Распределение электронов между долинами и сужение запрещенной зоны при пикосекундной суперлюминесценции в GaAs

© Н.Н. Агеева, И.Л. Броневой[¶], А.Н. Кривоносов

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук, 103907 Москва, Россия

(Получена 13 июня 2000 г. Принята к печати 16 июня 2000 г.)

Исследовано сужение запрещенной зоны в результате фотогенерации плотной горячей электроннодырочной плазмы в GaAs. Плазма генерировалась пикосекундным импульсом света, и наблюдалась пикосекундная суперлюминесценция. Экспериментально доказано, что при этом полная концентрация фотогенерированных пар электронов и дырок становится единственным параметром, определяющим распределение электронов между Γ_{6-} и L_{6-} долинами и соответствующее сужение запрещенной зоны. Это объясняется тем, что в присутствии суперлюминесценции температура и концентрация носителей заряда приблизительно связаны.

Настоящая работа посвящена изменению ширины запрещенной зоны E_g при изменении концентрации (> 10^{18} см⁻³) и температуры (≥ 300 K) электроннодырочной плазмы (ЭДП). ЭДП создавалась при межзонном поглощении в тонком слое GaAs мощного возбуждающего импульса света длительностью 14 пс. Экспериментально работа продолжила исследование [1,2] интегральных по времени спектров пикосекундной суперлюминесценции. Под пикосекундной суперлюминесценцией подразумевается усиленное спонтанное излучение в активной среде GaAs без резонатора, возникающее при генерации плотной ЭДП и затухающее с характерным временем ~ 10 пс при спаде возбуждающего импульса.

Зависимость E_g от концентрации носителей заряда оказалась чересчур слабой при больших концентрациях. Это связывается в настоящей работе с тем, что в условиях суперлюминесценции увеличение концентрации приводит к увеличению температуры ЭДП, так что все большая часть электронов оказывается в L_6 -долине, тогда как сужение запрещенной зоны определяется в основном электронами Γ_6 -долины. Сравнение результатов эксперимента и расчета подтверждает это предположение.

Другое следствие перераспределения электронов между долинами связано с отмеченными в работе [3] особенностями в зависимости интегральной энергии суперлюминесценции от энергии кванта возбуждающего света. Эти особенности были интерпретированы как усиление рекомбинационной суперлюминесценции в результате стимулированного ею рамановского рассеяния возбуждающего света на связанных плазмон-фононных колебаниях. Излучение кванта этих колебаний увеличивает вероятность перехода электрона от состояния с энергией, которую он имел при возбуждении, к состоянию, из которого идет суперлюминесценция. Энергия кванта плазмон-фононных колебаний, определенная при таком предположении, согласуется с характером перераспределения электронов между долинами при суперлюминесценции.

Ранее изменение ширины запрещенной зоны E_g в GaAs исследовалось в заметном числе работ (см., например, [4–10]). Во всех этих работах температура носителей заряда не поднималась выше 300 K, а электроны зоны проводимости считались сосредоточенным в Γ_6 -долине. Так что в известных нам работах других авторов проблема, изучаемая в настоящей работе, не исследовалась.

В настоящей работе опыты проводились при комнатной температуре. Исследовавшийся образец представлял собой гетероструктуру Al_{0.22}Ga_{0.78}As-GaAs-Al_{0.4}Ga_{0.6}As с толщиной слоев соответственно 1.3-1.5-1.2 мкм, выращенную молекулярно-лучевой эпитаксией на (100)-подложке GaAs. Концентрация фоновых примесей в гетероструктуре была $< 10^{15}$ см⁻³. На площади 4 × 4 мм² подложку стравливали. Слои Al_xGa_{1-x}As, предназначенные для стабилизации поверхностной рекомбинации и механической прочности, не поглощали свет с $\hbar \omega < 1.7$ эВ, используемый в эксперименте. На образец было нанесено двухслойное антиотражающее покрытие из SiO2 и Si₃N₄, благодаря которому отражение от поверхностей образца света, направленного по нормали к поверхности, не превышало 2% в реальных условиях наших экспериментов. Образец облучали мощным возбуждающим импульсом света длительностью 14 пс, падавшим на образец под углом 10° относительно нормали к его поверхности. Изменение интенсивности света по сечению возбуждающего луча было приблизительно гауссовым. Межзонное поглощение возбуждающего света и соответствующая генерация ЭДП происходили только в слое GaAs. По методике, описанной в [11], были измерены спектры суперлюминесцентного излучения из образца (интегральные по времени), распространяющегося внутри телесного угла ~ 4°. Ось угла совпадала с нормалью к эпитаксиальным слоям, проведенной из возбуждаемой области. При таком способе измеряется часть суперлюминесцентного излучения, выходящая из образца вследствие несовершенства его волноводных свойств [1,2].

[¶] Fax: (095)2038414

E-mail: bil@mail.cplire.ru

Спектры излучения из GaAs были измерены при параметрах возбуждающего импульса света, изменявшихся в следующих диапазонах: энергия фотона $\hbar\omega_{\rm ex} = 1.423 - 1.528$ эВ; диаметр луча (на полувысоте) F = 0.2 - 0.7 мм; плотность интегральной энергии импульса, средняя по облучаемой области слоя GaAs, $D_{\rm ex} = 1 - 25$ отн. ед. Изменение параметров возбуждающего импульса, естественно, сопровождалось изменением концентрации и температуры ЭДП. Заметим, что в подобных условиях опыта интенсивность суперлюминесценции по оценкам [12] может достигать ~ 10⁸ Вт/см², а разогревом кристаллической решетки можно пренебречь.

Характерный вид интегральных по времени спектров излучения из GaAs $W_s = f(\hbar\omega_s)$ иллюстрирует рис. 1, на котором спектры представлены в полулогарифмическом масштабе (здесь W_s — интегральная по времени энергия излучения с энергией фотона $\hbar\omega_s$. Видно, что длинноволновый склон спектра и его вершина сдвигаются в длинноволновую сторону при увеличении площади под спектральной кривой, т.е. при увеличении интегральной по спектру энергии излучения. Это наблюдалось и в работах [1,2].

Сдвиг длинноволнового края спектра отображает сужение ширины запрещенной зоны E_g . Длинноволновый склон спектра можно аппроксимировать экспонентой, а положение длинноволнового края спектра — энергией фотона $\hbar \omega_s^e$. При энергии фотона $\hbar \omega_s^e$ указанная экспонента пересекает фиксированный уровень энергии излучения, немного превышающий нулевой (на рис. 1 этот уровень — $W_s = 0.05$ отн. ед.). Для раличных спектров такой уровень выбирался так, что он соответствовал одной и той же плотности энергии излучения из образца, средней по облучаемой возбуждающим светом площади слоя GaAs. Ниже указанного уровня, по мере прибли-



Рис. 1. Спектры излучения из GaAs при диаметре луча возбуждающего света F = 0.35 мм. $1 - D_{ex} = 2.5$ отн. ед., $\hbar\omega_{ex} = 1.455$ эВ; $2 - D_{ex} = 2.5$ отн. ед., $\hbar\omega_{ex} = 1.485$ зВ; $3 - D_{ex} = 7.4$ отн. ед., $\hbar\omega_{ex} = 1.455$ зВ (здесь $D_{ex} -$ средняя по сечению луча плотность энергии возбуждающего импульса). Стрелками отмечено положение длинноволнового края спектров $\hbar\omega_e^e$.



Рис. 2. Зависимость энергии фотона $\hbar \omega_s^e$ от плотности энергии излучения D_s . Нормировочная плотность энергии излучения D_s^0 равна значению энергии D_s , измеренной при $\hbar \omega_{ex} = 1.475$ эВ, F = 0.35 мм, $D_{ex} = 7.4$ отн. ед. На вставке — параметры возбуждающего импульса света: диаметр луча (F), средняя по сечению луча плотность энергии (D_{ex}), энергия фотона ($\hbar \omega_{ex}$). Сплошной линией показана расчетная зависимость ширины запрещенной зоны E_g от полной концентрации пар электронов и дырок n.

жения энергии излучения к нулю отклонение длинноволнового склона спектра от экспоненты усиливалось, что обычно объясняют влиянием примесей. Аналогичный метод определения края спектра $\hbar \omega_s^e$ использовался в [6,9].

Обнаружилось, что при изменении параметров возбуждающего импульса, указанных в таблице на рис. 2, энергия фотона $\hbar \omega_s^e$ изменяется приблизительно как единая функция от плотности энергии излучения D_s , интегральной по спектру излучения и средней по облучаемой площади слоя GaAs (см. рис. 2). Чтобы объяснить обнаруженную зависимость $\hbar \omega_s^e(D_s)$, мы сделали довольно естественное предположение, что плотность излучения D_s примерно пропорциональна концентрации фотогенерированных пар электронов и дырок:

$$D_s \sim p = n = n_{\Gamma} + n_L, \tag{1}$$

где p — суммарная концентрация тяжелых и легких дырок; n, n_{Γ} и n_L — концентрации электронов, соответственно, полная и в долинах Γ_6 и L_6 . Тогда можно предполагать, что зависимость $\hbar \omega_s^e(D_s)$ отображает сдвиг длинноволнового края спектра излучения, вызванный сужением запрещенной зоны E_g при увеличении концентрации ЭДП.

Обычно при фиксированной полной концентрации *n* возможны различные степени разогрева электронов. В присутствии суперлюминесценции температура ЭДП и концентрация носителей связаны. Энергетическое рас-



Рис. 3. Зависимости полной концентрации электронов n и концентрации электронов n_{Γ} в долине Γ_6 от температуры T, показанные соответственно сплошной линией и пунктиром.

пределение носителей при этом близко к пороговому [13,14], при котором расстояние между квазиуровнями Ферми электронов μ_e и дырок μ_h равно ширине запрещенной зоны:

$$\mu_e - \mu_h = E_g. \tag{2}$$

В этом приближении условие электронейтральности $n_{\Gamma}+n_L = p$ и зависимость от температуры распределения электронов между Γ_6 - и L_6 -долинами [15] позволяют определить концентрации электронов n и n_{Γ} в зависимости от температуры ЭДП (рис. 3).

Сужение ΔE_g запрещенной зоны происходит за счет кулоновского взаимодействия между носителями заряда [9,16]. Оценки, проведенные с помощью формул, приведенных в [17], показали, что в интервале рис. 2 вклад корреляционной энергии в сужение запрещенной зоны мал. Тогда с учетом только обменной энергии

$$\Delta E_g = 4/3(E_{\rm ex}^e + E_{\rm ex}^h),\tag{3}$$

где E_{ex}^{e} и E_{ex}^{h} — обменная энергия соответственно электрона (*e*) и дырки (*h*):

$$E_{\rm ex}^{e} = -3e^{2}(3\pi^{2}n_{\Gamma})^{1/3}/4\pi\varepsilon,$$

$$E_{\rm ex}^{h} = -3e^{2}\eta(3\pi^{2}p)^{1/3}/4\pi\varepsilon.$$
 (4)

Здесь e — заряд электрона, $\varepsilon = 12.85$ — статическая диэлектрическая проницаемость, $\eta = 0.73$ — коэффициент, учитывающий "зацепление" легких и тяжелых дырок [18].

Рассчитанная по формулам (3), (4) и с учетом незначительного вклада корреляционной энергии зависимость $E_g = E_{g0} + \Delta E_g(n)$ приблизительно совпадала с зависимостью $\hbar \omega_s^e(D_s)$ (см. рис. 2), подтверждая предложенную выше интерпретацию последней. Для "привязки" расчетной зависимости к экспериментальной принималось, что

5* Физика и техника полупроводников, 2001, том 35, вып. 1

 $E_g = \hbar \omega_s^e = 1.382$ эВ при $n \approx 1.32 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Тогда $E_{g0} = 1.407$ эВ, что согласуется с энергией фотона длинноволнового края спектра излучения "невозбужденного" GaAs [15,19]. Согласие расчета с экспериментом было достигнуто без учета изменения обменной энергии с температурой, как и в [4,9]. Видимо, это не приводит к существенным погрешностям в наших условиях, когда электроны вырождены, а состояние дырок промежуточное между вырожденным и больцмановским.

На рис. 2 показана допустимость использования при суперлюминесценции приближения порогового состояния ЭДП, при котором концентрация, температура и распределение электронов по долинам становятся однозначно взаимоосвязанными. Однако после увеличения диаметра возбуждающего пятна F > 0.5 мм возникало систематическое отклонение экспериментальной кривой от расчетной зависимости $E_g(n)$. Причины этого расхождения требуют дополнительного исследования.

Допустимость использования при суперлюминесценции приближения "порогового" состояния ЭДП подтвердилась в настоящей работе и другим образом. Как отмечалось во введении, ранее нами были обнаружены особенности на зависимости энергии суперлюминесценции от энергии фотонов накачки [3]. Эти особенности были интерпретированы как следствие усиления суперлюминесценции в результате стимулированного ею рамановского рассеяния возбуждающего света с участием плазмонов. Из условия $\hbar \omega_s^e \approx E_g(n)$ мы определили концентрацию *n* при той энергии возбуждающего фотона, при которой возникали эти особенности. Для найденных значений *n* экспериментально определенные в [3] энергии оптического плазмона $\hbar \omega_{op}$ не противоречили расчетной зависимости $\hbar \omega_{op}(n)$.

В работе [3] рамановское рассеяние представлялось как вертикальный переход электрона из максимума валентной зоны в виртуальное состояние зоны проводимости при поглощении фотона накачки, переход этого электрона на дно зоны проводимости с излучением плазмона и переход электрона в валентную зону с излучением фотона. Переход (первый) электрона именно в виртуальное состояние объясняется требованием выполнения закона сохранения волновых векторов. На рис. 4, взятом из работы [3], энергия W_s^M в максимуме спектра суперлюминесценции представлена в функции от энергии фотона $\hbar\omega_{\rm ex}$ возбуждающего импульса длительностью 14 пс. Измерения [3] (их результаты приведены также на рис. 2) были выполнены при диаметре луча F = 0.35 мм и разных, постоянных для каждой кривой, плотностях энергии Dex возбуждающего импульса. Локальные выпуклости на кривых $W_s^M(\hbar\omega_{\rm ex})$ (выпуклости, соответственно, возникали и на кривых $D_s(\hbar\omega_{\rm ex}))$ отображают дополнительное усиление суперлюминесценции при возникновении рамановского рассеяния возбуждающего света. Максимумы этого усиления, отмеченные стрелками на рис. 4, определялись по положению локальных максимумов кривизны на кривых $W_s^M(\hbar\omega_{ex})$, найденному с помощью зависимости $d^2 W_s^M / d(\hbar \omega_{\text{ex}})^2 = f(\hbar \omega_{\text{ex}}).$



Рис. 4. Зависимость энергии W_s^M в максимуме спектра излучения из образца от энергии фотона $\hbar\omega_{ex}$ возбуждающего импульса при диаметре возбуждающего луча F = 0.35 мм и плотности интегральной энергии импульса D_{ex} , отн. ед.: 1 - 2.5, 2 - 7.4, 3 - 25. Стрелками указаны максимумы усиления суперлюминесценции в результате рамановского рассеяния возбуждающего света.



Рис. 5. Зависимость разности $\hbar\omega_{ex} - \hbar\omega_s^m$ от полной концентрации пар электронов и дырок *n* приметре F = 0.35 мм и плотности энергии возбуждающего импульса D_{ex} , отн. ед: I - 2.5, 2 - 7.4, 3 - 25; здесь $\hbar\omega_s^m$ — энергия фотона, при которой располагается максимум спектра суперлюминесценции. Кружком выделены точки с максимальным значением усиления суперлюминесценции, вызванного рамановским рассеянием возбуждающего света (соответствующие им точки на рис. 4 указаны стрелками). Сплошной линией показана расчетная зависимость кванта энергии $\hbar\omega_{op}$ связанных колебаний оптического плазмона и LO-фонона от концентрации *n*.

На рис. 5 отложена разность $\hbar\omega_{\rm ex} - \hbar\omega_{\rm ex}^m$ как функция концентрации *n*, здесь $\hbar\omega_s^m$ — энергия фотона, при которой в спектре суперлюминесценции располагался максимум, а концентрация *n* определялась из условия $\hbar\omega_s^e = E_g(n)$ по рис. 2. На рис. 5 обведены кружками те экспериментальные точки, где усиление су-

перлюминесценции, вызванное рамановским рассеянием, становилось максимальным (на рис. 4 соответствующие точки указаны стрелками). На рис. 5 также представлена рассчитанная по формуле (5) зависимость энергии оптического плазмона $\hbar\omega_{op}$ от концентрации *n*. Отклонение выделенных экспериментальных точек от этой расчетной зависимости незначительно, чем подтверждается и вышеописанное определение концентрации *n* и соответственно допустимость использования при суперлюминесценции приближения "порогового" состояния многокомпонентной ЭДП.

Для расчета частоты связанных колебаний оптического плазмона и *LO*-фотона ω_{op} (выше эти связанные колебания называли просто оптическим плазмоном) использовались соответственно выражения (см., например, [20])

$$\omega_{op}^{2} = (\omega_{L}^{2} + \omega_{p}^{2})/2 + \left[(\omega_{L}^{2} + \omega_{p}^{2})^{2} - 4\omega_{p}^{2}\omega_{T}^{2}\right]^{1/2}/2,$$

$$\omega_{p}^{2} = 4\pi e^{2} (n_{\Gamma}/m_{e}^{\Gamma} + n_{L}/m_{e}^{L} + p_{h}/m_{hh} + p_{l}/m_{lh})/\varepsilon, \quad (5)$$

где $m_e^L, m_e^L = 0.4m_0, m_{hh} = 0.62m_0, m_{lh} = 0.075m_0$ эффективные массы соответственно электронов в Γ_6 -долине (см. далее), электронов в L_6 -долине, тяжелых дырок и легких дырок; m₀ — масса покоя электрона; $\omega_L = 292 \, {\rm сm}^{-1}$ и $\omega_T = 269 \, {\rm cm}^{-1}$ — частоты оптических соответственно продольного и поперечного фононов. Учитывалось изменение массы $m_e^{\Gamma} = 0.074 - 0.088 m_0$ при изменении *п* и *Т* (по формуле (74) из работы [21]). Приведенные значения эффективных масс электронов и дырок являются реалистичными, но их точное определение затруднительно из-за разброса экспериментальных результатов различных авторов из-за анизотропии масс (особенно в подзоне тяжелых дырок и в долине L_6), из-за непараболичности и гофрирования энергетических зон, из-за изменения "кажущейся" массы в результате обменного взаимодействия [15,22-24]. Анизотропию масс следовало бы учитывать в соответствии с анизотропией волнового вектора плазмона, излучавшегося при рамановском рассеянии. Волновой вектор плазмона равен разности волнового вектора возбуждающего фотона, приблизительно ортогонального слою GaAs (т. е. плоскости (100)), и волнового вектора фотона суперлюминесценции, преимущественно параллельного поверхности слоя GaAs (т.е. лежащего в плоскости (100)). Значение m_e^L для долины L_6 было выбрано с приближенным учетом указанной анизотропии. При этом исходили из данных о циклотронной массе Ge [25], поскольку в GaAs и Ge эллипсоидальные изоэнергетические поверхности в *L*-долинах сходны.

Таким образом, проведенные исследования интегральных спектров пикосекундной суперлюминесценции, включая их анализ при рамановском рассеянии с участием плазмонов, экспериментально доказывают следующее. При пикосекундной суперлюминесценции в GaAs допустимо использование приближения порогового состояния многокомпонентной ЭДП. В этом приближении полная концентрация пар электронов и дырок, температура носителей и распределение электронов по долинам становятся однозначно взаимосвязанными. Соответственно сужение запрещенной зоны из-за кулоновского взаимодействия носителей однозначно определяется полной концентрацией пар электронов и дырок.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 98-02-17377) и Министерства науки и технической политики РФ.

Авторы глубоко признательны В.И. Перелю за советы, имевшие существенное значение для выполнения работы, Ю.Д. Калафати, Г.Н. Шкердину за полезные дискуссии.

Список литературы

- H.H. Агеева, И.Л. Броневой, Е.Г. Дядюшкин, Б.С. Явич. Письма ЖЭТФ, 48, 252 (1988).
- [2] И.Л. Броневой, А.Н. Кривоносов. ФТП, 32, 537 (1998).
- [3] I.L. Bronevoi, A.N. Krivonosov, V.I. Perel. Sol. St. Commun., 94, 363 (1995).
- [4] H.C. Casey, F. Stern. J. Appl. Phys., 47, 631 (1976).
- [5] B.E. Sernelius. Phys. Rev. B, 33, 8582 (1986); H.S. Bennet,
 J.R. Lowney. J. Appl. Phys., 62, 521 (1987); H. Yao,
 A. Compaan. Appl. Phys. Lett., 57, 147 (1990).
- [6] D. Olego, M. Cardona. Phys. Rev. B, 22, 886 (1980).
- [7] J. Shah, R.F. Leheny, C. Lin. Sol. St. Commun., 18, 1035 (1976).
- [8] J. Camassel, D. Auvergne, H. Mathieu. J. Appl. Phys., 46, 2683 (1975).
- [9] S. Tarucha, H. Kobayashi, Y. Horikoshi, H. Okamoto. Jpn. J. Appl. Phys., 23, 874 (1984).
- [10] A. Tomita, A. Suzuki. IEEE J. Quant. Electron., QE-23, 1155 (1987).
- [11] I.L. Bronevoi, A.N. Krivonosov, V.I. Perel. Sol. St. Commun., 94, 805 (1995).
- [12] I.L. Bronevoi, Yu.D. Kalafati, A.N. Krivonosov. Proc. 24 Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Jerusalem, 1998, ISBN: 981-02-4030-9 (CD), 0051.pdf.
- [13] I.L. Bronevoi, A.N. Krivonosov, T.A. Nalet. Sol. St. Commun., 98, 903 (1996).
- [14] И.Л. Броневой, С.Е. Кумеков, В.И. Перель. Письма ЖЭТФ, 43, 368 (1986); N.N. Ageeva, I.L. Bronevoi, E.G. Dyadyushkin, V.A. Mironov, S.E. Kumekov, V.I. Perel'. Sol. St. Commun., 72, 625 (1989); N.N. Ageeva, I.L. Bronevoi, V.I. Mironov, S.E. Kumekov, VI. Perel'. In: *Mode-Locked Lasers and Ultrafast Phenomena*, ed. by G.B. Altshuler; Proc. SPIE 1842, 70 (1992).
- [15] J.S. Blakemore. J. Appl. Phys., 53, R123 (1982).
- [16] Т. Райс, Дж. Хенсел, Т. Филлипс, Г. Томас. Электроннодырочная жидкость в полупроводниках (М., Мир, 1980).
- [17] *Теория неоднородного электронного газа*, под ред. С. Лундквиста, Н. Марча (М., Мир, 1987).
- [18] M. Combescot, P.J. Noziers. Phys. C, 5, 2369 (1972).
- [19] Х. Кейси, М. Паниш. Лазеры на гетероструктурах (М., Мир, 1981).
- [20] Ф. Плацман, П. Вольф. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела (М., Мир, 1975).
- Физика и техника полупроводников, 2001, том 35, вып. 1

- [21] G. Skerdin, J. Stiens, R. Vounckx. J. Appl. Phys., 85, 3792 (1999).
- [22] W.F. Brinkman, T.M. Rice. Phys. Rev. B, 7, 1508 (1973).
- [23] О. Маделунг. Теория твердого тела (М., Наука, 1980).
- [24] S. Adachi. J. Appl. Phys., 58, R1 (1985); Landolf–Bonstein. Tables, 17a, ed. by O. Madelung (1982).
- [25] G. Dreselhaus, A.F. Kip, C. Kittel. Phys. Rev., 98, 368 (1955).

Редактор В.В. Чалдышев

Distribution of electrons between valleys and band gap narrowing at picosecond superluminescence in GaAs

N.N. Ageeva, I.L. Bronevoi, A.N. Krivonosov

Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 103907 Moscow, Russia

Abstract Band gap narrowing as a result of generation of dense hot electron-hole plasma in GaAs has been studied. Plasma had been generated by picosecond light pulse and picosecond superluminescence was observed. In this situation, the total concentration of photogenerated pairs of electrons and holes was experimentally proved to be the only parameter determining the electron distribution between Γ_6 - and L_6 -valleys and the corresponding narrowing of the band gap. This was explained by the fact that in presence of superluminescence the temperature and the concentration of charge carriers were probably bound.