

© 1992

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА  
ЭКСИТОНЫ—ДВУМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЙ КОНДЕНСАТ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ**

*B. M. Аснин, A. M. Крюков, И. И. Марков,  
Н. И. Саблина, В. И. Степанов*

Впервые измерена газовая ветвь диаграммы фазового перехода экситоны—двумерный электронно-дырочный ( $2D e-h$ ) конденсат на поверхности германия и показано, что он имеет характер кинетического фазового перехода. Проведена оценка величины пороговой концентрации экситонов. Предложен экспериментальный метод спектрального выделения линии излучения  $2D e-h$  конденсата ( $S_2$ -линии), основанный на эффекте гашения существующей с ней линии излучения поверхностью электронно-дырочной жидкости ( $S_3$ -линии) внешним электрическим полем. Из сравнения расчетных и экспериментальных спектров линии  $2D e-h$  конденсата определены основные параметры системы.

Явление конденсации экситонов в двумерный электронно-дырочный ( $2D e-h$ ) конденсат на поверхности германия было обнаружено в работах [1, 2]. Такой конденсат представляет собой разновидность двумерной электронно-дырочной системы с пространственно-разделенными слоями электронов и дырок, которая образуется при фотовозбуждении поверхности, имеющей высокую плотность поверхностных состояний. Причиной образования новой фазы является эффективная перезарядка поверхностных состояний и образование неравновесного поверхностного заряда, создающего электрическое поле вблизи поверхности, которое формирует приповерхностную квантовую яму для носителей заряда одного знака, что в условиях фотовозбуждения приводит к образованию второй квантовой ямы для носителей противоположного знака. Как показано в [2], кинетика образования двумерного конденсата является характерной для развития рекомбинационной неустойчивости — накопление поверхностного заряда и углубление квантовой ямы для одного типа носителей приводят к усилению второй квантовой ямы и росту концентрации частиц противоположного знака в ней, находящихся вблизи поверхности, что в свою очередь ускоряет темп перезарядки поверхностных центров. Анализ энергии основного состояния системы показал, что ее стабилизация происходит за счет возрастания энергии Ферми частиц в квантовых ямах и что энергия как функция концентрации электронно-дырочных пар (равной концентрации частиц во второй яме) имеет минимум [1, 2].

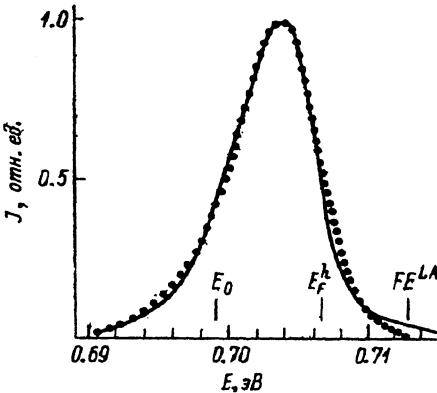
$2D e-h$  конденсат был обнаружен на межфазной границе Ge—оксид германия с большой плотностью поверхностных состояний ( $\approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) в виде линии излучения ( $S_2$ -линия), имеющей форму и положение в спектре, характерные для излучения двумерной электронно-дырочной плазмы, локализованной вблизи поверхности германия. В пользу правильности интерпретации природы этой линии говорили пороговый характер ее появления при  $T = 4.2 \text{ K}$  и постоянство ее формы и положения в спектре излучения при изменении уровня возбуждения в широком диапазоне. Более убедительным доказательством существования фазового перехода

Рис. 1. Спектры излучения межфазной границы германий—оксид германия при  $T = 4.2$  К.

1 — без внешнего электрического поля, 2 — в внешнем электрическом поле ( $U = -700$  В). На вставке — геометрия эксперимента.

да на межфазной границе Ge—оксид германия и конденсатной природы  $S_2$ -линии было бы нахождение фазовой диаграммы экситоны—двумерный конденсат.

Именно решению этой задачи — экспериментальному определению газовой ветви фазовой диаграммы экситоны— $2D e-h$  конденсат на поверхности германия — посвящена настоящая работа.



## 1. Методика эксперимента

Наиболее удобным объектом для таких измерений является межфазная граница Ge—оксид германия, сформированная в результате травления поверхности кристалла Ge в водном растворе азотной кислоты  $1N\ HNO_3$ . В этом случае образуется большая плотность поверхностных состояний ( $\approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) при наличии очень слабого приповерхностного изгиба зон в полупроводнике [3]. Методика формирования такой поверхности и соответствующая конструкция химической ячейки описаны в [2] (см. вставку к рис. 1). Новой деталью в конструкции ячейки является нанесение на внешнюю сторону слюдяной пластины (являющейся одной из стенок плоскопараллельной ячейки) полупрозрачного электрода из золота, чтобы иметь возможность прикладывать электрическое поле к структуре между этим электродом и образцом Ge. Измерения проводились на  $\langle 100 \rangle$  поверхности плоскопараллельных пластин толщиной 0.5—1 мм, вырезанных из кристалла чистого германия ( $N_a + N_d < 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Возбуждение структуры осуществлялось криптоно-вым или аргоновым непрерывным лазером со стороны слюдяной пластины. Регистрация излучения проводилась с противоположной стороны образца с помощью автоматизированной посредством микро-ЭВМ оптической установки.

Спектр фотолюминесценции межфазной границы Ge— $1N\ HNO_3$  содержит, кроме линии  $S_2$ , еще  $S_3$ -линию [1, 2, 4], обусловленную поверхностной электронно-дырочной жидкостью (имеющей трехмерную природу), с которой они сильно перекрываются; кроме того, при понижении температуры в близкой области спектра появляются фоновые реплики линии излучения объемной ЭДЖ. Все это создает значительные трудности при попытке измерить фазовую диаграмму обычным способом — по порогу появления соответствующей линии излучения в спектре. Чтобы получить более надежные данные, в настоящей работе использована методика определения пороговых уровней возбуждения, разработанная в работе [1]. Эта методика основана на фиксации «изломов» в зависимости интенсивности экситонного излучения от уровня возбуждения  $J_{ex}(G)$ , которые возникают в момент появления в системе новой фазы, образующейся из экситонов. Точное положение таких точек определялось в результате дифференцирования кривой  $J_{ex}(G)$ . Для определения абсолютной концентрации экситонов в образце при каждой температуре кривая  $J_{ex}(G)$  снималась до уровня возбуждения, соответствующего порогу появления объемной ЭДЖ. Поскольку фазовая диаграмма экситоны — объемная ЭДЖ хорошо известна [5], эта точка использовалась для построения абсолютной шкалы концентраций.

Дополнительные возможности для увеличения точности определения порогов появления  $S_2$ -линии связаны с обнаруженным в работе [6] эф-

фектом сильного гашения  $S_3$ -линии при приложении внешнего напряжения определенной полярности к структуре. Как показали результаты измерений, интенсивность и положение в спектре, а также пороговые величины уровней возбуждения для  $S_2$ -линии не зависят от величины внешнего напряжения (в диапазоне  $-700 \text{ В} < U < 700 \text{ В}$ ). Это позволило измерить фазовую диаграмму экситоны—двумерный конденсат в условиях максимального подавления излучения  $S_3$ -линии внешним полем.

Все эксперименты проводились в диапазоне  $2 \text{ К} < T < 4.2 \text{ К}$  на структурах, находящихся в гелиевой ванне. Температура менялась варьированием давления паров над жидким гелием и поддерживалась постоянной с точностью до  $0.03 \text{ К}$  при помощи маностата. Границы температурного интервала определялись потерей точности измерений при низких температурах из-за доминирования в спектре излучения объемной ЭДЖ, а при высоких — из-за плохо контролируемой температуры образца, находящегося в парах гелия при оптическом возбуждении.

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры излучения межфазной границы Ge — оксид германия при  $T = 4.2 \text{ К}$  без внешнего электрического поля на структуре и в поле, приводящем к практическому полному гашению  $S_3$ -линии. Выделение в спектре излучения  $S_2$ -линии в чистом виде дает возможность найти основные энергетические характеристики  $2D e-h$  конденсата из анализа формы линии и ее положения в спектре. С этой целью был проведен расчет формы линии излучения, которая определяется сверткой плотности состояний электронов и дырок, участвующих в излучательной рекомбинации [2, 7, 8], при этом спектральная ширина линии равна сумме энергий Ферми электронов  $E_F^e$  и дырок  $E_F^h$  в квантовых ямах. Для  $2D e-h$  конденсата на поверхности Ge первая квантовая яма (формируемая полем поверхностного заряда) является дырочной, и концентрация дырок в ней  $N_p \gg N_e$  — концентрации электронов во второй яме [1, 2]. По этой причине  $E_F^h > E_F^e$ , и из анализа формы линии может быть определена только величина  $E_F^h$ . Из-за спин-орбитального взаимодействия закон дисперсии для дырок резко отличается от квадратичного и имеет сложную форму, конкретный вид которой зависит от параметров валентной зоны и концентрации дырок в яме [9]. К сожалению, в настоящее время отсутствуют расчеты  $E(k)$  для поверхностных дырочных квантовых ям для Ge, поэтому в расчетах было использовано приближение параболического закона дисперсии с усредненным значением массы плотности состояний  $m_p = 0.4 m_0$  [2]. Учитывалось также размытие спектра излучения из-за электрон-электронного рассеяния [7] и флуктуаций примесного потенциала. Для первого механизма использовалось выражение  $\Gamma_{ee} = \Gamma_0 (1 - E/E_F)^2$  [7, 8], для второго — величина уширения  $\Gamma_{im}$  считалась не зависящей от энергии. Величины  $\Gamma_0$ ,  $\Gamma_{im}$ ,  $E_F^h$  и значение энергии основного состояния системы  $E_0$ , определяющего положение длинноволнового края линии излучения, находились из наилучшего согласия расчетного и экспериментального спектров излучения. Результаты расчета показаны на рис. 2 в сравнении с измеренным спектром  $S_2$ -линии. Найденные таким образом параметры оказались равными:  $E_0 = 0.699 \text{ эВ}$ ,  $E_F^h = 7.5 \text{ мэВ}$ ,  $\Gamma_0 = 4.5 \text{ мэВ}$ ,  $\Gamma_{im} = 2.0 \text{ мэВ}$ . Энергия связи электронно-дырочной пары в  $2D e-h$  конденсате, как ясно из рис. 2, равна  $\varphi = h\nu_{ex} - h\nu_F = 6.5 \text{ мэВ}$ . Концентрация дырок в квантовой яме может быть определена из значения  $E_F^h$  и независимо с помощью величины  $E_0$  и выполненного в работе [1] расчета  $E_0(n_p)$  для дырочной квантовой ямы в Ge. Оба этих способа дают близкие величины  $n_p = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что подтверждает внутреннюю самосогласованность рассматриваемой модели  $2D e-h$  конденсата. Концентрация

Рис. 2. Спектры линии рекомбинационного излучения  $2D e-h$  конденсата ( $S_2$ ).

Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет. Стрелками показаны энергетические положения основного состояния  $E_0$ , энергии Ферми  $E_F^{TD}$ , а также свободного экситона  $FE^{LA}$ .

электронов во второй квантовой яме (и, следовательно,  $e-h$  пар) не может быть определена спектроскопическими методами из-за их малой плотности. Теоретические оценки  $n_e$ , выполненные в [1, 2], дают величину  $\approx (10^9 - 10^{10}) \text{ см}^{-2}$ .

Рис. 3 демонстрирует зависимости интенсивности экситонного излучения от уровня возбуждения и результаты их обработки на ЭВМ с целью обнаружения порогов появления конденсированной фазы.

Результаты пороговых измерений  $N_{th}(T)$  для  $S_2$ -линии представлены на рис. 4 в сравнении с аналогичными данными для линии излучения объемной ЭДЖ. Так же как это наблюдалось ранее для линии поверхности ЭДЖ ( $S_3$ ) [4], линия  $2D e-h$  конденсата демонстрирует пороговое поведение при двух близких, но разных уровнях возбуждения, что отражается в существовании двух ветвей фазовой границы. Важной особенностью поведения фазовой границы экситоны — двумерный конденсат является очень слабая температурная зависимость и ее резкое отклонение от хода термодинамической границы, определяемой плотностью насыщенного пара экситонов для  $2D e-h$  конденсата. Такое поведение фазовой границы является типичным для так называемого кинетического фазового перехода [10–12], наблюдаемого в сильно неравновесных системах, когда положение фазовой границы целиком определяется кинетическими характеристиками системы. Отсутствие теории  $2D e-h$  конденсата не позволяет выполнить строгий расчет газовой ветви фазовой диаграммы. Грубую (нижнюю) оценку величины пороговой концентрации экситонов можно получить из следующих соображений. Для того чтобы на поверхности полупроводника начала развиваться рекомбинационная неустойчивость, приводящая к образованию  $2D e-h$  конденсата, необходимо, чтобы вторая потенциальная яма (электронная) была квантовой [1, 2]. В рамках приближенной модели двух независимых ям [2] и вариационного расчета, основанного на волновых функциях Фэнга–Говарда [9], энергия связи электрона во второй квантовой яме равна [2]

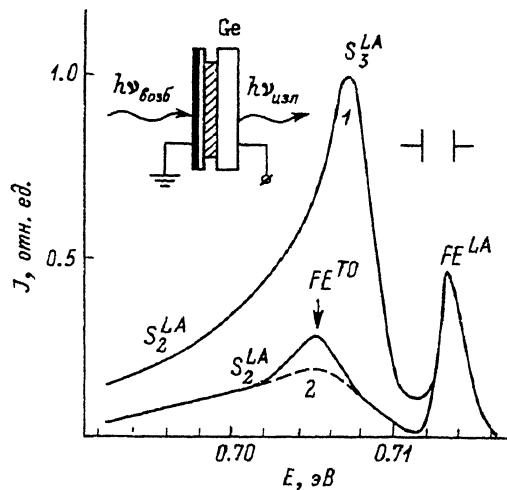


Рис. 3. Зависимость интенсивности экситонного излучения от уровня возбуждения ( $J$ ) и ее производная (2) при  $T = 2.95 \text{ K}$ .

Стрелками показаны положения  $2D e-h$  конденсата ( $S_2^{(1,2)}$ ), поверхностной электронно-дырочной жидкости ( $S_3^{(1,2)}$ ) и объемного конденсата ( $L$ ).

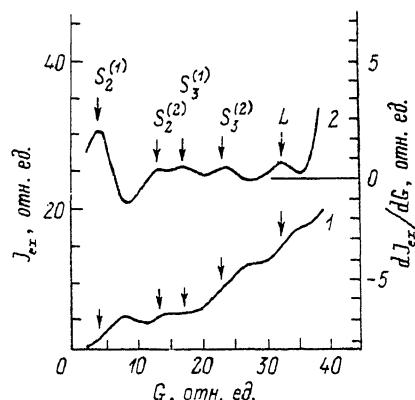
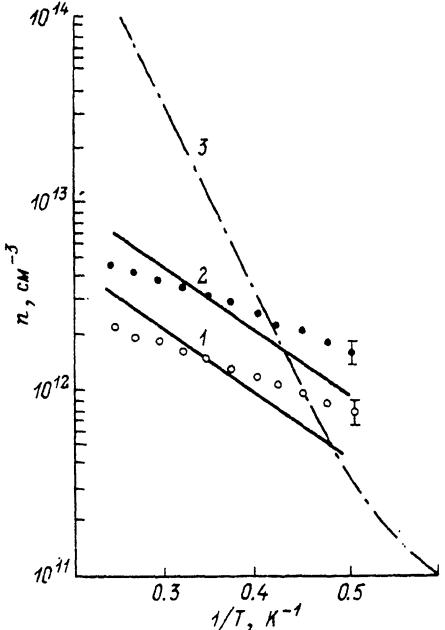


Рис. 4. Фазовая диаграмма экситоны —  $2D e-h$  конденсат на поверхности германия.

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет для  $S\tau_s = 1 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $2.5 \cdot 10^{-4}$  см (2). Плотность насыщенного пара для  $T = 4.2$  и  $2.5$  К равна соответственно  $n_s = 1.65 \cdot 10^{13}$  и  $5.38 \cdot 10^{12}$  см $^{-3}$ . Штриховка линия — фазовая диаграмма объемной ЭДЖ.



$$E_0 \approx -0.1 \frac{\hbar^2 b_e^2}{m_z^e} - \frac{e^2 b_e}{8\epsilon}. \quad (1)$$

Здесь первый член описывает энергию Хартри, а второй — энергию взаимодействия электронов с их изображением в первом слое;  $b_e = [(33\pi e^2 m_z^2 N_e)/$

$(2\epsilon\hbar)]^{1/3}$  — вариационный параметр функции Фэнга—Говарда;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная. Минимальная концентрация электронов, при которой потенциальная яма для них еще остается квантовой, может быть определена из уравнения

$$0.1 \frac{\hbar^2 b_e^2}{m_z^e} + \frac{e^2 b_e}{8\epsilon} \approx kT. \quad (2)$$

Концентрация экситонов в объеме связана с поверхностной плотностью электронно-дырочных пар  $N_e$  соотношением

$$N_{ex} = \frac{N_e}{S\tau_s}, \quad (3)$$

где  $S$  — скорость поверхностной рекомбинации для экситонов,  $\tau_s$  — время жизни электронно-дырочных пар на поверхности. Результаты расчета по (1)–(3) показаны сплошными линиями на рис. 4. Величина  $S\tau_s$ , использовалась в качестве подгоночного параметра. Расчетные кривые удовлетворительно передают экспериментально наблюдаемую зависимость  $N_{ex}(T)$ . При этом две ветви фазовой границы соответствуют существованию областей поверхности с разными рекомбинационными свойствами. Полагая, что  $\tau_s$  для  $2D e-h$  конденсата близки по величине к  $\tau_s$  для поверхностной ЭДЖ и составляют величину  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  см/с [4], получим разумный диапазон изменения  $S = 10^2$ – $10^3$  см/с.

Таким образом, в настоящей работе впервые измерена газовая ветвь фазовой диаграммы экситоны— $2D e-h$  конденсат и показано, что фазовый переход имеет характер кинетического фазового перехода. Тем самым подтверждена конденсатная природа  $S_2$ -линии излучения в спектре межфазной границы Ge—оксид Ge.

#### Список литературы

- [1] Асинин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 9. С. 436–439.
- [2] Асинин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1713–1722.

- [3] Романов О. В., Коноров П. П., Карева Т. Г. Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1867. С. 114—119.
- [4] Аснин В. М., Крюков А. М., Марков И. И., Степанов В. И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 874—879.
- [5] Райс Т., Хенсель Дж., Филлипс Т., Томас Г. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. М.: Мир, 1980. С. 399.
- [6] Аснин В. М., Крюков А. М., Марков И. И., Степанов В. И. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 17. С. 34—37.
- [7] Martin R. W., Stormer H. L. // Sol. St. Commun. 1977. V. 22. P. 523—526.
- [8] Алтухов П. Д., Рогачев А. А. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 14. С. 858—862.
- [9] Ando T., Fowler A., Stern F. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. N 2. P. 427—642.
- [10] Asnin V. M., Bel'kov V. V., Rogachev A. A., Stepanov V. I., Fishman I. M. // Sol. St. Commun. 1983. V. 48. N 7. P. 611—615.
- [11] Аснин В. М., Рогачев А. А., Саблина Н. И., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1675—1684.
- [12] Фишман И. М. // УФН. 1988. Т. 155. № 2. С. 329—355.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе  
Санкт-Петербург  
РАН

Поступило в Редакцию  
8 августа 1991 г.