

ЭКСИТОННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В GaAs, ИНДУЦИРУЕМАЯ НЕРАВНОВЕСНЫМИ АКУСТИЧЕСКИМИ ФОНОНАМИ

Бланк А. Ю., Зиновьев Е. Н., Иванов Л. П., Ковалев Д. И.,
Ярошецкий И. Д.

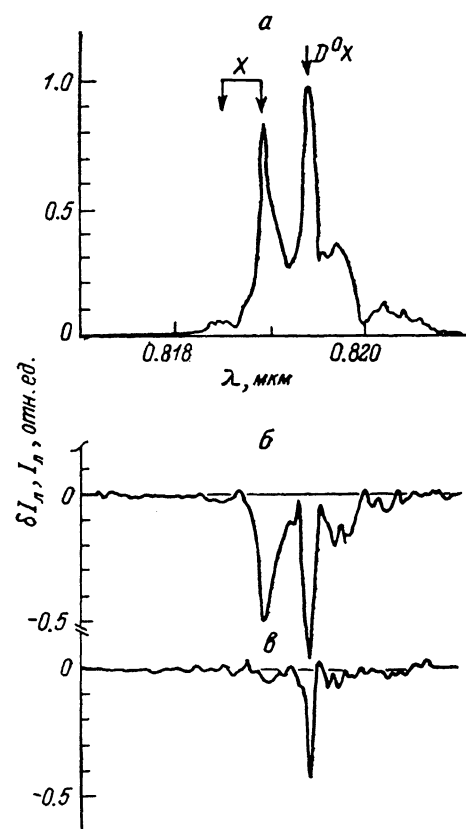
Исследован новый механизм оже-процесса для экситонно-примесных комплексов (ЭПК) на нейтральных донорах в GaAs, индуцируемый акустическими фононами. Выполненные эксперименты и анализ симметрии основного и возбужденного состояний ЭПК на нейтральном доноре показывают, что вероятность оже-рекомбинации для возбужденного состояния ЭПК превосходит вероятность излучательной рекомбинации из основного состояния.

Введение. Вклад акустических фононов в рекомбинационные явления в полупроводниках может быть обусловлен различными физическими причинами. Во-первых, акустический фонон может принимать участие в самом акте излучательного перехода (двухквантовая аннигиляция). В непрямозонных полупроводниках (Si, Ge, GaP и др.) такие переходы обуславливают основной канал излучательного распада ЭПК. Во-вторых, неравновесные акустические фононы могут изменить заселенность экситонных состояний и, как следствие этого, например, увеличить скорость безызлучательной рекомбинации. В этой ситуации фононы изменяют функцию распределения экситонных возбуждений по энергии, следствием чего, в частности, является возможное увеличение рекомбинационного потока из состояния с высокой вероятностью безызлучательного распада. Такого рода процесс безызлучательной рекомбинации наблюдался в [1] для случая экситонно-примесных комплексов на нейтральных донорах в кристаллах CdS. С одной стороны, ЭПК, представляя собой относительно слабо связанное образование электронно-дырочных пар, характеризуется высокой локальной концентрацией электронов и дырок, что приводит к мысли [2] о весьма высокой скорости безызлучательного оже-распада. С другой стороны, локализованные экситоны, согласно модели Рашбы [3], имеют высокую скорость излучательной рекомбинации. Проблема состоит в том, чтобы выявить физические причины, в силу которых тот или другой процесс превалирует для состояний, играющих основную роль в рекомбинации в полупроводниках. В условиях, когда излучательный распад ЭПК [3] доминирует, а это имеет место практически во всех прямозонных полупроводниках, механизм оже-распада, казалось бы, не должен играть заметной роли. Однако в случае GaAs [4] наблюдались температурное гашение линий излучения ЭПК на нейтральных донорах с энергией активации, близкой к энергии связи ЭПК, и одновременно рост интенсивности линии рекомбинации «зона проводимости—нейтральный акцептор», свидетельствующий о появлении свободных электронов. С учетом сказанного выше этот ранее не объясненный факт мог бы найти свое место в предложенной картине кинетики распада ЭПК. Для этого, однако, требуется установить, во-первых, факт изменения скорости рекомбинации под воздействием внешнего возмущения в области энергий, меньших энергии связи ЭПК, и, во-вторых, определить основные кинетические параметры процесса. Настоящая работа посвящена исследованию этой проблемы для случая GaAs. Одна из характерных особенностей этого полупроводника связана с более сложным характером структуры

валентной зоны GaAs, вырожденной в $k=0$, что обуславливает необходимость учета дырочных состояний с моментами $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ при объяснении механизма безызлучательного оже-распада.

Экспериментальные результаты

Исследовались образцы эпитаксиального арсенида галлия n - и p -типа с концентрацией примесей $5 \cdot 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$, нанесенные на подложку из полужизолирующего GaAs. Оптическое возбуждение осуществлялось с помощью He—Ne-лазера мощностью 1 мВт, фокусируемого в пятно диаметром 30 мкм. Люминесценция анализировалась в геометрии «на отражение» с использованием



стробируемой схемы счета фотонов. Наряду с температурными измерениями проводились эксперименты, где в качестве пробного возмущения экситонной подсистемы использовались неравновесные акустические фононы (НАФ). Фононы генерировались с помощью азотного лазера с длительностью импульса около 10 нс, который возбуждал полужизолирующую подложку. Рождающиеся в результате релаксационных процессов в подложке неравновесные фононы инжектировались в эпитаксиальный слой. Меняя интенсивность лазера, можно было генерировать фононы различных энергий (больше и меньше энергии связи экситонов и ЭПК). Одновременно регистрировались спектр люминесценции во временном стробе непосредственно перед тепловым импульсом (спектр в отсутствие фононов) и спектр в стробе, задержанном относительно теплового импульса на время баллистического пролета фононов от «теплового

Рис. 1. Спектр в отсутствие неравновесных фононов (а) и дифференциальные (б, в) спектры экситонной люминесценции GaAs при различных интенсивностях «фононной накачки» (H): $H_1 > H_2$.

генератора» до точки оптического возбуждения (спектр в присутствии фононов) [1]. Нами также проводились исследования температурной зависимости проводимости в условиях наличия и отсутствия подсветки лазером и регистрировались спектры люминесценции в области температур 4.2—30 К. Измерения проводились в терморегулируемом кристате «УТРЕКС» с точностью поддержания температуры не хуже 0.01 К. При температурах вышеуказанного интервала не удавалось спектрально выделить излучение связанных экситонов.

На рис. 1 представлены прямой спектр люминесценции GaAs n -типа в экситонной области спектра при $T=1.4$ К, а также дифференциальные спектры люминесценции, индуцируемые НАФ при двух различных интенсивностях импульсного лазера, осуществляющего возбуждение теплового генератора — полужизолирующей подложки. Из приведенного рисунка видно, что при малой интенсивности лазера, возбуждающего неравновесные фононы, имеет место гашение только линии D^0X , не сопровождающееся увеличением сигнала люминесценции в других областях экситонного спектра ($\hbar\omega < E_{BX}$). При увеличении уровня возбуждения металлической пленки инжектируемые из нее фононы уменьшают свечение уже на всех линиях спектра (спектр б) ($\hbar\omega > E_{BX}$). Тот факт, что в случае, соответствующем спектру в, не происходит гашения линии

свободного экситона, является отражением того, что характерная энергия фононов, приводящих к гашению линии D^0X , существенно меньше энергии связи свободных экситонов (4.2 мэВ). Это обстоятельство свидетельствует о том, что фонон может переводить ЭПК в возбужденное связанное состояние, где уже эффективна безызлучательная рекомбинация. Для определения энергий активации соответствующих электронных переходов нами изучались температурные зависимости интенсивности люминесценции на линиях свободного экситона и экситона, связанного на нейтральном доноре.

На рис. 2 приведены температурные зависимости интенсивности на линиях свободного экситона (X) и экситона, связанного на нейтральном доноре (D^0X). Активационные зависимости такого рода при наличии единственной энергии активации E могут быть описаны следующим выражением [1, 4]:

$$I(T) = I(T=0) / (1 + C \exp(-E/kT)), \quad (1)$$

где под величинами $I(T)$ и $I(0)$ мы будем понимать интегральные значения интенсивностей линий излучения с учетом их спектральных профилей, а коэффи-

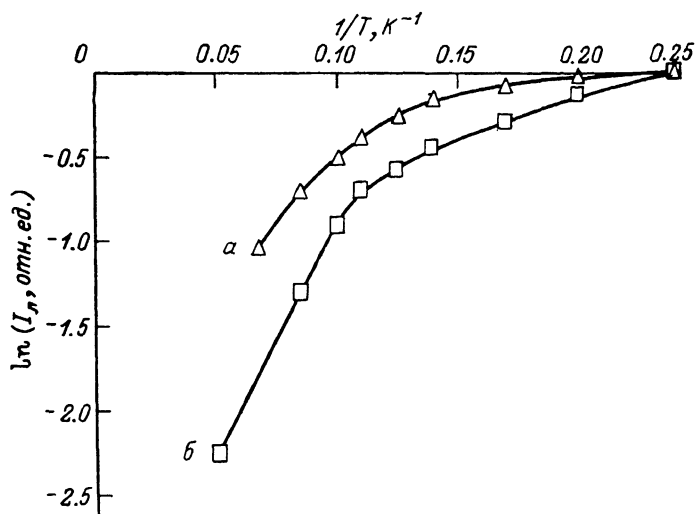


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности люминесценции на линиях свободного экситона (а) и экситона, связанного на нейтральном доноре (б).

циент C имеет смысл относительной вероятности рекомбинации по каналу, ответственному за тушение люминесценции. Однако температурная зависимость интенсивности линии D^0X не коррелирует с выражением (1) с использованием одной энергии активации. Так, для линии D^0X при $T > 10$ К температурная зависимость может быть описана выражением (1) с активационной энергией $E_1 = 5.5$ мэВ, тогда как при $T < 10$ К для описания экспериментальной кривой необходимо ввести вторую энергию активации $E_2 = 0.9$ мэВ. Таким образом, экспериментальная зависимость описывается следующей формулой:

$$I(T) = I(T=0) / (1 + 42.5 \exp(-5.5/kT) + 37.5 \exp(-0.9/kT)). \quad (2)$$

Первая энергия активации близка к энергии ионизации доноров в GaAs (5.6 мэВ), определяющей гашение линии D^0X при $T > 10$ К. В области температур ниже 10 К причиной отклонения экспериментальной кривой от зависимости (1) (появления второй энергии активации E_2) может быть либо термическая диссоциация связанного экситона на нейтральный донор и свободный экситон, либо безызлучательная рекомбинация с сильной температурной зависимостью. В первом случае следовало бы ожидать увеличения числа свободных экситонов, однако в эксперименте увеличения интенсивности линии люминесценции свободного экситона не наблюдается. Рассмотрим более подробно вопрос о существовании второго механизма.

Авторы работы [4] обнаружили, что в области температур $T < 10$ К с ростом T наблюдается увеличение интенсивности люминесценции на линии, связанной с рекомбинацией свободного электрона на нейтральном акцепторе (A^0e), что подтверждается результатами наших экспериментов. В этой работе предполагалось, что свободные электроны появляются в результате оже-рекомбинации экситона, связанного на нейтральном доноре. В комплексе D^0X имеются два электрона и дырка. В результате оже-процесса один из электронов безызлучательно рекомбинирует с дыркой, а вся энергия перехода передается другому электрону, забрасываемому в зону проводимости, что могло бы приводить к появлению дополнительных электронов проводимости. Проблема, однако, в том, что оже-процесс рассматриваемого типа происходит с участием носителей заряда, связанных на центре, и потому, согласно [2], должен иметь слабую температурную зависимость, определяемую изменением объема локализации дырки.

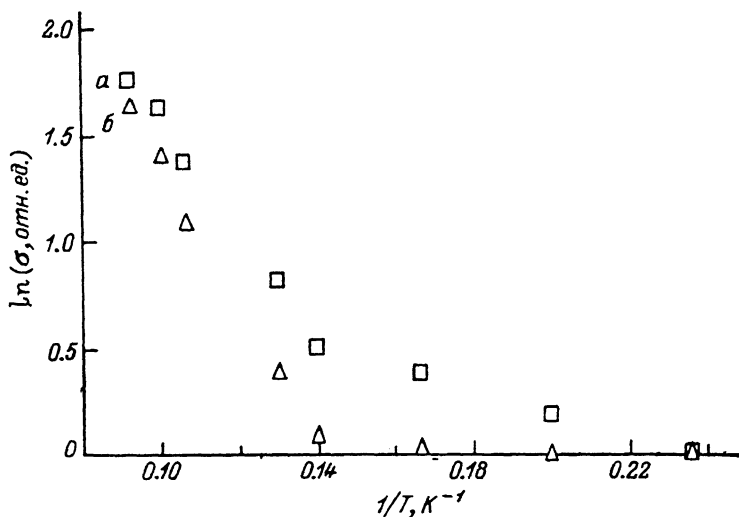


Рис. 3. Температурные зависимости фотопроводимости с подсветкой He—Ne-лазером (а) и без подсветки (б).

Рост числа свободных электронов с увеличением температуры мог бы также происходить в результате термоионизации каких-либо мелких примесных центров. Поскольку такой рост должен происходить в отсутствие оптической генерации носителей, нами изучалась температурная зависимость проводимости кристаллов GaAs. На рис. 3 приведены температурные зависимости проводимости образцов без подсветки (кривая б) и с подсветкой полупроводника He—Ne-лазером (кривая а). Как следует из рис. 3, проводимость в случае б слабо меняется в области температур $T < 7$ К. При дальнейшем увеличении температуры начинается рост проводимости, определяемый термоионизацией мелких донорных примесей. В случае же подсветки наблюдается существенное возрастание проводимости в области $T < 7$ К. Приведенные данные позволяют утверждать, что рост концентрации свободных электронов не обусловлен термоионизацией центров с малой энергией связи. С другой стороны, известно, что доноры могут присоединять дополнительный электрон и образовывать так называемые D^- -центры [5]. Они в условиях оптической генерации носителей могут играть роль центров прилипания, однако имеют малую энергию связи и в указанном диапазоне температур должны быть уже ионизованы, поэтому наличие D^- -центров не позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные факты.

Таким образом, наблюдающиеся закономерности — рост концентрации свободных электронов при увеличении температуры в области $T < 7$ К и индуцированное гашение люминесценции — могут быть связаны с безызлучательным каналом рекомбинации на локализованных экситонах, обусловленным индуцируемым фононами оже-процессом.

Перейдем к более подробному рассмотрению механизма оже-распада ЭПК. В работе [2] было показано, что вероятность такого процесса для большинства прямозонных полупроводников $A^{III}B^V$ значительно меньше вероятности оптической рекомбинации и, как следствие этого, оже-рекомбинация на связанных экситонах не должна играть существенной роли в формировании спектров люминесценции. Для ответа на вопрос о характере температурной зависимости мы привлекли идею, выдвинутую в работе [1] для случая CdS. Дело в том, что в основном состоянии комплекса D^0X из-за симметричных соображений оже-рекомбинация запрещена, однако процесс безызлучательной рекомбинации с характерной энергией $E_2 \approx 0.9$ мэВ происходит на том же центре, который является и центром люминесценции. Поэтому естественно возникает вопрос о возможной роли возбужденных состояний в процессе оже-распада экситонов, локализованных на доноре. Действительно, в работах [1, 2] было получено выражение для матричного элемента J процесса оже-рекомбинации комплекса D^0X с выбросом электрона из основного состояния в зону проводимости (процесс с выбросом электрона из экситонного состояния менее вероятен):

$$J \sim \frac{e^2}{x} \int \frac{1}{r'} F^*(r') U_v^*(r') U_c(r') d^3r', \quad (3)$$

где $F^*(r')$ — огибающая для дырочного движения в связанном экситоне, U_c и U_v^* — блоховские амплитуды дна зоны проводимости и валентной зоны, r' — дырочная координата. Для GaAs блоховские амплитуды U_c имеют симметрию Γ_6 и преобразуются как S -функции, а U_v обладают симметрией типа Γ_8 и являются нечетными:

$$\begin{aligned} U_c: & iSv_1, iSv_2, \\ U_v: & -1/\sqrt{2}(x + iy)v_1, \\ & 1/\sqrt{2}(x - iy)v_2, \\ & -1/\sqrt{6}[(x - iy)v_2 + 2zv_1], \\ & 1/\sqrt{6}[(x - iy)v_1 + 2zv_2], \end{aligned} \quad (4)$$

где v_1, v_2 — спиновые функции Паули. Учитывая то, что для дырки волновая функция основного состояния колебательного движения является четной [1], получаем, что для состояний, симметрия которых описывается (4), матричный элемент перехода оказывается равным нулю. Это означает, что в основном состоянии оже-процесс запрещен. Отличная от нуля вероятность оже-процесса для основного состояния может быть получена только в высших порядках теории возмущений [сохранение в (3) мультипольных членов в разложении потенциала взаимодействия]. Иная ситуация возможна при существовании возбужденного состояния дырки с орбитальным моментом $l = \pm 1$ [1]. В этом случае интеграл перекрытия может быть не равен нулю при учете монопольного члена в разложении кулоновского потенциала взаимодействия для некоторых состояний экситона с нечетной волновой функцией. Из сказанного можно сделать вывод, что вероятность оже-рекомбинации из основного состояния ЭПК на нейтральном доноре в GaAs мала и не должна играть существенной роли в формировании спектров люминесценции, тогда как вклад возбужденных состояний может быть существенным. Проведенные оценки вероятности оже-рекомбинации для определенного возбужденного состояния, подобного предложенному в [1], показали, что она сравнима с вероятностью излучательной рекомбинации. В рамках этих представлений становятся понятными как сама причина существования такой температурной зависимости, так и появление второй активационной энергии $E_2 = 0.9$ мэВ — энергии акустического фонона, переводящего ЭПК из основного состояния в возбужденное, из которого экситоны рекомбинируют безызлучательно. Число электронов, попадающих при этом в зону проводимости, зависит от чисел заполнения фононов или температуры (в равновесном случае). Полученная из температурной зависимости фотопроводимости (рис. 3) величина энергии активации E_a (1 мэВ) близка к E_2 , что также свидетельствует в пользу предложенного объяснения экспериментальных фактов. Изу-

чение дифференциальных спектров люминесценции (рис. 1) дает нам (вследствие малой энергии возбужденных состояний) по существу возможность селективной спектроскопии электронно-колебательных переходов. Так, в случае *a* в потоке НАФ отсутствуют фононы с энергией 5.5 мэВ, равной энергии связи доноров и экситонов, вследствие чего они могут инициировать только электронные переходы с меньшими энергиями (в данном случае с $E_2 \approx 0.9$ мэВ). При высоких же уровнях накачки «фононного инжектора» в фононном спектре уже присутствуют фононы достаточно высоких энергий, вызывающие как увеличение заселенностей энергетических состояний ЭПК с большой вероятностью оже-распада, так и ионизацию связанных состояний.

Заключение. Таким образом, в GaAs, как и в CdS, существенную роль в формировании спектров люминесценции играет оже-рекомбинация экситонов, связанных на донорах, индуцируемая акустическими фононами. Необходимо еще раз подчеркнуть, что активными состояниями в полупроводниках с соответствующей симметрией зон, ответственными за оже-распад, являются возбужденные состояния ЭПК, у которых полный момент равен нулю. В полупроводниках может существовать целый ряд возбужденных состояний ЭПК, активных в безызлучательной рекомбинации, которые, на наш взгляд, представляют интерес для отдельного исследования.

Список литературы

- [1] Гельмонт Б. Л., Зиновьев Н. Н., Ковалев Д. И., Харченко В. А., Ярощцкий И. Д., Ясневич И. Н. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 3. С. 322—335.
- [2] Гельмонт Б. Л., Харченко В. А., Ясневич И. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 2. С. 2351—2360.
- [3] Рашба Э. И., Гургенишвили Г. Э. // ФТТ. 1962. Т. 4. В. 2. С. 1029—1032.
- [4] Bogardus E. H., Bebb N. B. // Phys. Rev. 1968. V. 176. N 3. P. 993—1002.
- [5] Armistead C. J., Najda, Makado P. A., Stradling R. A., Colter P. C., Stillman G. E. // Sol. St. Commun. // 1983. V. 48. N 1. P. 51—54.

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

Получена 17.08.1990
Принята к печати 17.09.1990