

# Донорно-акцепторная рекомбинация в GaAs/AlAs-сверхрешетках II типа

© К.С. Журавлев, С.С. Чипкин\*, А.М. Гилинский, Т.С. Шамирзаев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, М.А. Пулято

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\* Сибирская государственная геодезическая академия, 630108 Новосибирск, Россия

(Поступила в Редакцию 12 января 1998 г.  
В окончательной редакции 11 марта 1998 г.)

Исследована стационарная и нестационарная фотолюминесценция намеренно нелегированных и однородно легированных кремнием (GaAs)<sub>7</sub>(AlAs)<sub>9</sub>-сверхрешеток типа II, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии одновременно на подложках GaAs ориентации (311)A и (100). Установлено, что при повышенных температурах ( $160 > T > 30$  K) в спектрах сверхрешеток доминирует линия, обусловленная донорно-акцепторной рекомбинацией между донорами, расположенными в слоях AlAs, и акцепторами, расположенными в слоях GaAs. Определена суммарная энергия связи носителей заряда на донорах и акцепторах в паре.

В настоящее время большой интерес для исследований представляют структуры пониженной размерности, которые используются для создания приборов с новыми электронными свойствами [1–3]. Одним из наиболее активно исследуемых квантово-размерных объектов являются GaAs/AlAs-сверхрешетки, интерес к которым обусловлен возможностью изменять их оптические и транспортные свойства, варьируя толщины слоев [2–4]. Наиболее значительные изменения свойств GaAs/AlAs-сверхрешеток происходят при толщинах слоев GaAs меньше 35 Å при переходе от сверхрешеток типа I к сверхрешеткам типа II [1,5]. В сверхрешетках типа II носители заряда локализованы в различных слоях (дырки — в слоях GaAs, а электроны — в слоях AlAs), и рекомбинация неравновесных носителей заряда осуществляется за счет непрямых в реальном пространстве оптических переходов. Наиболее подробно в GaAs/AlAs-сверхрешетках типа II исследована собственная люминесценция [6–9], но не изучена излучательная рекомбинация через уровни примесей и дефектов.

В данной работе исследована стационарная и нестационарная фотолюминесценция (ФЛ) GaAs/AlAs-сверхрешеток типа II при различных температурах и интенсивностях возбуждения. Показано, что при повышенных температурах ( $T > 30$  K) в спектрах фотолюминесценции сверхрешеток доминирует линия, обусловленная рекомбинацией в донорно-акцепторных парах между донорами, расположенными в слоях AlAs, и акцепторами, расположенными в слоях GaAs.

## 1. Образцы и методика эксперимента

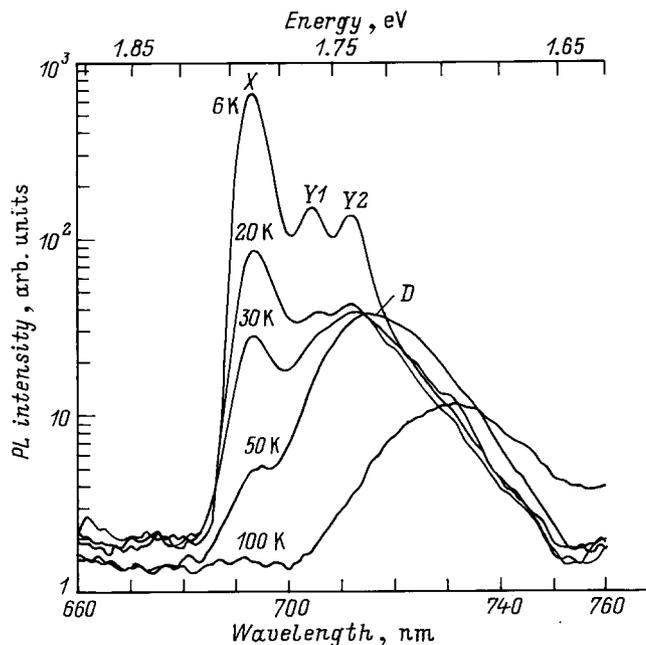
В работе исследовалась ФЛ намеренно нелегированных и однородно легированных кремнием GaAs/AlAs-сверхрешеток типа II, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) одновременно на подложках GaAs ориентации (311)A и (100) при

температуре 600°C с GaAs-буфером толщиной 0.5 μm. Сверхрешетки содержали 100 чередующихся слоев GaAs и AlAs с толщинами 7 монослоев и 9 монослоев соответственно. Концентрация кремния в легированных сверхрешетках составляла  $3 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>.

Стационарная ФЛ возбуждалась излучением Ar<sup>+</sup>-лазера с длиной волны 488 nm. Максимальная плотность мощности возбуждения составляла 320 W/cm<sup>2</sup>. При измерении спектров нестационарной ФЛ возбуждение осуществлялось импульсным ИАГ–Nd-лазером на длине волны 532 nm, длительность импульса равнялась 0.15 μs, пиковая мощность составляла 300 kW/cm<sup>2</sup>. Спектры ФЛ измерялись на установке, собранной на основе двойного монохроматора СДЛ-1 (фокусное расстояние 600 mm, спектральное разрешение не хуже 0.2 meV). ФЛ регистрировалась ФЭУ с фотокатодом S-1, работающим в режиме счета фотонов. Для поддержания необходимой температуры образца использовалась криостатная система УТРЕКС-Р. Точность задания температуры в рабочей камере криостата составляла 0.3 K, а точность поддержания температуры была не хуже 0.1 K.

## 2. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены спектры стационарной ФЛ намеренно нелегированной (GaAs)<sub>7</sub>(AlAs)<sub>9</sub>-сверхрешетки, выращенной на подложке ориентации (311)A, измеренные при различных температурах. Из этого рисунка видно, что при температуре 6 K в спектре ФЛ доминирует линия X, связанная с рекомбинацией экситонов, включающих электрон в X-точке зоны проводимости AlAs и дырку в Γ-максимуме валентной зоны GaAs, и наблюдается два ее фоновых повторения: Y1 и Y2. Линия Y1 отстоит от линии X на 27 meV, что соответствует энергии LA-фононов в GaAs и AlAs, а линия Y2 отстоит от линии X на 49 meV, что соответствует энергии LO-фононов в AlAs [6]. Спектры ФЛ (GaAs)<sub>7</sub>(AlAs)<sub>9</sub>-сверхрешеток,

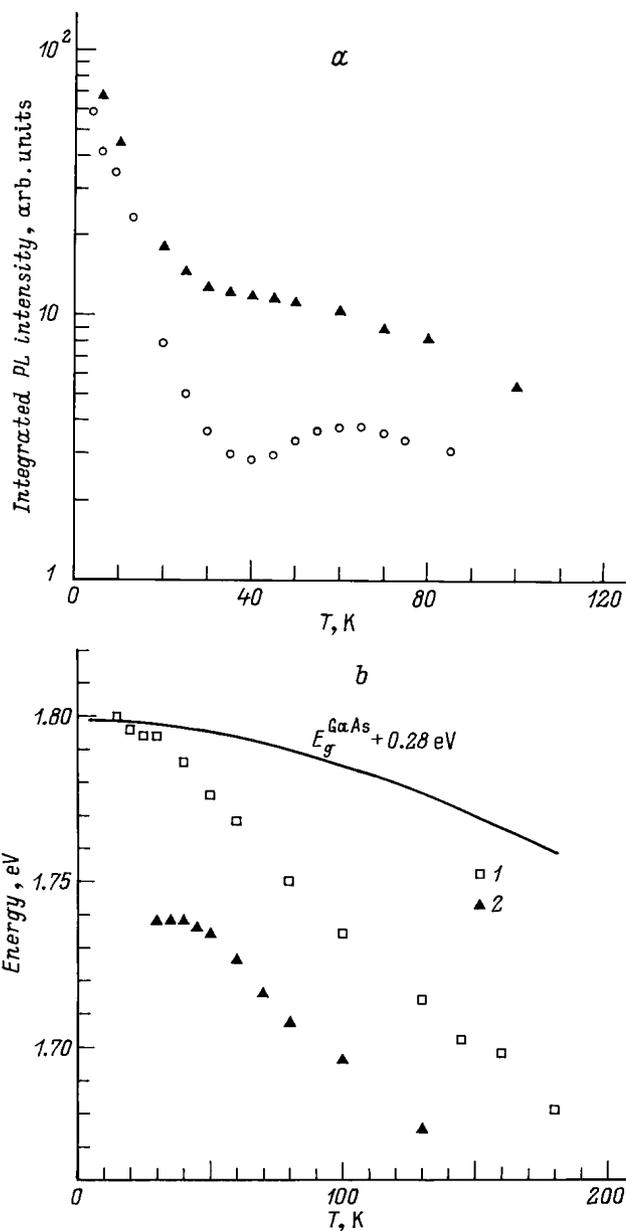


**Рис. 1.** Спектры ФЛ нелегированной  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешетки типа II, выращенной на GaAs-подложке ориентации  $(311)A$ , измеренные при разных температурах.

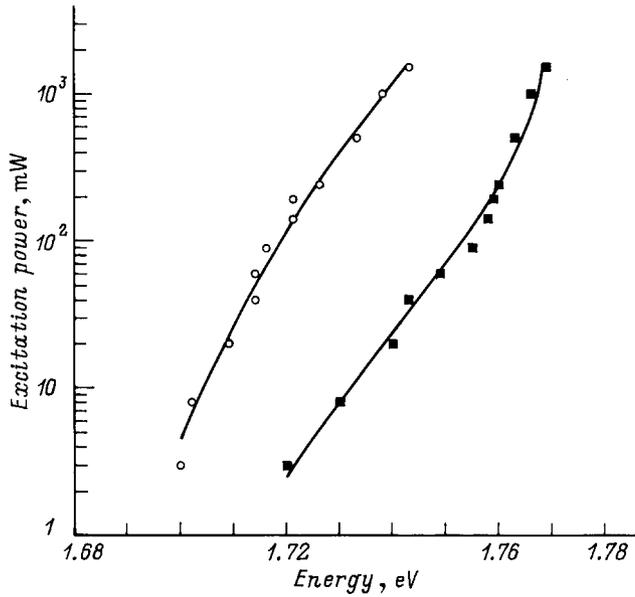
выращенных на подложках GaAs ориентации  $(100)$ , не отличаются от спектров сверхрешеток, выращенных на подложках GaAs ориентации  $(311)A$ , но сдвинуты как целое в область высоких энергий, что обусловлено большей эффективной толщиной слоев в сверхрешетках, полученных на подложках ориентации  $(311)A$ . При повышении температуры измерений интенсивность линии X и ее фонных повторений уменьшается, и при  $T \sim 30$  K на месте фонных повторений появляется линия D, которая в интервале температур  $30 < T < 160$  K доминирует в спектрах ФЛ. О наблюдении аналогичной линии ФЛ в GaAs/AlAs-сверхрешетках ранее сообщалось в работе [6]. При более высоких температурах в спектрах появляется и доминирует высокоэнергетичная линия  $1ehh$ , обусловленная рекомбинацией между уровнями размерного квантования в слоях GaAs. Температура, при которой появляется  $1ehh$ -линия, зависит от величины зазора между уровнями электронов в AlAs и GaAs, задаваемого толщинами слоев сверхрешетки [5]. Аналогичным образом изменяются с температурой спектры ФЛ нелегированных сверхрешеток, выращенных на подложках ориентации  $(100)$ . Однородное легирование сверхрешеток кремнием не изменяет вида спектров ФЛ.

На рис. 2, a приведены характерные зависимости интегральной интенсивности ФЛ намеренно нелегированных  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешеток, выращенных на подложках ориентации  $(100)$ , от температуры. Из этого рисунка видно, что при увеличении температуры от 6 до 30 K интенсивность ФЛ экспоненциально уменьшается, что обусловлено делокализацией экситонов, связан-

ных на шероховатостях гетерограниц, и миграцией их к центрам безызлучательной рекомбинации [10]. Энергия локализации экситонов, определенная аппроксимацией экспериментальной зависимости формулой вида  $I = I_0/[1 + A \exp(-E_a/kT)]$  [10], варьируется от образца к образцу в пределах 1.7–4.2 meV, влияния ориентации



**Рис. 2.** a) Зависимости интегральной интенсивности ФЛ двух намеренно нелегированных  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешеток типа II, выращенных на подложках ориентации  $(100)$ , от температуры. b) Зависимость энергетического положения линии D в спектрах ФЛ намеренно нелегированных  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешеток типа II от температуры. Показаны зависимости для сверхрешеток, выращенных на подложках ориентации  $(100)$  (1) и  $(311)A$  (2). Сплошной линией показана зависимость от температуры ширины запрещенной зоны объемного GaAs.



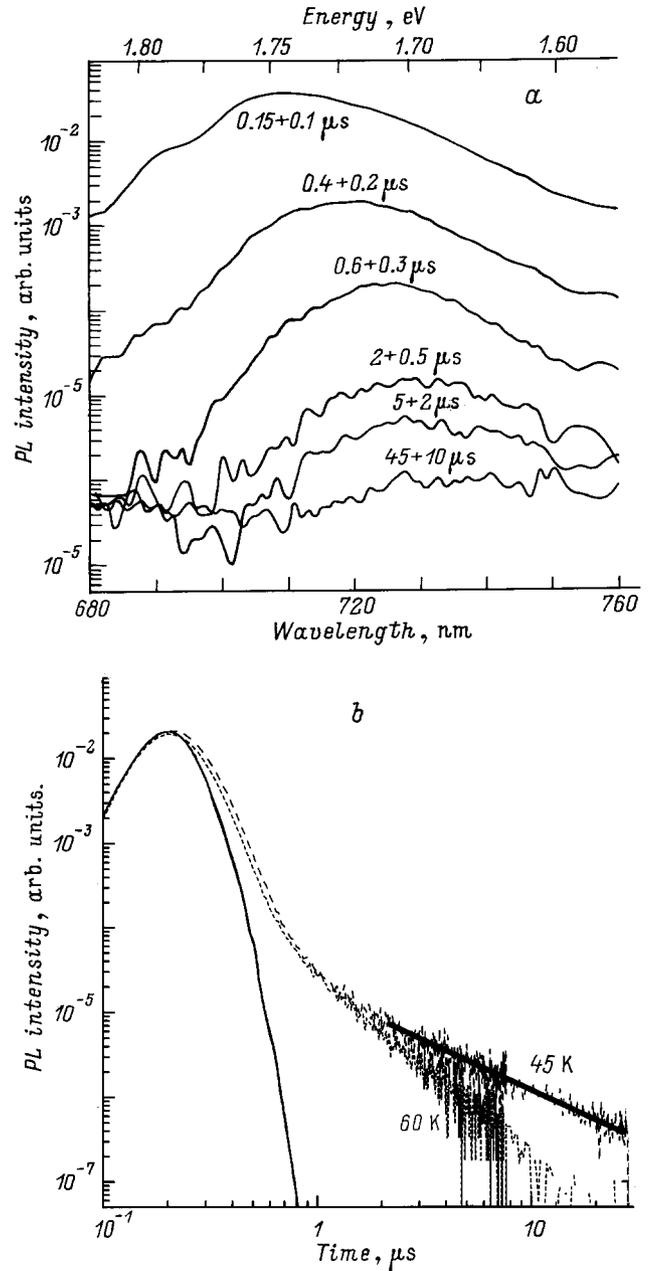
**Рис. 3.** Зависимости энергетического положения линии  $D$  в спектрах ФЛ нелегированных и легированных  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешеток типа II от мощности возбуждения, измеренные при  $T = 77$  К. Квадратами показана зависимость для нелегированной сверхрешетки, выращенной на подложке (100), кружками — зависимость для легированной сверхрешетки, выращенной на подложке (311)А. Сплошными линиями показаны аппроксимационные кривые.

подложки и легирования на эту величину не обнаружено. При увеличении температуры измерений от 30 до 60 К интенсивность ФЛ большинства образцов не изменяется, а в некоторых образцах даже несколько возрастает. Последнее может быть связано с термическим выбросом носителей заряда с уровней центров безызлучательной рекомбинации на уровни размерного квантования. При  $T > 60$  К интенсивность ФЛ вновь начинает экспоненциально уменьшаться.

На рис. 2,  $b$  представлены зависимости энергетического положения линии  $D$  в намеренно нелегированных сверхрешетках, выращенных на подложках ориентации (311)А и (100), от температуры. Для сравнения там же показана температурная зависимость ширины запрещенной зоны GaAs [10]. Из этого рисунка видно, что при повышении температуры линия  $D$  смещается в низкоэнергетичную область спектра, причем быстрее, чем уменьшается с температурой ширина запрещенной зоны GaAs.

На рис. 3 приведены зависимости энергетического положения линии  $D$  в намеренно нелегированных и легированных  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешетках, выращенных на подложках ориентации (311)А и (100), от интенсивности возбуждающего света, измеренные при  $T = 77$  К. Из этого рисунка видно, что при уменьшении интенсивности возбуждения линия  $D$  смещается в область низких энергий. Необходимо отметить, что ширина линии при этом возрастает.

На рис. 4,  $a$  представлены спектры нестационарной ФЛ нелегированной сверхрешетки, выращенной на подложке ориентации (311)А, измеренные при температуре 45 К. Из рисунка видно, что с увеличением времени задержки после импульса возбуждения линия  $D$  сдвигается



**Рис. 4.**  $a$ ) Спектры нестационарной ФЛ намеренно нелегированной  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешетки типа II, выращенной на GaAs-подложке ориентации (311)А при  $T = 45$  К.  $b$ ) Кривые затухания линии  $D$  в намеренно нелегированной  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешетке типа II, выращенной на GaAs-подложке ориентации (311)А, измеренные при температурах  $T = 45$  и 60 К. Толстой сплошной линией показана аппроксимационная кривая для экспериментальной кривой затухания, измеренной при температуре  $T = 45$  К. Тонкой сплошной линией показан лазерный импульс возбуждения.

в область низких энергий и уширяется. Интегральная интенсивность линии  $D$  после импульсного возбуждения, как видно из рис. 4,  $b$ , быстро падает в течение десятков наносекунд. Затем скорость спада интенсивности ФЛ уменьшается, и ФЛ затухает по закону  $I = (1/t)^\gamma$ . При повышении температуры скорость спада интенсивности ФЛ увеличивается, а величина  $\gamma$  изменяется от 1.17 при  $T = 45$  К до 1.61 при  $T = 60$  К. Быстрый спад ФЛ, вероятно, связан с безызлучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда, локализованных на уровнях размерного квантования сверхрешеток, а медленное затухание ФЛ обусловлено рекомбинацией носителей, локализованных на центрах, ответственных за линию  $D$ .

### 3. Обсуждение результатов

Вышеприведенные результаты можно объяснить, если предположить, что линия  $D$  в спектрах ФЛ GaAs/AlAs-сверхрешеток типа II обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией с участием доноров, расположенных в слоях AlAs, и акцепторов, расположенных в слоях GaAs.

Донорно-акцепторная рекомбинация хорошо изучена в объемных полупроводниках и установлено, что рекомбинации в далеких донорно-акцепторных парах соответствует линия ФЛ, энергетическое положение и форма которой зависят от условий эксперимента. Эта линия сдвигается в область низких энергий при повышении температуры измерений, понижении интенсивности возбуждающего света и с увеличением времени задержки после импульса возбуждения [11–14]. Величина смещения линии зависит от энергии связи носителей заряда на примесях и увеличивается с увеличением энергии связи [11,13]. Кроме того, установлено, что для донорно-акцепторной рекомбинации характерна кинетика, описываемая законом вида  $I \sim 1/t$ , и кинетика ускоряется при повышении температуры измерений [15]. Такое поведение линии донорно-акцепторной рекомбинации объясняется зависимостью энергии излучаемых фотонов ( $\hbar\omega$ ) [11,13] и вероятности рекомбинации носителей заряда, находящихся на примесях ( $W$ ) [12,15], от расстояния между донором и акцептором в паре ( $r$ )

$$\hbar\omega(r) = E_g - E_d - E_a + e^2/(\epsilon r), \quad (1)$$

$$W(r) = W_0 \exp(-2r/R_B). \quad (2)$$

Здесь  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $E_d$ ,  $E_a$  — энергии связи носителей заряда на донорах и акцепторах соответственно,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $R_B$  — боровский радиус носителя заряда на примеси с меньшей энергией связи,  $W_0$  — константа, показывающая вероятность рекомбинации при  $r \rightarrow 0$  и характерная для доноров и акцепторов определенного типа в данном полупроводнике.

Наблюдаемая в спектрах GaAs/AlAs-сверхрешеток типа II линия  $D$  имеет все признаки донорно-акцепторной

рекомбинации; в то же время объяснить всю совокупность имеющихся экспериментальных результатов в рамках других моделей рекомбинации (рекомбинация примесь–зона или внутрицентровая рекомбинация), на наш взгляд, нельзя.

Достаточно большое смещение линии при изменении условий эксперимента по сравнению со смещением линии донорно-акцепторной рекомбинации в слоях GaAs [14], очевидно, связано с большой энергией связи носителей на примесях в слоях сверхрешетки и, прежде всего, на донорах в слоях AlAs. Дополнительно в сверхрешетках величина смещения линии увеличивается по сравнению с объемным материалом из-за того, что примеси, составляющие ближайшие пары в сверхрешетках, расположены около гетерограниц и имеют меньшую энергию связи носителей заряда, чем более удаленные друг от друга примеси, расположенные вблизи центров слоев.

Для определения энергии связи носителей заряда на примесях, составляющих донорно-акцепторные пары, была проведена аппроксимация экспериментальной зависимости энергетического положения линии  $D$  при  $T = 77$  К от интенсивности возбуждения расчетной зависимостью, полученной в работе [16],

$$J = K \left\{ [\hbar\omega_m - E_g + (E_d + E_a)]^3 / [2(E_g - (E_d + E_a) - \hbar\omega_m) + e^2/(\epsilon R_B)] \right\} \times \exp \left\{ -2e^2/(\epsilon R_B) / [\hbar\omega_m - E_g + (E_d + E_a)] \right\}, \quad (3)$$

где  $\hbar\omega_m$  — положение максимума линии донорно-акцепторной рекомбинации,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды, которая была выбрана равной 11.3,  $K$  — коэффициент пропорциональности. В качестве значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  было взято расстояние между первым уровнем размерного квантования электронов в слое AlAs и первым уровнем тяжелых дырок в слое GaAs, которое равно сумме энергии кванта света, излучаемого при аннигиляции экситона при  $T = 6$  К, и энергии связи экситона, которая бралась равной 13 meV [17]; учитывались также уменьшения ширины запрещенных зон GaAs и AlAs с температурой, которые примерно равны и составляли 9 meV при  $T = 77$  К [18].

Значения суммарной энергии связи носителей на примесях, составляющих пару для намеренно легированных и однородно легированных кремнием (GaAs)<sub>7</sub>(AlAs)<sub>9</sub>-сверхрешеток, синтезированных на подложках GaAs ориентации (100) и (311)A, приведены в таблице. Необходимо отметить, что значения боровского радиуса, приведенные в таблице, являются не более чем параметром, необходимым для аппроксимации, так как рассматривать боровский радиус носителей заряда на примесях в сверхрешетках можно лишь с определенной долей условности.

Значения суммарной энергии связи носителей на примесях, составляющих пару, значения боровского радиуса носителя заряда на примеси с меньшей энергией связи и коэффициенты пропорциональности для намеренно нелегированных и однородно легированных кремнием  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешеток, синтезированных на подложках GaAs ориентации (100) и (311)A

Образец	Ориентация подложки GaAs	$E_d + E_a$ , meV	$R_B$ , Å	$K$
Нелегированный	(100)	$198 \pm 10$	$5.2 \pm 0.3$	$(2.8 \pm 0.4) \cdot 10^4$
Нелегированный	(311)A	$196 \pm 10$	$4.9 \pm 0.3$	$(2.6 \pm 0.3) \cdot 10^4$
Легированный	(311)A	$174 \pm 10$	$4.6 \pm 0.5$	$(4.8 \pm 2.0) \cdot 10^6$

Из приведенных в таблице данных можно определить энергию залегания уровней доноров в слоях AlAs, выращенных на подложках (100) GaAs. Значения энергии связи дырок на мелких акцепторах в одиночных GaAs/AlAs-квантовых ямах различной толщины, выращенных на подложках (100) GaAs, определены экспериментально и теоретически [19] и в квантовой яме толщиной  $d = 21$  Å равны 57 и 42 meV для акцепторов, расположенных в центре ямы и вблизи гетерограниц [19] соответственно. Уменьшение толщины барьеров между квантовыми ямами до  $\approx 30$  Å [20] (в исследованных сверхрешетках толщина барьеров при росте задавалась равной 27 Å) слабо сказывается на величине энергии связи дырок на акцепторах. Необходимо отметить, что при толщине квантовой ямы  $\approx 20$  Å энергия связи дырок на акцепторах сильно зависит от ее толщины: так, изменение толщины квантовой ямы на один монослой ( $\approx 3$  Å) приводит к изменению энергии связи на  $\pm 7$  meV [19]. Если предположить, что основной вклад в спектр донорно-акцепторной рекомбинации сверхрешеток вносят переходы с участием акцепторов, расположенных в центре квантовых ям, то энергия связи электронов на донорах в намеренно нелегированных сверхрешетках равна  $140 \pm 10$  meV, а в легированных кремнием составляет  $115 \pm 10$  meV.

В легированных кремнием сверхрешетках донором в слоях AlAs является атом кремния на месте алюминия, и, следовательно, полученное значение соответствует энергии связи электронов на кремнии в слое AlAs. В намеренно нелегированных сверхрешетках донорами в слоях AlAs могут быть атомы серы, селена, теллура и кремния [21]; очевидно, что определенные значения энергии связи электронов на донорах относятся к одному из элементов VI группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева. В литературе имеется достаточно скудная информация о значениях энергий связи электронов на донорах в слоях AlAs. Известно, что эта энергия более чем в 2 раза превышает энергию связи электронов, рассчитанную в приближении эффективной массы, и составляет для кремния  $E_d(\text{Si}) = 83$  meV [21]. Известно также, что энергия связи электронов на донорах S, Se, Te в слоях твердых растворов  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$  примерно на 20 meV больше энергии связи электронов на кремнии и составляют  $E_d(\text{S}) = 94$  meV,  $E_d(\text{Se}) = 95$  meV,  $E_d(\text{Te}) = 91.5$  meV [21]; энергия связи электронов на

сере определена также в слоях  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  и составляет  $E_d(\text{S}) = 95 \pm 9$  meV [21]. Видно, что полученные нами значения энергий связи электронов на донорах в слоях AlAs превышают известные литературные данные, что, возможно, связано с влиянием квантующего потенциала сверхрешетки на энергию локализованных на донорах носителей заряда.

Таким образом, в работе проведено исследование ФЛ  $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_9$ -сверхрешеток типа II, выращенных методом МЛЭ. Установлено, что при повышенных температурах ( $160 > T > 30$  K) в спектрах сверхрешеток доминирует линия, обусловленная переходами между донорами, расположенными в слоях AlAs, и акцепторами, расположенными в слоях GaAs. Определена суммарная энергия связи носителей заряда на донорах и акцепторах в паре. Влияния ориентации подложки на энергию связи носителей заряда на донорах и акцепторах в паре с учетом точности эксперимента не обнаружено.

Авторы благодарны Д.А. Петракову за помощь в обработке экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04755).

## Список литературы

- [1] М. Херман. Полупроводниковые сверхрешетки. Мир, М. (1989). 240 с.
- [2] K. Ploog, G.H. Dohler. Adv. Phys. **32**, 285 (1983).
- [3] А.П. Силин. УФН **147**, 3, 485 (1985).
- [4] B.A. Joyce, J.N. Neave, J. Zhang. Semicond. Sci. Technol. **5**, 1147 (1990).
- [5] D. Scalbert, J. Cernogora, C. Benoit a la Guillaume, M. Maaref, F.F. Charfi, R. Planel. Solid State Commun. **70**, 10, 945 (1989).
- [6] I.L. Spain, M.S. Scolnick, G.W. Smith, M.K. Saker, C.R. Whitehouse. Phys. Rev. **B43**, 17, 14 091 (1991).
- [7] R. Cingolani, L. Baldassare, M. Ferrara, M. Lugara, K. Ploog. Phys. Rev. **B40**, 9, 6101 (1989).
- [8] R. Cingolani, M. Holtz, R. Muralidharan, K. Ploog, K. Reimann, K. Syassen. Surf. Sci. **228**, 217 (1990).
- [9] E. Finkman, M.D. Sturge, M.C. Tamargo. Appl. Phys. Lett. **49**, 1299 (1986).
- [10] A. Chiari, M. Colocci, F. Fermi, Li Yuzhang, R. Querzoli, A. Vinattieri, Weihua Zhuang. Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 421 (1988).

- [11] Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, В.Н. Купенко. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. Техника, Киев (1986).
- [12] А. Берг, П. Дин. Светодиоды. Мир, М. (1979). 690 с.
- [13] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках. Мир, М. (1973). 458 с.
- [14] P.J. Dean. Progress in Solid State Chemistry. Pergamon Press, N.Y. (1973). V. 8.
- [15] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. Phys. Rev. **140**, 1A, A202 (1966).
- [16] E. Zacks, A. Halperin. Phys. Rev. **B6**, 8, 3072 (1972).
- [17] K.J. Moore, G. Duggan, P. Dawson, C.T. Foxon. Superlat. Microstr. **5**, 4, 481 (1989).
- [18] Masaaki Nakayama, Isao Tanaka, Ikuo Kimura, Hitoshi Nishimura. Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1, 41 (1990).
- [19] W.T. Masselink, Y.-C. Chang, H. Morkos, D.C. Reynolds, C.W. Litton, K.K. Bajaj, P.W. Yu. Sol. Stat. Electron. **29**, 2, 205 (1986).
- [20] G.T. Einevoll, Yia-Chung Chang. Phys. Rev. **B41**, 3, 1447 (1990).
- [21] Lorenzo Pavesi, Mario Guzzi. J. Appl. Phys. **75**, 10, 4779 (1994).