

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛЯРИТОНОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

С. И. Бойко, И. С. Горбань, А. П. Крохмаль,
В. И. Осинский, И. А. Рожко

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко, 252601, Киев, Украина
(Получена 1 августа 1991 г. Принята к печати 24 декабря 1992 г.)

При гелиевых температурах исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и $n-1$ экситонного отражения эпитаксиальных структур $i-n^-$, $i-n^-n^-$ и $i-n^-n^-n^+$ -GaAs, выращенных МОС-гидридным способом, электронный тип проводимости которых достигался легированием Si. На некоторых эпитаксиальных слоях, имеющих множество поверхностных структурных дефектов, таких как: микропоры, микротрещины, овальные дефекты и др., собственная ФЛ проявляется в виде интенсивной одиночной полосы при 1.51514 эВ. Показано, что при затухании $\Gamma < \Gamma_{cr}$ указанная полоса обусловлена люминесценцией поляритонов вблизи поверхности, а при $\Gamma > \Gamma_{cr}$ — резонансной люминесценцией $n-1$ экситона.

Природа низкотемпературной краевой ФЛ высокочистых эпитаксиальных слоев GaAs в основном хорошо изучена (см. например, [1⁻⁷]), хотя и существует разногласие относительно формы полосы поляритонной люминесценции (ПЛ). В работах [8⁻¹¹] много внимания уделялось попыткам адекватно теоретически описать форму дублетной полосы ПЛ, наблюдаемой в высокочистых и структурно совершенных эпитаксиальных слоях GaAs, тогда как иногда наблюдается и одиночная полоса ПЛ [7, 12], поэтому вопрос о природе формы полосы ПЛ в GaAs остается дискуссионным.

Кроме того, при усовершенствовании и отработке технологий выращивания качественных эпитаксиальных слоев коммерческого GaAs исследователи часто в доказательство полупроводниковой чистоты и структурного совершенства полученного материала приводят спектры низкотемпературной краевой ФЛ [12, 13], которые нуждаются в правильной интерпретации.

Мы исследовали низкотемпературные спектры ФЛ и экситонного отражения (ЭО) эпитаксиальных структур $i-n^-$, $i-n^-n^-$ и $i-n^-n^-n^+$ -GaAs, выращенных в разных условиях, в основном МОС-гидридным способом на подложках полужолирующего GaAs:Cr ориентации (100), электронный тип проводимости которых достигался легированием Si. Исследовались также некоторые структуры, выращенные молекулярно-лучевой эпитаксией. Толщины слоев n^- , n^- и n^+ в структурах составляли ≈ 0.2 мкм, некоторые слои n^- были толщиной > 1 мкм. Структурная концентрация доноров N_D и акцепторов N_A : $N_D - N_A$ и концентрация электронов n в образцах оценивались из холловских измерений и $C-V$ -характеристик.

Измерения проводились на модернизированном спектрометре ДФС-12 с дифракционными решетками 1200 шт./мм, работающими в первом порядке спектра, при этом обратная линейная дисперсия прибора составляет 0.5 нм/мм. Спектрометр автоматизирован на базе ППЭВМ «Искра-1030.11». Фотоприемником служил охлаждаемый ФЭУ-83. В представленных измерениях при спектральном разрешении 0.05 мэВ погрешность спектрометра в определении энергий фотонов, соответствующих длинам волн в вакууме (коэффициент преобразования равен

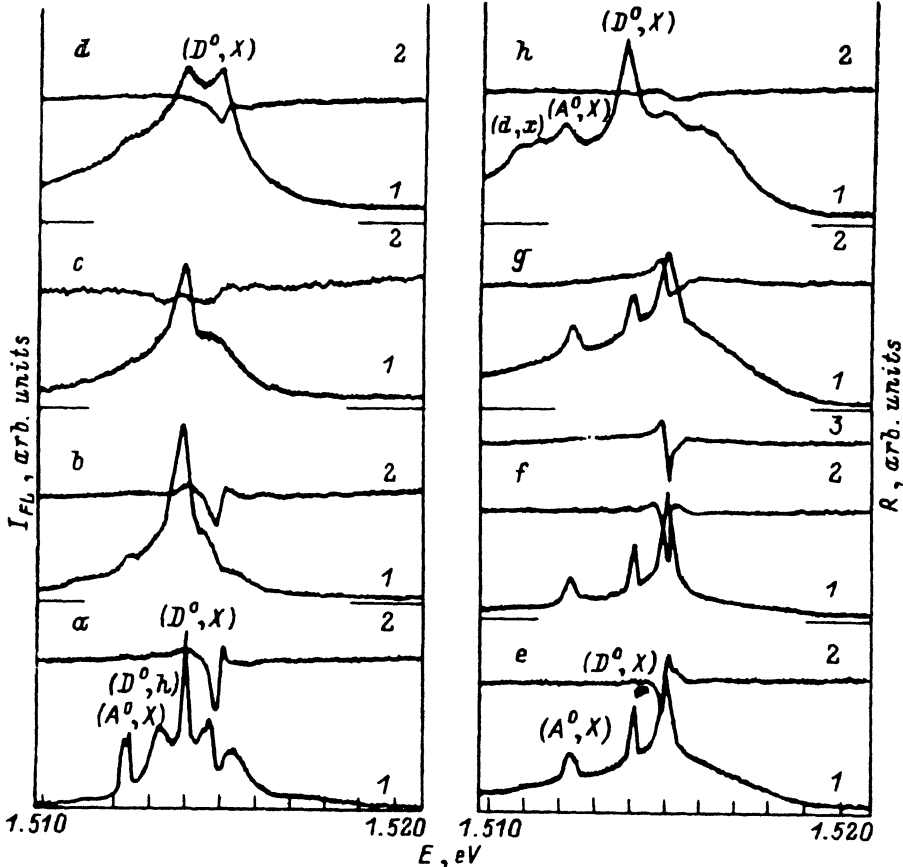


Рис. 1. Спектры ФЛ эпитаксиальных структур GaAs (1) и экситонного отражения (2, 3). *a-d* — буферные слои $i-n^-$; *e-g* — структуры $i-n^-n^-$; *h* — структура $i-n^-n^-n^+$. $T = 1.7$ К. $P = 1.2$ Вт/см².

1239.852 эВ·нм), не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ эВ. Криосистема позволяет получать фиксированные температуры исследуемых образцов от 1.6 К и выше с отклонением от заданной температуры не более чем на 0.05 К. ФЛ возбуждалась He—Ne-лазером ЛГН-215. Максимальная плотность мощности несфокусированного на образце пучка ($\lambda = 632.8$ нм) составляла 1.2 Вт/см². Спектры ЭО измерялись при нормальном падении на образец излучения от лампы накаливания КГМ-100.

На рис. 1. показаны спектры экситонной ФЛ и $n-1$ экситонного отражения для нескольких характерных $i-n^-$ или буферных слоев структур $i-n^-n^-$ и $i-n^-n^-n^+$ -GaAs при $T = 1.7$ К. Для наиболее чистых, специально не легированных слоев $i-n^-$ (рис. 1, *a*) главные особенности экситон-примесного спектра наблюдаются в виде узкой линии 1.51414 эВ с полушириной $\Delta E \leq 0.2$ мэВ, обусловленной экситонами, связанными на нейтральных донорах (D^0, X), полосы с максимумом 1.5134 эВ, вызванной излучательными переходами электронов с нейтральных неравновесных доноров в валентную зону (D^0, h) [1] и дублетной линии (A^0, X) с максимумами 1.51253 и 1.51235 эВ, обусловленной экситонами, связанными с нейтральным фоновым акцептором (углеродом) [14]. Кроме указанных особенностей, в спектре ФЛ видны также более слабые

максимумы при 1.51453 и 1.51463 эВ, соответствующие не донорным комплексам $[^3, ^{13}]$, а переходам со второго и третьего вращательных состояний связанного экситона (D^0, X) как нежесткого ротатора на 1s-состояние нейтрального донора $[^5]$.

Собственный спектр проявляется в виде ПЛ из верхней поляритонной ветви (ВПВ) с максимумом при 1.5154 эВ и нижней поляритонной ветви (НПВ) с максимумом при 1.5148 эВ. Указанные особенности как поляритонного, так и экситон-примесного спектров ФЛ очень хорошо согласуются с ранее опубликованными данными для структурно совершенных и высокочистых слоев GaAs с $N_D + N_A < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ $[^{1-5, 8, 9}]$. Как видно из рис. 1, остальные образцы также проявляют описанный экситон-примесный спектр в той или иной мере. Здесь необходимо отметить, что от образца к образцу наблюдается некоторый разброс в энергетическом положении линий ФЛ, вызванный напряжениями в слоях, штарковским сдвигом экситонных уровней в поле заряженных примесей, а также экранированием.

При больших концентрациях неконтролируемых примесей с $N_D - N_A \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ поляритонный спектр выражен менее четко (рис. 1, *b, c*), причем в некоторых образцах хорошо видна асимметрично уширенная в длинноволновую сторону форма контура линии (D^0, X), присущая эффекту Штарка на линии (D^0, X) в поле заряженных доноров и акцепторов $[^{15, 16}]$. По интенсивности полосы (A^0, X), обусловленной фоновым углеродом, можно сказать, что в данном образце в качестве компенсирующего акцептора выступает более глубокий центр, во всяком случае проявление его в области излучения донорно-акцепторных пары не обнаружили. При $N_D - N_A \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ поляритонный дублет трансформируется в одну полосу с максимумом при 1.5148 эВ, что обусловлено уменьшением времени жизни поляритонов, вызванным возрастанием затухания Γ . Рост затухания Γ обусловлен упругим рассеянием поляритонов на примесях, которое уменьшает их время жизни τ . Существенно уменьшается τ при этом также за счет роста безызлучательного захвата экситонов нейтральными донорами с образованием (D^0, X) $[^4, ^{17, 18}]$. Поэтому поляритонный спектр (рис. 1, *c*) можно отнести к так называемому «третьему типу» ПЛ с малым временем жизни поляритонов, наблюдаемой ранее в CdS и ZnTe $[^{18}]$.

Все вышесказанное подтверждается спектрами резонансного $n-1$ ЭО (рис. 1, кривая 2), проявляющими присущую поляритонам форму кривой отражения с учетом безэкситонного или «мертвого» слоя $[^1]$. Как видно из рис. 1, *a*, для наиболее чистого буферного слоя наблюдаемый спектр ЭО содержит резкий выступ при 1.51518 эВ, что соответствует энергии продольного экситона E_L , и узкий глубокий минимум при 1.51500 эВ. Узкий и глубокий минимум отражения указывает на весьма малое затухание поляритонов Γ . Расчеты $[^1]$ показали, что при $\Gamma = 0$ и толщине мертвого слоя $l = 29.0 \text{ нм} \approx 2a_{ex}$ минимум в отражении совпадает с энергией поперечного экситона E_T . Если считать, что в данном случае $l = 2a_{ex}$, тогда продольно-поперечное расщепление составляет $\Delta E_{LT} = 0.18 \text{ мэВ}$ и является более близким к теоретическому значению $\Delta E_{LT} = 0.1 \text{ мэВ}$, чем значение 0.25 мэВ, полученное в $[^1]$. Следует отметить, что резкий выступ и минимум в спектре отражения находятся в области провала в ПЛ, наблюдаемого при 1.5151 эВ. В случае большого затухания Γ , что проявляется в уменьшении амплитуды и уширения минимума отражения, а также подавлении выступа, ΔE_{LT} также совпадает с провалом в ПЛ (рис. 1, *e*). Это недвусмысленно указывает, что максимум ФЛ при 1.5148 эВ обусловлен ПЛ из НПВ, ибо на этот счет имеются сомнения $[^3, ^8]$.

На некоторых буферных слоях, а также структурах (рис. 1, *d-h*) мы наблюдали узкую полосу ФЛ с максимумом 1.51514 эВ и полушириной $0.4 \div 0.55 \text{ мэВ}$, интенсивность которой может значительно превышать интенсивность (D^0, X). Подобный спектр ФЛ недавно наблюдали авторы $[^{13}]$ и интерпретировали

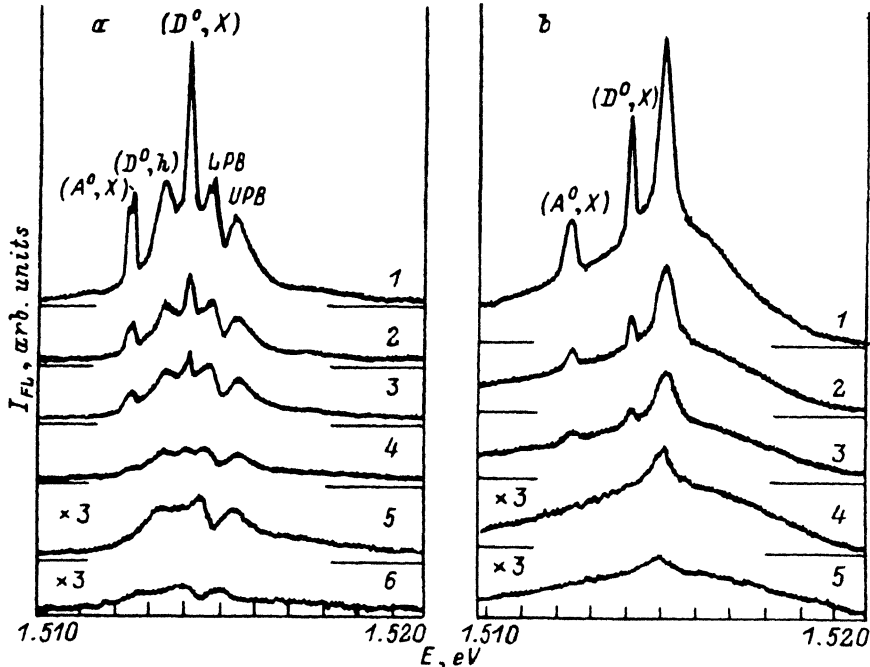


Рис. 2. Спектры температурного тушения ФЛ эпитаксиальных структур GaAs. *a* — структура $i-n^-$, *b* — структура $i-n^-n$. $P = 1.2 \text{ Вт/см}^2$. T , К: 1 — 1.7, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 30.

интенсивную полосу при 1.5150 эВ (обозначенную « e ») суперпозицией излучательных переходов экситонов, связанных на донорных комплексах, и (D^0, X) . Мы провели специальные эксперименты по температурному тушению краевой ФЛ. На рис. 2 приведены спектры температурного тушения ФЛ высококачественного буферного слоя (*a*) и структуры $i-n^-n$ (*b*). Как видно, темп затухания линий (D^0, X) значительно более быстрый, нежели узкой полосы 1.51514 эВ. При $T = 20 \text{ К}$ линий связанных экситонов уже практически не видно, а поляритонный спектр и полоса 1.51514 эВ наблюдаются вплоть до 40 К. Следовательно, полоса 1.51514 эВ не может быть обусловлена экситонами, связанными на донорных комплексах [13] или на иных более мелких локальных центрах, так как энергия связи $E_{\text{вex}}$ таких образований должна быть меньше чем $E_{\text{вex}} = 1 \text{ мэВ}$ для (D^0, X) , а имеет собственную природу. Кроме того, при уменьшении плотности мощности возбуждения интенсивность линии 1.51514 эВ так же сильно уменьшается по отношению к интенсивности линии (D^0, X) , как и в случае ПЛ (рис. 3), что всегда наблюдается на высококачественных эпитаксиальных слоях GaAs [1, 4, 9].

Спектры экситонного отражения эпитаксиальных слоев, обнаруживающие обсуждаемую полосу ФЛ при 1.51514 эВ и содержащие $n \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, проявляют форму контура, свойственную поляритонам (рис. 1, *d-f*), причем некоторые образцы (*e, f*) показывают необычную структуру отражения. Спектр ЭО одной из структур $i-n^-n$ (рис. 1, *e*) содержит аномальный резкий выступ, равный по интенсивности резкому минимуму. Резкий минимум может свидетельствовать о малом затухании Γ . Об этом говорит и небольшая полуширина линии ФЛ (D^0, X) $\Delta E = 0.25 \text{ мэВ}$, отражающая невысокую концентрацию нейтральных доноров в n -слое. Подобный спектр, но с более широким минимумом отражения, наблюдали также авторы [1]. Согласно расчетам [1], такая форма спектра может

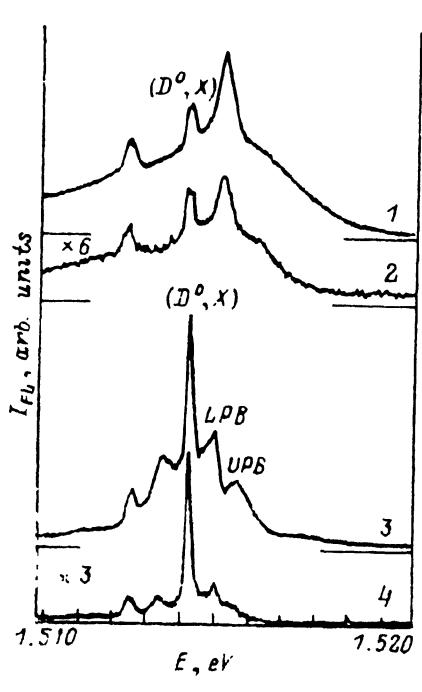


Рис. 3. Спектры ФЛ эпитаксиальных структур GaAs при различных уровнях возбуждения. 1, 2 — буферный слой; 3, 4 — структура $i-n^-n$; P , мВт/см²: 1, 3 — 55, 2, 4 — 1.2. $T = 1.7$ К.

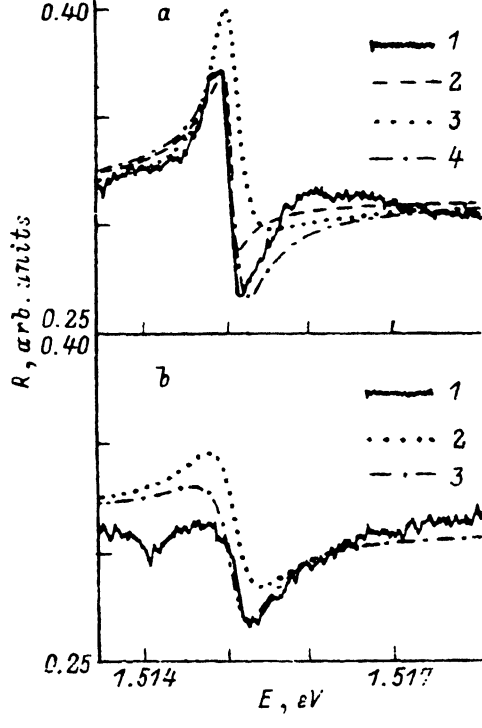


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров экситонного отражения. *a* — структура $i-n^-n$ — *n*. 1 — эксперимент; расчет при параметрах M/m_0 : 2 — 0.298, 3, 4 — ∞ . l , нм: 2, 3 — 100.8, 4 — 0. $\hbar\Gamma$, мэВ: 2 — 0.05, 3, 4 — 0.35. *b* — структура $i-n^-n-n^+$. 1 — эксперимент; расчет при $M/m_0 = \infty$; l , нм: 2 — 0, 3 — 10. $\Gamma = 0.6$ мэВ.

отвечать фазе запаздывания при отражении $\Theta = 2lk\sqrt{\epsilon_0} \approx 3\pi/4$, что соответствует толщине мертвого слоя $l = 43$ нм. Но наблюдаемый очень узкий минимум плохо согласуется с теоретическим спектром. Поэтому резкое увеличение выступа можно объяснить наличием электрического поля [19, 20], вызванного поверхностным зарядом. Мы провели эксперименты по одновременному химическому полирующему травлению данного образца и контрольного, буферного, проявляющего обычный (рис. 1, *a*) спектр ЭО, в слабом растворе брома в метаноле. После травления образцы промывались в дистиллированной воде, затем быстро помещались в инертную среду — гелиевый криостат. Как и в работе [1], после травления спектр отражения «аномального» образца резко изменился (рис. 1, *b*). На этом же рисунке (кривая 3) показан спектр отражения этого же образца, спустя несколько дней после пребывания его на открытом воздухе. Из сопоставления спектров отражения (*e*) и (*f*) можно сказать, что произошло вращение контура отражения с изменением фазы примерно на π , тогда как спектр отражения контрольного образца практически не изменился. Эти трансформации спектра отражения обусловлены изменением поля поверхностного заряда в *n*-слое, которое сильно изменяет толщину мертвого слоя. Структура спектра ФЛ при этом не изменилась, хотя интенсивность фона заметно снизилась, а интенсивность линии 1.51514 эВ уменьшилась в ≈ 1.3 раза после пребывания образца на открытом воздухе. Подобное уменьшение интенсивности ФЛ в эпитаксиальном GaAs свойственно поляритонной люминесценции [20].

Мы считаем, что полоса ФЛ 1.51514 эВ обусловлена излучением «горячих» поляритонов, т. е. нетермализованных в область «бутылочного горла» дисперсионной кривой НПВ. Такие «горячие» поляритоны могут образовываться и эффективно выходить из кристалла, как фотоны люминесценции, вблизи поверхности. Следовательно, эффективную люминесценцию поляритонов вблизи поверхности следует ожидать в кристаллах, имеющих множество поверхностных структурных дефектов (микропоры, микротрещины, овальные дефекты, дислокации и др.), когда эффективно увеличивается площадь поверхности образца. Действительно, исследованные эпитаксиальные слои GaAs, в ФЛ которых наблюдается полоса 1.51514 эВ, обладают множеством поверхностных дефектов типа тех, которые перечислены выше и которые хорошо видны в микроскопе даже при 100-кратном увеличении. Здесь необходимо указать, что в ФЛ высокочистых эпитаксиальных слоев GaAs с $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, но также имеющих множество поверхностных овальных дефектов, дефектов типа «апельсиновой корки» и др., тоже наблюдалась одна интенсивная полоса при 1.5151 эВ, которую авторы [12] относят к излучению $n-1$ экситона. Таким образом, сопоставляя наши результаты и данные [12], можно сделать вывод, что природа наблюдаемой полосы ФЛ 1.51514 эВ как в нашем случае, так и в [12] оказывается единой — люминесценция поляритонов вблизи поверхности.

С другой стороны, не исключено, однако, что вклад в образование полосы ФЛ 1.51514 эВ в GaAs дают и поляритоны, возникшие из экситонов, затянутых в потенциальную яму поверхностного барьера, вызванного полем поверхностного электрического заряда в n -слое. В работе [21] теоретически показано возгорание полосы ЭО в GaAs за счет притяжения экситона к поверхности полем барьера Шоттки. Электрическое поле создает в поверхностном барьере потенциальную яму для экситона и, как следствие, увеличивается вероятность нахождения экситона у поверхности. Этот эффект должен приводить к возгоранию люминесценции горячих поляритонов в поле барьера Шоттки, что, по-видимому, и наблюдалось в [22].

Следует отметить, что в области ΔE_{LT} объемных поляритонов могут наблюдаться и поверхностные, или двумерные поляритоны (ПП), которым присуща своя кривая дисперсии [23]. Причем спектральная форма полосы ПП, определяемая при низких температурах произведением плотности состояний на вероятность рассеяния их на шероховатостях поверхности, должна быть симметричной, что и наблюдалось экспериментально для ПП в ZnTe [24]. Из рис. 1, e, f видно, что максимум симметричной полосы ФЛ 1.51514 эВ приходится на область ΔE_{LT} [на некоторых образцах (рис. 1, d) совпадает с минимумом в отражении], что не исключает возможного вклада в обсуждаемую полосу и ПП. Однако на основании имеющихся экспериментальных данных не представляется возможным выделить соответствующий вклад ПП в наблюдаемую узкую полосу 1.51514 эВ.

Весьма интересным является случай перехода от поляритонной модели (сильное экситон-фотонное взаимодействие) к модели независимых экситонов и фотонов, который должен происходить при затухании поляритонов больше критического $\hbar\Gamma > \hbar\Gamma_{cr} = 0.31 \text{ мэВ}$ [9, 11]. В спектрах ФЛ структур $i-n-n$ и $i-n-n-n^+$ с концентрацией электронов $n \approx 1 + 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наблюдается более уширенная полоса 1.5151 эВ полушириной $\Delta E \approx 0.55 \text{ мэВ}$ (рис. 1, g, h). Спектры ЭО этих слоев существенно отличаются от рассмотренных выше, проявляя форму контура отражения, более близкую к характерной для классического осциллятора. Мы провели анализ экспериментальных кривых ЭО указанных структур как в рамках теории добавочных световых волн Пекаря [25] с граничными условиями Хопфилда [26], так и для классического случая одноосцилляторной модели с параметрами экситона, взятыми из [1]. При этом параметры затухания Γ и толщину безэкситонного слоя l подбирались такими, чтобы размах и наклон «розетки» экситонного отражения наиболее соответствовал эксперименту (рис. 4).

Для сравнения приведены также некоторые кривые с такими параметрами l и Γ , при которых в поляритонном приближении [1] или в классическом случае могут ожидатьсся сходные с экспериментом контуры отражения. Как видно из рис. 4, спектр ЭО структуры $i-n^- - n$ (рис. 1, g) наиболее близок к рассчитанному по классической теории (кривая 4) при $\hbar\Gamma = 0.35$ эВ и $l = 0$, а для структуры $i-n^- - n - n^+$ (рис. 1, h) — к рассчитанному при $\hbar\Gamma = 0.6$ эВ и $l = 10$ нм (кривая 3). Некоторое искажение контуров отражения вызвано экситон-примесным поглощением и, вероятно, полем поверхностного заряда. Анализ контуров ЭО позволяет говорить, что в данном случае полосу 1.5151 эВ следует считать резонансной $n-1$ экситонной люминесценцией.

Таким образом, анализ наших экспериментальных результатов в совокупности с известными литературными данными позволяет полагать, что люминесценция поляритонов вблизи поверхности в эпитаксиальном GaAs может играть существенную роль. Поэтому наличие в ФЛ полосы 1.5151 эВ в слоях с затуханием $\Gamma < \Gamma_{cr}$ говорит скорее не о структурном совершенстве, а, по-видимому, о наличии в них поверхностных структурных дефектов и дает возможность по спектрам низкотемпературной собственной ФЛ оценивать качество эпитаксиальных слоев GaAs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle, J. V. di Lorencio. Phys. Rev. B, 7, 4568 (1973).
- [2] A. M. White, P. Y. Dean, B. Day. J. Phys. C. 7, 1400 (1974).
- [3] U. Heim, P. Heisinger. Phys. St. Sol. (b), 66, 461 (1974).
- [4] В. Б. Стопачинский. ЖЭТФ, 72, 593 (1977).
- [5] D. S. Reynolds, K. K. Bajaj, C. W. Litton. Sol. St. Commun., 53, 1061 (1985).
- [6] T. Askary, P. Y. Yu. Sol. St. Commun., 47, 241 (1983).
- [7] J. Lee, E. S. Koteles, M. O. Vassel. J. P. Salerno. J. Luminesc., 34, 63 (1985).
- [8] В. М. Бортянюк, Ю. В. Жилиев, В. В. Россин, Т. В. Россина, В. В. Травников. ФТТ, 28, 201 (1986).
- [9] Ю. В. Жилиев, Г. Р. Маркарян, В. В. Россин, Т. В. Россина, В. В. Травников. ФТТ, 28, 2688 (1986).
- [10] В. В. Россин. ФТТ, 31, 218 (1989).
- [11] Ю. В. Жилиев, В. В. Россин, Т. В. Россина, В. В. Травников. ФТТ, 32, 1801 (1990).
- [12] M. Meiblum, E. E. Mendez, L. Osterling. J. Appl. Phys., 54, 6982 (1983).
- [13] В. М. Андреев, А. М. Васильев, Н. С. Зимогорова, В. М. Ленстратов, В. И. Мырзин. ФТП, 24, 1194 (1990).
- [14] D. J. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurlle, J. B. Mullin, A. M. White. J. Phys. Chem. Sol., 36, 1041 (1975).
- [15] H. Kukimoto, S. Shiono, S. Toyotomi, K. Moridaki. J. Phys. Soc. Japan, 28, 110 (1970).
- [16] А. П. Крохмаль, В. П. Кошеленко. ФТП, 24, 669 (1990).
- [17] C. J. Hwang. Phys. Rev. B, 8, 646 (1973).
- [18] В. В. Травников, В. В. Криволапчук. ЖЭТФ, 85, 2087 (1983).
- [19] В. А. Киселев. ФТТ, 20, 2173 (1978).
- [20] L. Schultheis, I. Balslev. Phys. Rev. B, 28, 2292 (1983).
- [21] В. А. Киселев. Письма ЖЭТФ, 29, 369 (1979).
- [22] L. Schultheis, C. W. Tu. Phys. Rev. B, 32, 6978 (1985).
- [23] В. М. Агранович, Т. А. Лескова. Письма ЖЭТФ, 29, 151 (1979).
- [24] M. S. Brodin, M. G. Matzko. Sol. St. Commun., 35, 375 (1980).
- [25] С. И. Пекар. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Киев (1982).
- [26] J. J. Hopfield, D. G. Thomas. Phys. Rev., 132, 563 (1963).

Редактор Т. А. Полянская