \exp(4\pi r_0^2 \sigma / 3v^{1/3} kT)$ ,  $v$  — тепловая скорость экситонов,  $\tau_0$  — время жизни  $e-h$  пар в ЭДЖ,  $n_s = N_{ex} e^{-\varphi_0/kT}$  — концентрация насыщенного экситонного пара,  $N_{ex}$  — приведенная плотность экситонных состояний,  $B(\nu)$  — энергия связи капли с центром конденсации. Максимум  $\psi(\nu)$  определяет величину потенциального барьера для конденсации, так что скорость процесса конденсации равна

$$I = N_{ss} \exp(-\psi_{max}/kT) / \tau_c. \quad (3)$$

<sup>1</sup> Другой, более яркий пример сильной неравновесности, связанной с интенсивным диффузионным или дрейфовым выносом зародышей жидкой фазы из области конденсации, подробно рассмотрен в работах [6–8].

Здесь  $N_{ss}$  — концентрация поверхностных состояний (центров конденсации);  $\tau_c$  — характерное время преодоления зародышем потенциального барьера при его превращении в макроскопическую каплю, равное по порядку величины времени захвата критическим зародышем  $v_c$  одного экситона  $\tau_c \approx (\pi r_0^2 v_c^2 s v n)^{-1}$ . Порог конденсации может быть определен из уравнения

$$\frac{N_{ss} \exp(-\psi_{\max}/kT)}{\tau_c} \Delta t \Delta S = N_s, \quad (4)$$

где  $N_s$  — экспериментально обнаружимое число макроскопических капель за время наблюдения  $\Delta t$  на поверхности площадью  $\Delta S$ . При этом стационарный размер капель  $v_s$  определяется уравнением [4]

$$\beta n v_s^2 \left[ 1 - \frac{I n_s}{n} \exp\left(\frac{4\pi r_0^2 \sigma}{3 v_s^2 kT}\right) \right] - \frac{2\pi r_0^3 v_s n_0}{3 \tau_0} = 0. \quad (5)$$

Совместное решение (2)—(5) позволяет рассчитать фазовую диаграмму. В расчетах использовались характеристики поверхностной ЭДЖ (см. таблицу)  $N_{ss} \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$  [9], а величина  $\tau_0$  рассматривалась как подгоночный параметр. Кроме того, мы пренебрегали вкладом последнего члена в выражении (2), поскольку следует ожидать, что  $V$  имеет порядок  $\sim 10^{-3}$  эВ, и его учет лишь незначительно изменит величину потенциального барьера, составляющего на пороге конденсации  $\approx (30 \div 40) kT$  [4].

Отметим также, что из-за сильного пересыщения при  $T < 2.5 \text{ К}$  потенциальный барьер для конденсации исчезает и пороговая концентрация определяется минимально возможным значением  $n$ , удовлетворяющим уравнению (5) [4].

Результаты расчета приведены на рис. 3 и, как видно, хорошо описывают экспериментальные данные при  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  для нижней и  $\tau_0 = 0.2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  для верхней ветвей фазовой диаграммы, свидетельствуя о наличии на поверхности областей с двумя разными значениями скорости поверхностной рекомбинации.

Из (5) следует, что при таком времени жизни пар в ЭДЖ радиус макроскопических капель даже при  $T = 4.2 \text{ К}$  не превосходит величины  $\approx 10^{-5} \text{ см}$ . Таким образом, поверхностная энергия должна играть существенную роль в энергетическом балансе капли, находящейся на поверхности германия, и будет способствовать сохранению капель формы, близкой к сферической. Это оправдывает использованную в расчетах модель полусферических капель, локализованных на поверхности, и объясняет причину «трехмерного» поведения  $S_3$ -линии. С другой стороны, малые размеры капель означают, что они могут целиком находиться в области приповерхностного изгиба зон германия, причем радиус капель оказывается порядка длины экранирования электрического поля внутри ЭДЖ. Дополнительный вклад в энергию электронно-дырочных пар в ЭДЖ из-за их взаимного действия с приповерхностным электрическим полем является, по-видимому, причиной изменения термодинамических характеристик поверхностной ЭДЖ по сравнению с объемной.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 9. С. 436—439.
- [2] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1713—1722.
- [3] Райс Т., Хенсел Дж., Филлипс Т., Томас Г. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. М., 1980. С. 399.
- [4] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975.
- [5] Westervelt R. M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 74. N. 3. P. 727—729; V. 76. N 1. P. 31—43.

- [6] Asnin V. M., Bel'kov V. V., Rogachev A. A., Stepanov V. I., Fishman I. M. // Sol. St. Comm. 1983. V. 48. N 7. P. 611—615.
- [7] Аснин В. М., Рогачев А. А., Саблина Н. И., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1675—1684.
- [8] Фишман И. М. // УФН. 1988. Т. 155. № 2. С. 329—355.
- [9] Романов О. В., Коноров П. П., Карева Т. Г. Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск, 1967. С. 114—119.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
9 октября 1990 г.

