## Экситонные эффекты и примесно-дефектное излучение в GaAs/AlGaAs-структурах, применяемых для изготовления детекторов среднего ИК-диапазона

© В.С. Кривобок<sup>1</sup>, Д.А. Литвинов<sup>1</sup>, С.Н. Николаев<sup>1</sup>, Е.Е. Онищенко<sup>1</sup>, Д.А. Пашкеев<sup>1,2</sup>, М.А. Чернопицский<sup>1</sup>, Л.Н. Григорьева<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 117942 Москва, Россия

<sup>2</sup> АО "НПО Орион",

111538 Москва, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: Ln.grigorjeva@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2019 г. В окончательной редакции 15 июля 2019 г. Принята к публикации 15 июля 2019 г.

> С помощью молекулярно-пучковой эпитаксии получена серия нелегированных GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asгетероструктур с множественными квантовыми ямами, легированные аналоги которых используются при создании фотоприемников на спектральный диапазон 8-12 мкм. Для выращенных гетероструктур установлено спектральное положение линий поглощения, соответствующих разрешенным переходам между электронными и дырочными уровнями размерного квантования в GaAs-слоях. Исследовано влияние примесно-дефектных состояний на спектры люминесценции и поглощения квантовых ям. Определены величины экситонных поправок для разрешенных переходов в зависимости от ширины квантовой ямы и содержания алюминия в барьерных слоях. Обсуждается роль экситонных эффектов при восстановлении структуры одноэлектронных состояний по спектрам межзонного поглощения (возбуждения люминесценции), а также связь этих состояний с рабочим диапазоном ИК-фотоприемников на основе GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asквантовых ям.

Ключевые слова: квантовая яма, люминесценция, экситон, ИК-детектор.

DOI: 10.21883/FTP.2019.12.48617.9214

#### 1. Введение

Гетероструктуры с квантовыми ямами (КЯ) на основе многокомпонентных твердых растворов бинарных полупроводниковых соединений группы А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> используются для разработки фотоприемных устройств (ФПУ) среднего и дальнего ИК-диапазонов (в англоязычной литературе QWIP — quantum well infrared photodetector) (см., например, [1,2] и приведенные там ссылки). Одной из наиболее привлекательных систем такого типа является гетеропара GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, в которой КЯ сформированы слоями GaAs с барьерами из  $Al_xGa_{1-x}As$ . Обычно детектирование фотона происходит за счет перехода электрона с основного квантово-размерного уровня  $E_1$  на первый возбужденный уровень  $E_2$ , расположенный вблизи дна зоны проводимости барьерного слоя, и дальнейшего его дрейфа во внешнем электрическом поле [3]. При этом, изменяя мольную долю алюминия в барьерных слоях и(или) ширину КЯ, можно управлять величиной энергетического зазора между уровнями Е<sub>1</sub> и Е2 в пределах от десятков до сотен мэВ и, следовательно, варьировать рабочий диапазон ФПУ от 8 до 12 мкм, а при определенном дизайне охватить и более длинноволновую область [4,5].

Стандартные  $\Phi\Pi Y$  на основе GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As KЯ к настоящему времени хорошо отработаны и на их основе изготавливаются матричные детекторы. Однако

особенностью межподзонных переходов, связанной с правилами отбора [6], является требование перпендикулярности электрического поля волны к плоскости роста структуры с КЯ. В стандартной геометрии "на просвет", когда свет падает перпендикулярно поверхности образца, электромагнитное поле имеет только такие компоненты, которые лежат в плоскости КЯ, и межподзонные переходы запрещены. Это делает необходимым использование либо нестандартной геометрии при поглощении падающего излучения, либо определенных технологических решений для увеличения коэффициента поглощения детектирующего излучения. В частности, простейшим способом является введение детектируемого излучения в ФПУ под некоторым углом к нормали. Для реализации такой схемы, как правило, используются полированные фаски на торцах приемного элемента [7]. Для изготовления матричных ФПУ обычно на поверхность приемного фотоэлемента наносятся различные виды дифракционных решеток [8,9]. Это позволяет повысить фоточувствительность в 2-3 раза по сравнению с технологией, основанной на изготовлении фасок.

Дальнейшее увеличение эффективности детектируемого излучения, особенно в случае матричных детекторов, требует разработки новых подходов, обеспечивающих более эффективные механизмы взаимодействия электромагнитного поля с электронной подсистемой КЯ. Один из таких подходов, перспективных для создания узкополосных ФПУ, основан на управлении полями внутри активного элемента с помощью резонаторов различного типа [10–15]. Отдельное внимание уделяется гибридным ФПУ, в которых управление фоточувствительностью осуществляется за счет установления связи между рабочим электронным переходом КЯ с ближнепольными резонансами различного типа. К настоящему моменту для реализации ближнепольной связи часто используются плазмонные резонансы (см., например, [14,15]). В качестве альтернативы можно, по-видимому, рассматривать ближнее поле фононных поляритонов в полярных наноили микрокристаллах [16,17]. Независимо от выбранного материала реализация резонансной ближнепольной связи подразумевает прецизионный контроль энергии  $E_1 - E_2$  перехода и положения возбужденного уровня (Е2) по отношению к зоне проводимости барьерного слоя, как в отдельной КЯ, так и в многоямной структуре, формирующей активный элемент ФПУ. Одним из известных подходов к решению данной задачи является измерение спектров возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) в ближнем ИК-диапазоне [18]. В отличие от измерений спектров фотопроводимости в среднем ИКдиапазоне, данный метод позволяет получить гораздо более полную информацию о структуре уровней в отдельной КЯ, сходствах(отличиях) этой структуры в различных КЯ ФПУ, а также проследить изменения структуры уровней в зависимости от технологических параметров (толщина и профиль КЯ, состав барьеров, роль стехиометрии, фоновых примесей и др.). При практической реализации данного подхода возникает ряд сложностей, связанных с необходимостью расчета одноэлектронных состояний КЯ и, в случае прецизионного контроля, установлением роли экситонных эффектов и примесно-дефектных состояний. Для оптимизации работы ФПУ с ближнепольной резонансной связью учет последних двух факторов может оказаться решающим. Последовательный анализ роли экситонных эффектов и роли примесных состояний при формировании спектров ВФЛ многоямных структур для ФПУ является основной целью настоящей работы.

#### 2. Описание эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой гетероструктуры GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber Epineat 3-5. Для испарения элементов III группы (Al, Ga) использовались эффузионные ячейки, для мышьяка — крекинговый источник. Контроль температуры подложки осуществлялся при помощи термопары и пирометра. Основным методом наблюдения за ростом эпитаксиальных слоев являлась дифракция быстрых электронов на отражение при скользящем падении. Выбор метода обусловлен тем фактом, что он обеспечивает контроль и оценку качества поверхности подложки и растущего слоя, а также позволяет осуществлять калибровку скоростей роста слоев. В данной работе для эпитакси-

ального роста использовались полуизолирующие GaAsподложки с ориентацией (100). На первом этапе выращивался сравнительно толстый (~ 1 мкм) буферный слой GaAs, в некоторых случаях содержащий вспомогательные слои  $Al_xGa_{1-x}As$ , по которым осуществлялась калибровка скорости роста. Далее выращивалась гетероструктура, состоящая из КЯ GaAs, разделенных  $Al_xGa_{1-x}As$ -барьером. Толщина барьерных слоев варьировалась от 50 до 100 нм, при содержании алюминия 15–35%. В подавляющем большинстве случаев исследовались структуры, содержащие 10 номинально одинаковых КЯ. Во избежание окисления верхнего барьерного слоя  $Al_xGa_{1-x}As$ -структура сверху покрывалась слоем GaAs толщиной ~ 10 нм.

Подобные структуры в дальнейшем использовались в качестве активной области при изготовлении матричных ФПУ для спектрального диапазона 8-10 мкм. Размер матрицы составлял  $384 \times 288$  элементов, с пикселем  $20 \times 20$  мкм и расстоянием между пикселями около 1 мкм. Полуширина спектральной чувствительности ФПУ составляла 0.8 мкм. Точность попадания в заданный спектральный диапазон была  $\pm 0.2$  мкм.

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились в геометрии "на отражение" в диапазоне температур 5-77 К. Образцы помещались в проточный гелиевый криостат и возбуждались излучением непрерывного лазера, работающего на длине волны 472 нм. Рекомбинационное излучение фокусировалось на входную щель решеточного спектрографа, оснащенного многоканальным ПЗС приемником. При исследовании спектров ВФЛ использовалась та же самая система регистрации сигнала, но сигнал люминесценции возбуждался излучением лампы накаливания или GaNсветодиода, пропущенным через второй монохроматор. При получении спектров ВФЛ на первом этапе покадрово записывались спектры ФЛ с пошаговым изменением энергии кванта возбуждающего излучения. Это позволяло получить двумерный массив данных, содержащий информацию о зависимости интенсивности различных линий в спектрах ФЛ от энергии кванта возбуждающего излучения. На следующем этапе для спектрального диапазона, соответствующего определенной линии ФЛ, строилась интегральная зависимость величины сигнала от энергии кванта возбуждающего излучения. Типичное спектральное разрешение регистрирующего монохроматора составляло 0.1 мэВ, монохроматора, используемого для перестройки длины волны возбуждающего излучения — 1 мэВ.

Для отождествления спектров ВФЛ применялись расчеты в рамках приближения огибающей волновой функции.

# 3. Низкотемпературная фотолюминесценция

На рис. 1 показана типичная перестройка спектров излучения с ростом температуры от 5 до 80 К на примере GaAs/Al<sub>0.27</sub>Ga<sub>0.73</sub>As-гетероструктуры с толщиной



**Рис. 1.** Температурная зависимость спектров излучения для гетероструктуры GaAs/Al<sub>0.26</sub>Ga<sub>0.73</sub>As с КЯ шириной 5 нм. "Aux. layers" — обозначает вклад в излучение калибровочных слоев  $Al_xGa_{1-x}As$ .

КЯ 5 нм. Данная гетероструктура была выращена после, приблизительно, трехнедельной работы эпитаксиальной установки (прошедших от момента загрузки источников) и поэтому характеризуется сравнительно низкой концентрацией фоновых примесей. Чтобы более наглядно проиллюстрировать смену различных каналов излучательной рекомбинации, спектры на рис. 1, записанные при температурах 42-80 К, сдвинуты в высокоэнергетичную область на соответствующую величину температурного сдвига запрещенной зоны GaAs [19]. Низкоэнергетичная часть спектров соответствует люминесценции GaAs буферных слоев (вклад GaAs-подложки в данном случае пренебрежимо мал ввиду значительной толщины эпитаксиальной структуры). При температуре 5К излучение этих слоев определяется процессами рекомбинации с участием экситонных состояний (X<sub>bulk</sub>) и дефектов (DA<sub>bulk</sub>, ID<sub>bulk</sub>). Спектральное положение линии DA<sub>bulk</sub>, как и ее быстрое гашение с температурой, указывают на связь данной линии с донорно-акцепторными парами, сформированными фоновыми водородоподобными примесями. В этом случае температурное тушение вызвано термической ионизацией водородоподобных доноров, имеющих сравнительно небольшую энергию связи ~ 6 мэВ. Такая интерпретация подтверждается результатами экспериментов с резонансным возбуждением полосы DA<sub>bulk</sub>, которые обеспечивают надежное отождествление полос люминесценции, относящихся к донорно-акцепторным парам (см., например, [20]).

Наряду с излучением донорно-акцепторных пар в спектрах на рис. 1 регистрируется более низкоэнергетичная полоса ( $ID_{bulk}$ ) с максимумом в области 1.45 эВ при температуре 42 К. В наших экспериментах интенсивность данной полосы возрастала при смещении стехиометрии GaAs-слоев в сторону избытка As.

В центральной части спектров излучения на рис. 1 при температуре 5 К регистрируется экситонное излучение калибровочных слоев  $Al_xGa_{1-x}As$  (aux. layers). Данное излучение сравнительно быстро гаснет с температурой за счет выброса экситонов в барьерные слои GaAs/Al<sub>0.26</sub>Ga<sub>0.73</sub>As и их последующего дрейфа в GaAs-буфер.

Высокоэнергетичная часть спектров на рис. 1 определяется излучательной рекомбинацией носителей в КЯ GaAs. Наиболее яркая линия в этой части спектра  $(X_{QW})$  отвечает рекомбинации экситонов, сформированных наиболее низким электронным уровнем КЯ в зоне проводимости  $(E_1)$  и верхним уровнем в валентной зоне  $(HH_1)$ . С увеличением температуры тепловое заселение уровня, сформированного легкими дырками, приводит к появлению в спектрах высокоэнергетичного пика  $(X_{QW}^*)$ . Также у линии  $X_{QW}$  с ростом температуры регистрируется высокоэнергетичное плечо  $(e-h_{QW})$ , которое можно интерпретировать как люминесценцию несвязанных носителей на уровнях  $E_1$  и  $HH_1$  (см. далее).

Линии излучения, расположенные по энергии выше экситонной люминесценции калибровочных слоев  $Al_xGa_{1-x}As$ , но ниже полосы  $X_{OW}$ , отвечают примеснодефектной люминесценции КЯ GaAs. Так как вся структура была получена за один ростовой цикл, следует ожидать качественного сходства для фоновых дефектов в буферных слоях GaAs и КЯ GaAs. Для донорноакцепторных пар, сформированных водородоподобными примесями в КЯ, как и для объемного материала, должно наблюдаться быстрое тушение люминесценции за счет тепловой ионизации доноров. Как видно из рис. 1, в области ~ 1.59-1.60 эВ действительно наблюдается тушение люминесценции с температурой. Ввиду того что данная (DA<sub>QW</sub>) область характеризуется сравнительно большим (~ 10-20 мэВ) смещением по отношению к линии X<sub>QW</sub>, заметно превышающим характерные энергии связи экситонов на водородоподобных примесях в GaAs, ее связь с экситонно-примесными комплексами маловероятна.

Линия излучения ID<sub>OW</sub>, расположенная в области ~ 1.58 эВ и сохраняющаяся с увеличением температуры, имеет, по-видимому, ту же природу, что и линия излучения ID<sub>bulk</sub> в объемных слоях. Для установления ее природы была проведена серия экспериментов по исследованию низкотемпературной микрофотолюминесценции. Эти измерения показали, что, в отличие от экситонного излучения КЯ, интенсивности ID<sub>OW</sub> и ID<sub>bulk</sub> неоднородны вдоль образца. Кроме того, при переходе к образцам с одиночными КЯ в спектрах микрофотолюминесценции из областей микронного размера удалось разрешить отдельные точечные излучатели, формирующие полосу ID<sub>OW</sub>. Для данных излучателей характерна высокая стабильность спектрального положения, наличие линейной поляризации и слабая связь с решеткой GaAs. Высокая стабильность спектрального положения указывает на сильную локализацию каждого из носителей и отсутствие заметного дипольного момента у



Рис. 2. Слева приведены спектры ВФЛ для линии  $X_{QW}$  в структурах с x = 34% и L = 3 нм (1), x = 30% и L = 4 нм (2), x = 26%и L = 6 нм (3), x = 24.7% и L = 5.5 нм (4), x = 23.4% и L = 7 нм (5). Справа приведены спектры ФЛ вблизи  $E_1$ - $HH_1$  резонанса для структур с x = 30.4% и L = 4.9 нм (1), x = 24.7% и L = 5.5 нм (2) и спектр ВФЛ для линии  $X_{QW}$  в структуре с x = 24.7% и L = 5.5 нм (3). Все спектры получены при температуре 5 К.

излучающей системы в основном или возбужденном состоянии [21]. Наличие линейной поляризации характерно для систем с пониженной симметрией, таких как комплексные дефекты, протяженные дефекты или янтеллеровские центры (см., например, [22]). В то же время заметное неоднородное уширение и слабая связь с решеткой могут указывать на протяженный характер излучающего состояния [23]. Принимая во внимание отмеченную выше чувствительность к стехиометрии, линии  $ID_{QW}$  и  $ID_{bulk}$  следует приписать собственным точечным дефектам или комплексам с их участием. Подробно низкотемпературная микрофотолюминесценции GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-структур для ИК-детекторов будет обсуждаться в отдельной работе.

# 4. Спектры возбуждения фотолюминесценции

На рис. 2 слева приведены характерные примеры спектров возбуждения экситонной люминесценции для GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-структур с различными параметрами: шириной KЯ GaAs и содержанием алюминия в барьерных слоях. Каждая из кривых, приведенных на рис. 2, соответствует спектру возбуждения полосы  $X_{OW}$ 

3\* Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 12

при температуре 5 К. На каждом из спектров резкий скачок в высокоэнергетичной части соответствует переходу возбуждающих квантов через край фундаментального поглощения барьерных слоев. Высокоэнергетичный пик (*B*), расположенный вблизи скачка, соответствует экситонному резонансу в  $Al_x Ga_{1-x}As$ . Наиболее низкоэнергетичный пик соответствует  $E_1 - HH_1$  экситонному резонансу, на который накладывается рассеянное возбуждающее излучение.

Особенности спектра, расположенные между поглощением барьерных экситонов (*B*) и  $E_1-HH_1$  резонансом, были интерпретированы на основе расчетов в рамках приближения огибающей волновой функции. Пик, обозначенный  $E_1-LH_1$ , который наблюдается в каждой из исследованных структур, соответствует резонансу, сформированному  $E_1$  электронным уровнем и нижней подзоной легких дырок (*LH*<sub>1</sub>). По своему спектральному положению данный резонанс соответствует линии  $X_{\text{QW}}^*$  в спектрах ФЛ.

За исключением тонких КЯ, для всех структур на рис. 2 регистрируется след  $E_2-HH_2$  резонанса, который играет решающую роль для оптимизации параметров ФПУ (см. далее). Также для сравнительно широких КЯ регистрируются  $E_1-HH_3$  и  $E_2-LH_2$  резонансы, отвечающие переходам с участием третьей подзоны тяжелых



**Рис. 3.** Слева приведен спектр фотолюминесценции GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As с x = 26% и L = 6 нм, которая характеризуется сравнительно высокой концентрацией фоновых примесей. Справа приведена 2D карта, демонстрирующая зависимость спектров  $\Phi$ Л от энергии кванта возбуждающего излучения при температуре 5 К.

дырок и второй подзоны легких дырок соответственно. Все переходы, регистрируемые на рис. 2, разрешены правилами отбора [6].

При увеличении температуры до 77 К структура спектра возбуждения практически не меняется, но все пики поглощения КЯ претерпевают фиксированный сдвиг на  $\sim$  7 мэВ в низкоэнергетичную область. Это означает, что спектры возбуждения люминесценции, записанные при 5 К, позволяют точно установить структуру уровней в зоне проводимости гетероструктуры ФПУ независимо от его рабочей температуры (обычно рабочая температура ФПУ данного типа лежит в диапазоне 50–70 К).

Описанные выше особенности согласуются с качественными представлениями о роли экситонных состояний в КЯ: при формировании глубоких уровней электронные и дырочные волновые функции слабо проникают в барьерные слои, поэтому возрастает вероятность обнаружить электрон и дырку в одной элементарной ячейке и, как следствие, растет сила осциллятора экситонного перехода. Наоборот, для мелких состояний степень проникновения волновых функций в барьеры заметно увеличивается, вероятность обнаружить электрон и дырку в одной элементарной ячейке падает, приводя к уменьшению силы осциллятора экситонного перехода. Это в свою очередь означает, что экситонные эффекты влияют и на положение пика в спектрах ВФЛ. Оценка силы осциллятора экситонов, сформированных на различных уровнях размерного квантования, будет приведена далее.

На рис. 2 справа приведена тонкая структура спектров люминесценции вблизи линии  $X_{QW}$  для КЯ с x = 30.4% и L = 4.9 нм (кривая 1) и x = 24.7% и L = 5.5 нм (кривая 2), записанная при температуре 5 К. Для каждой из кривых наряду с экситонной люминесценцией ( $X_{QW}$ ) регистрируется дополнительный сателлит (e- $h_{QW}$ ), максимум которого сдвинут от полосы  $X_{QW}$  на  $\sim 10$  мэВ.

Величина сдвига заметно меньше расчетного значения расщепления между  $E_1-HH_1$  и  $E_1-LH_1$  резонансами (~ 20 мэВ) в КЯ шириной ~ 5 нм и содержанием алюминия x = 25-30%.

Кривая 3 на рис. 2 иллюстрирует фрагмент спектра возбуждения фотолюминесценции для полосы  $X_{QW}$  в структуре с x = 24.7% и L = 5.5 нм. Хорошо видно, что пик *e*- $h_{QW}$  в спектре излучения этой структуры соответствует ступеньке, расположенной между  $E_1 - HH_1$ и  $E_1 - LH_1$  резонансами. Положение данной ступеньки указывает на ее связь с сингулярностью  $M_0$  в комбинированной плотности состояний подзон  $E_1$  и  $HH_1$ . Таким образом, линию *e*- $h_{QW}$  в спектрах излучения следует интерпретировать как рекомбинацию свободных электронов из электронной  $E_1$  подзоны с дырками из  $HH_1$ подзоны. Оцененный энергетический сдвиг ~ 10 мэВ между линиями *e*- $h_{QW}$  и  $X_{QW}$  близок к рассчитанной энергии связи экситона, сформированного  $E_1$  и  $HH_1$ подзонами (см. разд. 5).

Отдельный интерес представляет оценка роли фоновых примесей при формировании спектров возбуждения люминесценции КЯ. Слева на рис. 3 приведен спектр излучения структуры с x = 26% и L = 6 нм. Данная гетероструктура была выращена после, приблизительно, недельной работы эпитаксиальной установки (после загрузки источников) и поэтому характеризуется сравнительно высокой концентрацией фоновых примесей. Как следствие, в спектре низкотемпературной люминесценции заметно возрастает интенсивность примеснодефектного излучения (ID<sub>OW</sub>, DA<sub>OW</sub>) по отношению к экситонной ФЛ ( $X_{OW}$ ). На рис. 3 справа приведена 2D карта, демонстрирующая зависимость спектров ФЛ от энергии кванта возбуждающего излучения. На данной карте ось абсцисс соответствует энергии испущенных квантов, ось ординат — энергии квантов возбуждения.

Как видно из рис. 3, характерный вид спектров люминесценции сохраняется при понижении энергии возбуждающих квантов (наклонная полоса в верхней части рис. 3, справа) вплоть до достижения ими  $E_1 - HH_1$ резонанса. В то же время характерный вид спектров возбуждения люминесценции практически не меняется при переходе от экситонного излучения (X<sub>QW</sub>) к примеснодефектной люминесценции (ID<sub>OW</sub>, DA<sub>OW</sub>). Это означает, что примесно-дефектные состояния возбуждаются через собственные резонансы КЯ. Пунктирные линии на рис. 3, справа иллюстрируют расчетное положение  $E_1 - HH_1$ ,  $E_1 - HL_1$  и  $E_2 - HH_2$  резонансов. Как видно, несмотря на заметное увеличение концентрации фоновых примесей, экспериментально измеренное положение данных резонансов согласуется с результатами расчетов, адаптированных под более чистые образцы.

Таким образом, можно утверждать, что флуктуации примесно-дефектного фона, связанные с выходом эпитаксиальной установки на рабочий режим, играют второстепенную роль при формировании спектров возбуждения люминесценции GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-структур для ФПУ.

### Роль экситонных эффектов при восстановлении структуры одноэлектронных состояний по спектрам возбуждения люминесценции

Эффективность работы детектора среднего ИК-диапазона, основанного на GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-структурах, определяется положением верхнего уровня размерного квантования  $E_2$ , на который происходит переход. Для возможности теплового выброса носителей заряда в барьерные слои энергетическое расстояние от верхнего уровня до зоны проводимости Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-барьеров должно быть порядка тепловой энергии при рабочей температуре ФПУ 50–70 К. Энергетическое расстояние между уровнем  $E_2$  и основным состоянием  $E_1$  определяет рабочую (пиковую) длину волны ФПУ, обычно находящуюся в диапазоне 8–12 мкм (~ 100–155 мэВ).

При оптимизации параметров гетероструктуры для ФПУ на первом этапе рассчитывалась структура электронных подзон КЯ в зависимости от толщины КЯ и содержания алюминия в барьере. Расчеты проводились в рамках метода огибающей волновой функции с граничными условиями, соответствующими непрерывности плотности потока через гетерограницу. В расчетах использовались параметры, которые соответствуют большинству доступных литературных данных.

На следующем этапе были найдены области значений толщины КЯ и содержания алюминия в  $Al_xGa_{1-x}As$ слоях, которые оптимальны с точки зрения ФПУ, адаптированного под заданный спектральный диапазон. Рассчитанные значения рабочих параметров систематизиро-



**Рис. 4.** Энергетический сдвиг между электронными уровнями  $E_1$  и  $E_2$  в зависимости от ширины КЯ и содержания алюминия в барьерных слоях. Сплошные толстые кривые соответствуют КЯ с фиксированным расстоянием между уровнями  $E_1$  и  $E_2$ , пересчитанным в (пиковую) длину волны детектируемого ФПУ излучения. Штриховые кривые соответствуют КЯ, в которой положение уровня  $E_2$  находится на глубине 4 и 8 мэВ по отношению к барьерным слоям. Черные квадраты отражают литературные данные [3]; черные треугольники — гетероструктуры, исследованные в данной работе.

ваны на рис. 4. Черные кривые отражают значения L и x, соответствующие заданной величине сдвига между уровнями  $E_2$  и  $E_1$ . Величина этого сдвига определяет длину волны для пиковой чувствительности ФПУ в диапазоне 8-12 мкм. Штриховыми линиями обозначена область значений L и x, при которых положение верхнего уровня размерного квантования попадает в диапазон 4-8 мэВ, что соответствует рабочим температурам ФПУ ~ 50-70 К. Область черной кривой, ограниченная двумя штриховыми кривыми, соответствует оптимальным параметрам гетероструктуры для ФПУ, адаптированного под определенный спектральный диапазон.

Наконец, на последнем этапе были рассчитаны экситонные поправки, позволяющие более точно установить связь между спектрами возбуждения люминесценции КЯ и рабочим диапазоном ФПУ. Расчеты энергии экситонной поправки производились на основе метода дробной размерности. Следуя работе [24], был введен параметр

$$\alpha = 3 - \exp(-L/(2a_0)).$$
(1)

который определяется соотношением ширины КЯ L и боровским радиусом экситона  $a_0$ . В пределе малых толщин КЯ  $\alpha \rightarrow 2$  и задача становится двумерной, в пределе больших толщин  $\alpha \rightarrow 3$ , что соответствует объемному случаю. Промежуточная область значений  $\alpha$  описывает плавный переход от трехмерного случая к двухмерному. Для учета проникновения волновой функции в барьерные слои, аналогично [24], вводились эффек-



**Рис. 5.** Энергия связи для экситонных состояний, сформированных  $E_1-HH_1$  (сплошная толстая кривая),  $E_1-HH_3$  (сплошная тонкая кривая) и  $E_2-HH_2$  (штриховая кривая) подзонами в зависимости от ширины КЯ L и содержания алюминия в барьерах (указано на рисунке).

тивные значения толщины ямы  $L^*$ , боровского радиуса экситона  $a_0^*$  и экситонного ридберга  $Ry^*$ . Энергия связи свободного экситона в КЯ описывается следующим выражением:

1638

$$E_b = Ry^* / \left(1 - 0.5 \exp(-L^*/2a_0^*)\right)^2.$$
(2)

Результаты расчетов энергии связи для основного состояния экситонов, сформированных оптически активными  $E_1-HH_1$ ,  $E_1-HH_3$  и  $E_2-HH_2$  резонансами КЯ GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, показаны на рис. 5. Погрешность расчетов составляет ~ 0.1 $Ry^*$  и в основном определяется использованием так называемой однозонной модели. Рассчитанное значение энергии связи экситона, сформированного  $E_1$  электронным и  $HH_1$  дырочными состояниями, согласуется с оценками, сделанными на основе экспериментальных данных (см. разд. 4).

Известная структура экситонного состояния позволяет оценить вероятность обнаружить электрон и дырку в одной элементарной ячейке  $\sim (\pi L^* a_0^{*2})^{-1}$ , которая связана с силой осциллятора для экситонного перехода. Результаты оценок силы осциллятора для разрешенных  $E_1 - HH_1$  и  $E_2 - HH_2$  резонансов приведены на рис. 6. Следует отметить, что используемая модель дает заниженный результат для экситонных состояний, сформированных  $E_2$  и  $HH_2$  подзонами, если энергия уровня  $E_2$  близка к нулю, либо уровень вытолкнут из КЯ. В этом случае в качестве оценки следует использовать силу осциллятора для основного состояния экситона в объемном GaAs (помечена пунктиром на рис. 6).

Как уже отмечалось выше, для ФПУ ключевую роль играют основной (*E*<sub>1</sub>) и первый возбужденный (*E*<sub>2</sub>)



**Рис. 6.** Сила осциллятора для экситонных состояний, сформированных  $E_1 - HH_1$  (сплошная толстая кривая), и  $E_2 - HH_2$  (сплошная тонкая кривая) подзонами в зависимости от ширины КЯ L и содержания алюминия в барьерах (указано на рисунке). Единице по оси ординат соответствует сила осциллятора для основного (оптически активного) экситонного состояния в объемном GaAs (пунктирная линия).

уровни размерного квантования. Энергии фотонов, поглощаемых экситонными состояниями, сформированных с участием этих уровней, определяются следующими выражениями:

$$\hbar\omega_{E_1 - HH_1} = E_{E_1} + E_{HH_1} + E_g^{\text{GaAs}} - E_b^{E_1 - HH_1}, \qquad (3)$$

$$\hbar\omega_{E_2-HH_2} = E_{E_2} + E_{HH_2} + E_g^{\text{GaAs}} - E_b^{E_2-HH_2}, \quad (4)$$

из которых можно получить значение ключевого для ФПУ параметра

į

$$E_{E_2} - E_{E_1} = (\hbar \omega_{E_2 - HH_2} - \hbar \omega_{E_1 - HH_1})$$
$$- [E_b^{E_1 - HH_1} - E_b^{E_2 - HH_2}] + E_{HH_1} - E_{HH_2}, \qquad (5)$$

взяв за основу спектральное положение соответствующих экситонных пиков в спектрах возбуждения люминесценции. Как видно из рис. 5, величина экситонной поправки  $E_b^{E_1-HH_1} - E_b^{E_2-HH_2}$  в зависимости от толщины КЯ и содержания алюминия в барьерных слоях может достигать 8 мэВ.

На рис. 6 при толщинах КЯ, близких к критическим для образования уровня  $E_2$ , сила осциллятора  $E_2-HH_2$  экситонного перехода резко уменьшается, приближаясь к значению, характерному для объемного GaAs. Таким образом, при толщинах, близких к критическим, экситонные эффекты играют второстепенную роль для  $E_2-HH_2$  резонанса, а особенность в спектрах возбуждения люминесценции определяется сингулярностью  $M_0$  в

комбинированной плотности состояний  $E_2$  и  $HH_2$  подзон. Очевидно, что в этом случае в выражениях (4), (5) величину  $E_h^{E_2-HH_2}$  следует положить равной нулю.

В целом следует отметить, что точность определения  $E_2-E_1$  по спектрам возбуждения люминесценции в первую очередь определяется энергией связи экситона, сформированного  $E_1-HH_1$  подзонами. Как видно из рис. 4, 5, неправильный учет этой величины приводит к погрешности ~ 10% при расчетах рабочего диапазона ФПУ по спектральному положению пиков в спектрах возбуждения люминесценции.

#### 6. Заключение

Таким образом, проведен цикл работ, направленный на установление взаимосвязи между спектрами возбуждения люминесценции GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As KЯ и спектральной чувствительностью создаваемых на их основе  $\Phi\Pi Y$ , в которых для детектирования ИК-излучения используются межподзонные переходы.

С помощью молекулярно-пучковой эпитаксии выращена серия гетероструктур с GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As KЯ, легированные аналоги которых используются для создания ФПУ среднего ИК-диапазона. На основе анализа низкотемпературной фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции определено спектральное положение линий поглощения, сформированных разрешенными переходами между состояниями зоны проводимости и валентной зоны выращенных гетероструктур. Установлено, что фоновые примеси, оказывая существенное влияние на спектры излучения КЯ ниже  $E_1-HH_1$  резонанса, практически не влияют на вид спектров возбуждения люминесценции.

Полученные экспериментальные данные в сочетании с расчетами в рамках приближения огибающей волновой функции позволили восстановить структуру уровней в КЯ в зависимости от их номинального (ростового) дизайна, как с учетом экситонной поправки к энергии перехода, так и без ее учета. В КЯ наблюдается значительный низкочастотный сдвиг  $E_1 - HH_1$  перехода за счет заметного возрастания энергии связи экситона. При этом положение перехода  $E_2-HH_2$  меняется слабо вследствие существенно меньшей энергии связи экситона, сформированного  $E_2$  электронным и  $HH_2$ дырочным состояниями. Рассчитанные энергии связи экситона  $E_1 - HH_1$  согласуются с результатами оценок, сделанных на основе анализа спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции исследованных КЯ.

Определение энергии рабочего внутризонного перехода  $E_2-E_1$  по положению межзонных  $E_1-HH_1$  и  $E_2-HH_2$  переходов без учета экситонной поправки приводит к заметной переоценке, которая может достигать  $\sim 10\%$  для КЯ шириной 4.5–5 нм.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-29-20122-мк.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A. Rogalski, P. Martyniuk, M. Kopytko. Appl. Phys. Rev., 4, 031304 (2017).
- [2] S.D. Gunapala, D.R. Rhiger, C. Jagadish. Advances in infrared photodetectors in semiconductors and semimetals (N.Y., Academic Press, 2011).
- [3] H. Schneider, H.C. Liu. Quantum well infrared photodetectors (Berlin, Springer, 2007).
- [4] H.X. Wang, Z.L. Fu, D.X. Shao, Z.Z. Zhang, C. Wang, Z.Y. Tan, X.G. Guo, J.C. Cao. Appl. Phys. Lett., 113, 171107 (2018).
- [5] S.V. Bandara, S.D. Gunapala, J.K. Liu, E.M. Luong, J.M. Mumolo, W. Hong, D.K. Sengupta, M.J. McKelvey. Appl. Phys. Lett., 72, 2427 (1998).
- [6] M. Helm. Semicond. Semimet., 62, 1 (1999).
- [7] B.F. Levine. J. Appl. Phys., 74, R1 (1993).
- [8] K.K. Choi, D.P. Forrai, D.W. Endre, J. Sun. IEEE J. Quant. Electron., 45, 1255 (2009).
- [9] A. Nedelcu, Y. Creten, V. Guériaux, A. Berurier, V. Bria, N.B. l'Isle, C.V. Hoof. Proc. SPIE, 7826, 78261K (2010).
- [10] P.B. Vigneron, S. Pirotta, I. Carusotto, N.L. Tran, G. Biasiol, J.M. Manceau, A. Bousseksou, R. Colombelli. Appl. Phys. Lett., **114**, 131104 (2019).
- [11] K.K. Choi, M.D. Jhabvala, J. Sun, C.A. Jhabvala, A. Waczynski, K. Olve. Appl. Phys. Lett., **103**, 201113 (2013).
- [12] W. Wu, A. Bonakdar, H. Mohseni. Appl. Phys. Lett., 96, 161107 (2010).
- [13] Z.H. Chen, S. Hellström, Z.Y. Yu, M. Qiu, Y. Fu. Appl. Phys. Lett., 100, 043502 (2012).
- [14] L.B. Luo, L.H. Zeng, C. Xie, Y.Q. Yu, F.X. Liang, C.Y. Wu, L. Wang, L.G. Hu. Scientific Rep., 4, 3914 (2014).
- [15] Y. Liu, R. Cheng, L. Liao, H. Zhou, J. Bai, G. Liu, L. Liu, Y. Huang, X. Duan. Nature Commun., 2, 579 (2011).
- [16] Д.В. Казанцев, Е.А. Казанцева. Письма ЖЭТФ, 107, 532 (2018).
- [17] Д.В. Казанцев, Е.В. Кузнецов, С.В. Тимофеев, А.В. Шелаев, Е.А. Казанцева. УФН, 187, 277 (2017).
- [18] C.F. Klingshirn. *Semiconductor optics* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [19] J.S. Blakemore. J. Appl. Phys., 53, R123 (1982).
- [20] V.S. Krivobok, S.N. Nikolaev, V.S. Bagaev, A.A. Pruchkina, E.E. Onishchenko, S.A. Kolosov, Yu.V. Klevkov, M.L. Skorikov. J. Appl. Phys., **119**, 055704 (2016).
- [21] В.С. Кривобок, С.Н. Николаев, С.И. Ченцов, Е.Е. Онищенко, В.С. Багаев, В.И. Козловский, С.В. Сорокин, И.В. Седова, С.В. Гронин, С.В. Иванов. Письма ЖЭТФ, 104, 108 (2016).
- [22] N.R. Jungwirth, H.S. Chang, M. Jiang, G.D. Fuchs. ACS Nano, 10, 1210 (2016).

- [23] V.S. Krivobok, S.N. Nikolaev, S.I. Chentsov, E.E. Onishchenko, A.A. Pruchkina, V.S. Bagaev, A.A. Silina, N.A. Smirnova. J. Luminesc., 200, 240 (2018).
- [24] H. Mathieu, P. Lefebvre, P. Christol. Phys. Rev. B, 46, 4092 (1992).

Редактор Г.А. Оганесян

### Exciton effects and impurity-defect emission in GaAs/AlGaAs structures used for MID IR photodetectors

V.S. Krivobok<sup>1</sup>, D.A. Litvinov<sup>1</sup>, S.N. Nikolaev<sup>1</sup>, E.E. Onishchenko<sup>1</sup>, D.A. Pashkeev<sup>1,2</sup>,

M.A. Chernopittsky<sup>1</sup>, L.N. Grigor'eva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 117942 Moscow, Russia
<sup>2</sup> RD&P Center "Orion", 111538 Moscow, Russia

Abstract Using molecular beam epitaxy, a series of undoped GaAs/AlGaAs heterostructures with multiple quantum wells were obtained, which doped analogs are used to create photodetectors for  $8-12\,\mu\text{m}$  spectral range. For the grown heterostructures, the spectral position of the absorption lines corresponding to the allowed transitions between the electron and hole quantization levels in GaAs layers is established. The influence of impuritydefect states on luminescence and absorption spectra of quantum wells is investigated. The exciton corrections are determined for the allowed transitions depending on the width of the quantum well and the aluminum content in the barrier layers. The role of exciton effects in restoring the structure of one-electron states from interband absorption spectra (luminescence excitation spectra) is discussed, as well as the connection of these states with the working range of IR photodetectors based on GaAs/AlGaAs quantum wells.