

Сверхбыстрая динамика электронно-дырочной плазмы в полупроводниковых нитевидных нанокристаллах *

© В.Н. Трухин¹, А.Д. Буравлев³, И.А. Мустафин^{1,2}, Г.Э. Цырлин³, J.P. Kakko⁴, H. Lipsanen⁴

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ СПбАУ НОЦНТ Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Department of Electronics and Nanoengineering, Aalto University, FIN-02150 Espoo, Finland

E-mail: valera.truchin@mail.ioffe.ru

(Получена 27 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования влияния электронно-дырочной плазмы на генерацию ТГц-излучения в полупроводниковых нитевидных нанокристаллах на основе GaAs, выращенных методами MOVPE. Было показано, что временная динамика фотовозбужденных носителей заряда в полупроводниковых нитевидных нанокристаллах определяется транспортом носителей заряда, как электронов, так и дырок, временем захвата электронов и дырок на поверхностные уровни.

DOI: 10.21883/FTP.2018.01.45313.40

1. Введение

Полупроводниковые наноструктуры в виде свободно стоящих полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) являются одними из наиболее перспективных нанобъектов для применения в нанoeлектронике, нанофотонике и нанобиоэлектронике. ННК используются для создания сверхчувствительных фотодиодов [1], транзисторов сверхвысокой плотности [2], эмиттеров излучения видимого диапазона волн [3] и ТГц-диапазона [4]. Поэтому характеристика динамики носителей заряда в полупроводниковых ННК имеет решающее значение для использования этих материалов в перечисленных выше областях науки и техники. Возбуждение в локальном электрическом поле полупроводниковых ННК неравновесной электронно-дырочной плазмы приводит к разделению носителей заряда и соответственно к изменению процесса генерации терагерцового излучения. Временные параметры этого изменения будут обусловлены релаксационными и рекомбинационными процессами носителей заряда и их транспортом.

2. Образцы и методика эксперимента

GaAs нанокристаллы выращивались на подложках GaAs *n*-типа с кристаллографической ориентацией (111)В методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOVPE). Выбранная ориентация подложки позволяет выращивать ННК перпендикулярно к поверхности. Рост осуществлялся без предварительного нанесения слоя катализатора, но с помощью предварительной обработки подложек. Для этого первоначально на поверхность подложки осуществлялось

осаждение слоя SiO₂ толщиной 40 нм методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Далее с помощью электронно-лучевой литографии сверхвысокого разрешения осуществлялось вскрытие окон в окисном слое диаметром $d = 65$ или 100 нм со скважностью 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800 и 2100 нм. Вскрытые отверстия располагались в вершинах равностороннего треугольника. Непосредственный рост ННК осуществлялся в атмосферном реакторе горизонтального типа. Высота и диаметр выращенных нанокристаллов зависели от диаметра отверстий в окисном слое и их плотности. В частности, фактический диаметр нанопроводов с диаметром отверстия 65 нм составил 120 нм, а для $d = 100$ нм — 150 нм. Размеры массива нанопроводов с заданной плотностью составляли 400×400 мкм.

Для фотовозбуждения наноструктур использовался титан-сапфировый лазер, генерирующий оптические импульсы (длина волны 795 нм) с длительностью ~ 15 фс. Регистрация волновой формы терагерцового импульса при дополнительном возбуждении ННК фемтосекундным импульсом осуществлялась с помощью метода время-разрешенной спектроскопии (optical-pump terahertz generation-probe time-domain spectroscopy). Данная методика заключается в исследовании влияния возбужденной в образце электронно-дырочной плазмы при освещении ННК фемтосекундным оптическим импульсом на процесс генерации терагерцового излучения. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Основной оптический импульс линейно поляризованного лазерного излучения делится на два с помощью светоделительной пластинки BS1. Первый световой импульс (накачка) используется для возбуждения исследуемого образца и генерации терагерцового излучения в нем, второй импульс (пробный) служит для регистрации

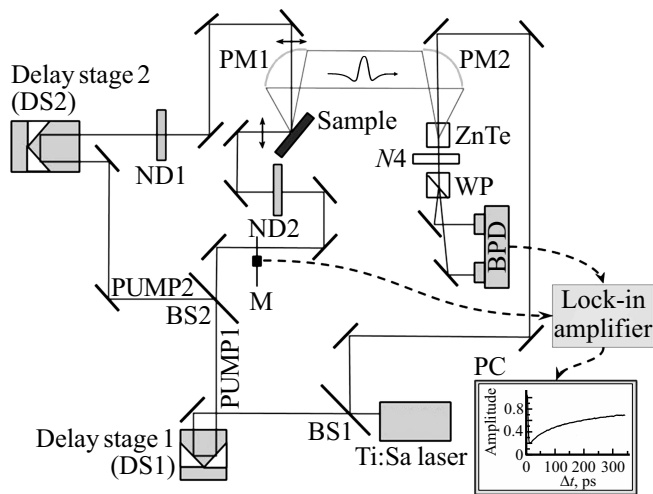


Рис. 1. Схема экспериментальной установки время-разрешенной спектроскопии. Регистрация ТГц-импульса осуществлялась с помощью техники электрооптического сэмплирования, в качестве кристалла использовался кристалл ZnTe (толщина 1 мм).

амплитуды и фазы терагерцового излучения. Оптический импульс накачки проходит через линию оптической задержки DS1, которая позволяет регистрировать волновую форму терагерцового импульса. Далее оптический импульс накачки делится на два с помощью светоделительной пластинки BS2. Соответственно один из них (PUMP1) используется для генерации терагерцового излучения, а другой световой импульс (PUMP2) служит для дополнительного возбуждения образца и создания электронно-дырочной плазмы. Для создания временной задержки между импульсами PUMP1 и PUMP2 используется линия оптической задержки DS2. В эксперименте используется наклонное падение света и зеркальная геометрия регистрации ТГц-излучения. Оптический импульс PUMP1, вызывающий ТГц-генерацию (которую необходимо регистрировать), падает на образец под углом 45° (положительность угла выбрана со стороны падения импульса PUMP1). Регистрация ТГц-излучения производится в направлении угла -45° . Естественно, чтобы ТГц-излучение, вызванное световым импульсом PUMP2, не регистрировалось приемной системой, оптический импульс PUMP2 необходимо направлять на образец под углом -45° , чтобы его ТГц-излучение не распространялось в направлении регистрации. Таким образом уменьшается влияние модуляции этого ТГц-импульса за счет изменения среды оптическим импульсом PUMP1. Для изменения интенсивности световых импульсов служат нейтральные фильтры ND1 и ND2. Средняя мощность оптических импульсов PUMP1 и PUMP2 составляла величину 0.1 и 0.25–6 мВт соответственно. Для регистрации терагерцового излучения, генерируемого за счет возбуждения образца световым импульсом (PUMP1), осуществляется его модуляция

и синхронный усилитель соответственно синхронизируется опорными импульсами на частоте модуляции. Модуляция осуществляется при помощи механического модулятора M. В итоге терагерцовое излучение, которое генерируется при возбуждении образца световым импульсом PUMP2, не должно регистрироваться приемной системой, если оно не промодулировано на частоте модулятора M. Генерируемое ТГц-излучение собирается параболическими зеркалами PM1 и PM2 и фокусируется на детектор когерентного ТГц-излучения, в качестве которого был использован электрооптический кристалл ZnTe. В установке реализована схема электрооптического стробирования для детектирования когерентного ТГц-излучения. В электрооптическом кристалле вследствие взаимодействия поля ТГц волны с пробным световым пучком происходит изменение состояния поляризации пробного пучка, которое детектируется с помощью оптической схемы, включающей четвертьволновую пластинку $\lambda/4$, призму Волластона WP и фотодиодного балансного детектора BPD.

Сигнал на выходе балансного детектора измеряется при помощи векторного синхронного усилителя Signal Recovery 7265 на частоте модуляции 1070 Гц. Синхронный усилитель 7265 связан с персональным компьютером (PC) по GPIB интерфейсу. Оптические линии задержки DS1 и DS2 управляются соответствующими контроллерами, связанными с компьютером.

Дальнейшая обработка сигнала с балансного фотоприемника и управление оптическими линиями задержки осуществляется в соответствии с разработанной программой для управления экспериментом на базе платформы LabView 7.1.

3. Результаты и обсуждение

Генерация ТГц-излучения в наших образцах может быть связана с движением носителей заряда в поверхностном и контактном полях, а также амбиполярной диффузией [4–6]. Следует подчеркнуть, что вклад амбиполярной диффузии будет незначителен, если длина волны возбуждающего света будет больше расстояния между нанопроводами. На рис. 2 представлена временная зависимость максимальной амплитуды ТГц-поля для наноструктуры ($d = 150$ нм, $a = 1200$ нм). На представленных зависимостях после возбуждения электронно-дырочной плазмы ТГц-поле генерируемого импульса падает, а затем медленно восстанавливается. На стадии восстановления эффективности ТГц-генерации прослеживается двухэкспоненциальное восстановление при высоком уровне возбуждения. На рис. 3 приведены подобные зависимости для наноструктуры, имеющей период между нанокристаллами 600 нм. Наблюдается похожая картина. На рис. 4 представлена зависимость максимальной амплитуды ТГц-поля для разных уровней возбуждения структуры с диаметром нанокристаллов 120 нм и периодом между ними 1200 нм. Видно,

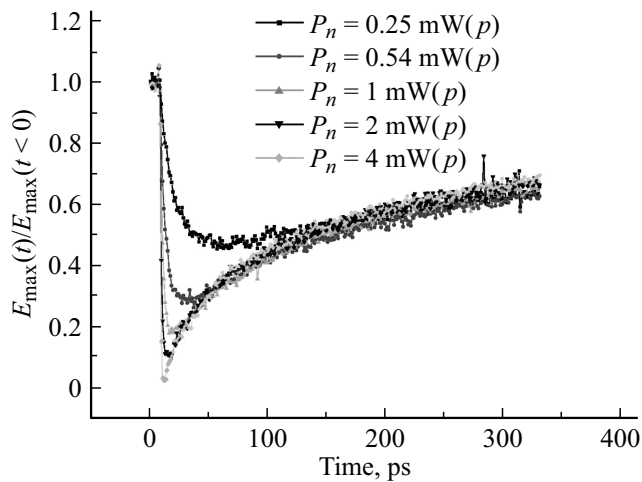


Рис. 2. Зависимость максимальной амплитуды ТГц-поля (нормированной на амплитуду ТГц-поля при $t < 0$) от времени задержки между фемтосекундными импульсами при уровнях возбуждения P_n для наноструктуры ($d = 150$ нм, $a = 1200$ нм).

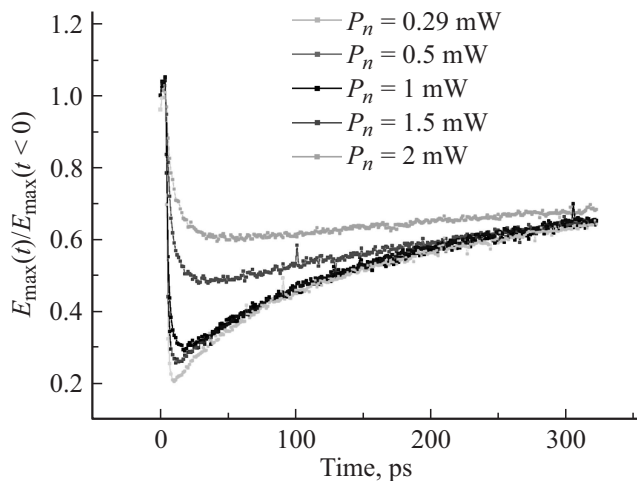


Рис. 3. Зависимость максимальной амплитуды ТГц-поля (нормированной на амплитуду ТГц-поля при $t < 0$) от времени задержки между фемтосекундными импульсами при уровнях возбуждения P_n для наноструктуры ($d = 150$ нм, $a = 600$ нм).

что двухэкспоненциальное восстановление при высоком уровне возбуждения фиксируется при значительно более высокой интенсивности возбуждения, чем для структур, имеющих диаметр нанокристаллов 150 нм.

Увеличенная часть кривых около момента совпадения импульса накачки и пробного импульса представлена на рис. 5 для наноструктуры с $a = 1200$ нм и на рис. 6 для наноструктуры с $a = 600$ нм. Начальный небольшой рост эффективности ТГц-генерации обусловлен влиянием модуляции ТГц-импульса, генерируемого импульсом накачки PUMP2. Также видно, что начальный спад ТГц-поля происходит по экспоненциальному закону с коэффициентом, определяемым уровнем возбуждения. Для наноструктуры, имеющей период между нанокристалла-

ми 600 нм, при равных интенсивностях возбуждения скорость уменьшения эффективности ТГц-генерации выше.

Падение эффективности генерации ТГц-излучения в полупроводниковых ННК на основе GaAs в основном обусловлено экранированием внутреннего поля в нанокристалле (поверхностное поле возле верхней грани нанокристалла и поле $n^+ - n$ -перехода) за счет разделения неравновесных электронов и дырок и их транспортом в поверхностном и контактном полях. По начальному наклону можно оценить время релаксации носителей

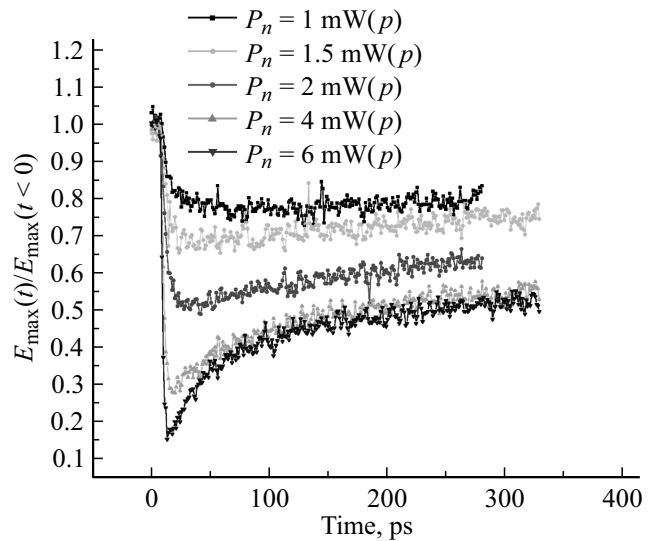


Рис. 4. Зависимость максимальной амплитуды ТГц-поля (нормированной на амплитуду ТГц-поля при $t < 0$) от времени задержки между фемтосекундными импульсами при уровнях возбуждения P_n для наноструктуры ($d = 120$ нм, $a = 1200$ нм).

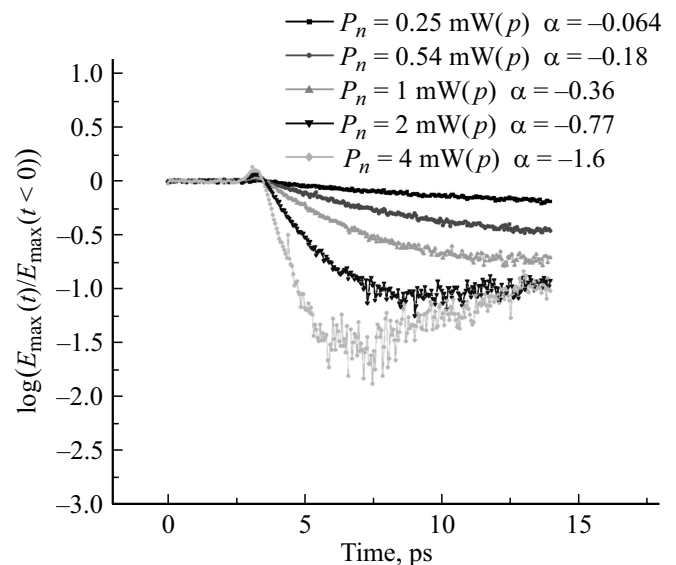


Рис. 5. Зависимость изменения амплитуды ТГц-поля от времени задержки между фемтосекундными импульсами при уровнях возбуждения P_n для наноструктуры с $d = 150$ нм, $a = 1200$ нм (α — тангенс угла наклона в начале спада кривой $\delta E_{\text{THz}}/E_{\text{THz}}$).

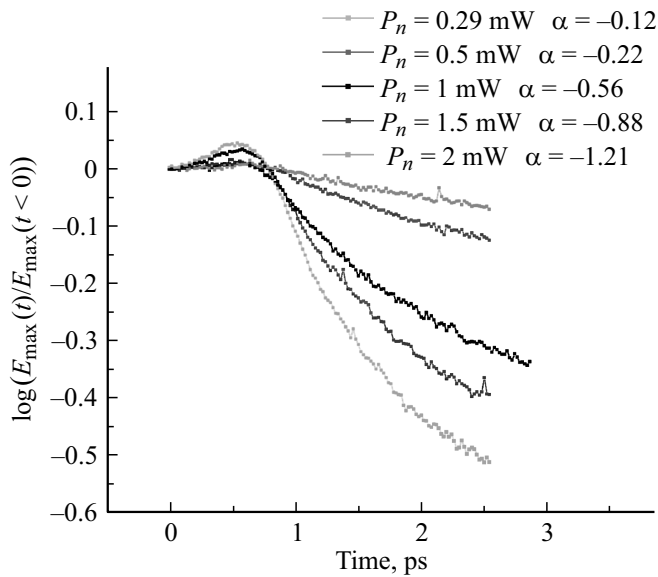


Рис. 6. Зависимость изменения амплитуды ТГц-поля от времени задержки между фемтосекундными импульсами при уровнях возбуждения P_n для наноструктуры с $d = 150$ нм, $a = 600$ нм (α — тангенс угла наклона в начале спада кривой $\delta E_{\text{THz}}/E_{\text{THz}}$).

заряда по импульсу, если воспользоваться представлением о наличии емкости обедненного слоя, расположенного у поверхности ННК (далее рассматриваем наноструктуру с периодом между ННК более длины волны возбуждаемого света и в предположении, что основной вклад в ТГц-генерацию обусловлен движением носителей заряда в поверхностном поле возле верхней грани ННК). Заряд емкости обедненного слоя током неравновесных носителей заряда можно представить как

$$\begin{aligned} \frac{dQ(t)}{dt} &= \frac{dCV}{dt} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \eta S}{d} \frac{dV}{dt} \\ &= JS = eN(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{V_0 - V}{d} \right) S, \end{aligned} \quad (1)$$

где C — емкость обедненного слоя, J — плотность тока неравновесных носителей заряда, S — поперечное сечение ННК, V_0 — поверхностный электростатический потенциал, V — фотоэдс, μ_e, μ_h — подвижность электронов и дырок, e — заряд электрона, N — концентрация неравновесных носителей заряда, ε — диэлектрическая проницаемость GaAs, η — поправка к емкости с учетом краевых эффектов. Так как эффективная масса дырок значительно больше эффективной массы электронов в арсениде галлия, током дырок можно пренебречь. Из решения уравнения (1) можно вычислить изменение локального электрического поля, которое будет следующим:

$$\frac{E_{\text{max}}(t)}{E_{\text{max}}(t < 0)} = e^{-(e^2 N \tau_s / m^* \varepsilon \varepsilon_0 \eta) t}, \quad (2)$$

где τ_s — время релаксации электрона по импульсу, m^* — эффективная масса электрона.

Величина ТГц-поля, генерируемого в процессе движения неравновесных носителей заряда в поверхностном или приложенном электрическом поле пропорциональна величине электрического поля [7]. Соответственно изменение эффективности генерации ТГц-поля при возбуждении электронно-дырочной плазмы будет коррелировать с величиной изменения локального электрического поля. Оценка времени релаксации электронов по импульсу составляет величину порядка 65 фс, что представляет собой разумное значение для арсенида галлия. Как уже отмечалось, для наноструктуры, имеющей период между нанокристаллами 600 нм, при равных интенсивностях возбуждения скорость уменьшения эффективности ТГц-генерации выше. Причина этого, по-видимому, обусловлена вкладом тока амбиполярной диффузии, который возникает в наноструктурах с расстояниями между нанопроводами меньше длины волны возбуждающего света, а увеличение общего фототока приводит к росту производной фотоэдс по времени (см. формулу (1)).

Из рис. 2, 3 и 4 видно, что при низком уровне возбуждения восстановление эффективности ТГц-генерации носит моноэкспоненциальный характер с временами порядка 2000 пс. Без возбуждения электронно-дырочной плазмы в ННК нанокристалл почти полностью обеднен электронами — они находятся на поверхностных уровнях. Для ННК с диаметром 150 нм изгиб энергетических зон в радиальном направлении составляет 23 мВ, т.е. порядка КТ, и электрическое поле у боковой поверхности $\sim 10^3$ В/см (данная оценка соответствует плотности неконтролируемых примесных уровней порядка 10^{16} см $^{-3}$). Поэтому при низком уровне возбуждения электроны будут двигаться вдоль нанокристалла в поверхностном электрическом поле, частично захватываться на поверхностные уровни на боковых гранях ННК, при этом, захваченные, они будут продолжать экранировать внутреннее поле. В радиальном направлении неравновесные электроны и дырки будут разделяться в пространстве. В данном случае время восстановления эффективности ТГц-генерации в основном будет определяться захватом неравновесных дырок на поверхностные центры и безызлучательной рекомбинацией неравновесных носителей в объеме.

Из экспериментальных результатов (рис. 2) следует, что при средней мощности более 1 мВт (это примерно соответствует концентрации неравновесных носителей $2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$) начинает появляться двухэкспоненциальное восстановление эффективности ТГц-генерации — возникает быстрая компонента. Возможные механизмы быстрого восстановления обусловлены следующими причинами. Во-первых, при таких уровнях возбуждения разделение неравновесных носителей заряда в радиальном направлении приводит к уменьшению внутреннего электрического поля в этом направлении, тем самым снимается препятствие для движения фотовозбужденных электронов к поверхности ННК и их захвату на поверхностные уровни. Это приведет к быстрому частичному уменьшению экранировки продольного по-

верхностного поля неравновесными электронами, находящимися на границе обедненной области, и восстановлению изгиба энергетических зон в радиальном направлении в этой области. Вторая причина связана с тем, что разделение неравновесных носителей заряда в направлении оси нанокристалла [111] уменьшает поверхностное поле в этом направлении настолько, что дрейф дырок к верхней грани ННК падает и сменяется их диффузией в обратном направлении. Их перемещение (фактически это частичная перезарядка поверхностной емкости) должно вызывать восстановление внутреннего поля. Время их перемещения можно оценить при использовании величины коэффициента диффузии дырок в объемном GaAs и первоначальной длины обедненной области у верхней грани ННК. Оценка времени диффузии дырок ~ 20 пс соответствует времени наблюдаемой в эксперименте быстрой кинетики восстановления. В дальнейшем происходит в основном захват дырок на поверхностные уровни, занятые электронами, и безызлучательная рекомбинация неравновесных носителей в объеме ННК. Таким образом, двухэкспоненциальное восстановление эффективности ТГц-генерации проявляется, когда концентрация фотовозбужденных носителей достаточна для существенного уменьшения локального электрического поля как в радиальном, так и в продольном направлениях. В связи с этим высокий порог возникновения быстрой динамики восстановления эффективности ТГц-генерации для наноструктур, имеющих диаметр нанокристаллов 120 нм, по сравнению с наноструктурами с диаметром ННК 150 нм (см. рис. 4), по-видимому, обусловлен эффектом Ми. Этот эффект вызывает резонансное увеличение электромагнитного поля в нанокристалле с $d = 150$ нм [5,6], и соответственно для этого нанокристалла необходим меньший уровень возбуждения для возникновения быстрой динамики.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведены исследования влияния электронно-дырочной плазмы на генерацию ТГц-излучения в полупроводниковых ННК на основе GaAs. Было показано, что временная динамика фотовозбужденных носителей заряда в полупроводниковых ННК определяется как быстрым движением электронов в локальном электрическом поле (зарядка емкости обедненного поверхностного слоя) и их быстрым захватом на поверхностные центры, так и диффузией дырок (перезарядка емкости), их медленным захватом на поверхностные центры и безызлучательной рекомбинацией неравновесных носителей в объеме.

Список литературы

- [1] L. Cao et al. *Nature Materials*, **8**, 643 (2009).
- [2] K. Tomioka, M. Yoshimura, T. Fukui. *Nature*, **488**, 189–93 (2012).
- [3] X.F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J.F. Wang, C.M. Lieber. *Nature*, **409**, 66–9 (2001).
- [4] В.Н. Трухин, А.Д. Буравлев, И.А. Мустафин, Г.Э. Цырлин, Д.И. Курицын, В.В. Румянцев, С.В. Морозов, J.P. Kakko, T. Huhtio, H. Lipsanen. *ФТП*, **50**, 1587 (2016).
- [5] V.N. Trukhin, A.D. Bouravleuv, I.A. Mustafin, J.P. Kakko, T. Huhtio, С.Е. Cirlin, H. Lipsanen. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 252104 (2015).
- [6] В.Н. Трухин, А.Д. Буравлев, А.И. Елисеев, И.А. Мустафин, А.В. Трухин, J.P. Kakko, T. Huhtio, H. Lipsanen. *Опт. и спектр.*, **119**, 728 (2015).
- [7] V.N. Trukhin, A.V. Andrianov, A.V. Zinov'ev. *Phys. Rev. B*, **78**, 155325 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов

Ultrafast dynamics of photoinduced electron-hole plasma in semiconductor nanowires

V.N. Trukhin^{1,2}, A.D. Bouravleuv³, I.A. Mustafin^{1,2}, G.E. Cirlin³, J.P. Kakko⁴, H. Lipsanen⁴

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO,
197101 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Department of Electronics and Nanoengineering,
Aalto University,
FIN-02150 Espoo, Finland

Abstract The paper presents experimental results of the investigation of the effect of an electron-hole plasma on the THz radiation generation in semiconductor nanowires based on GaAs, grown using the MOVPE methods. It is shown that the dynamics of photoexcited charge carriers in nanowires is determined by the transport of charge carriers — electrons and holes and by the capture time of electrons and holes by the surface levels.

Публикация материалов Симпозиума завершена.