

*Письма в ЖЭТФ, том 16, вып. 3, стр. 126 – 129*

*5 августа 1972 г.*

## **ОБНАРУЖЕНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (Ga As)**

*B. A. Зуев, B. Г. Литовченко, Г. А. Сукач,  
Д. В. Корбутяк.*

**1.** Влияние поверхности полупроводников на люминесценцию было установлено в целом ряде работ, причем, во всех изученных случаях поверхность выступала как гасящий фактор, обусловленный интенсивным безизлучательным каналом поверхностной рекомбинации (см., напр. [1 – 3]). Обнаружить излучение, вызванное люминесценцией с поверхностных центров, до сих пор не удавалось. Между тем, опыты в этом направлении представляются принципиальными по нескольким причинам. В силу понижения симметрии кристалла, облегчения условий "остывания" свободных носителей на поверхности [4, 5] и др. возникает вопрос, возможно ли существование излучательных процессов на поверхности полупроводников вообще. Для экситонного излучения этот вопрос сводится к тому, могут ли в принципе существовать поверхностные экситоны. Таким образом, речь идет о фундаментальных свойствах поверхности полупроводниковых кристаллов.

С другой стороны, создание поверхности, на которой превалируют излучательные процессы, важно как для установления природы локальных центров, исследования спектров поверхностных фононов, так и для лазерной физики.

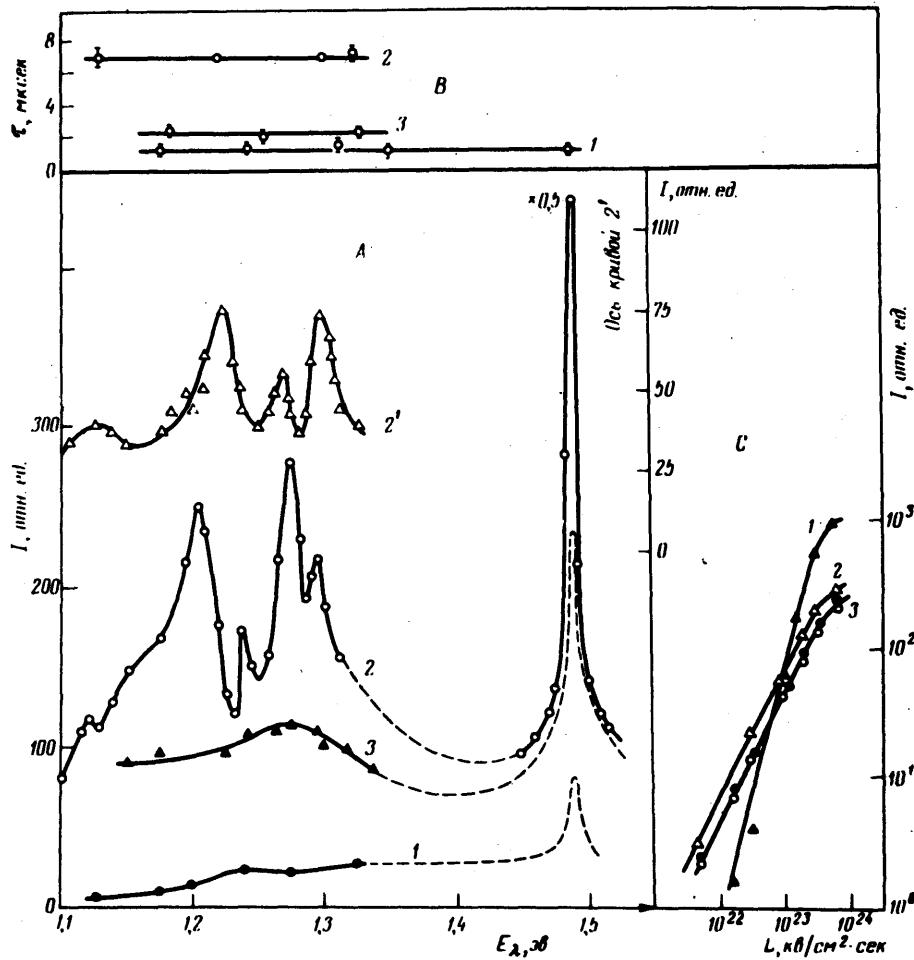
2. Опыты по обнаружению поверхностного излучения были поставлены на хорошо излучающем материале ( $\text{GaAs}$ ) с использованием импульсного ( $t_u \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ ) рубинового лазера, возбуждающего узкую ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) поверхностную область. Максимальная интенсивность лазера ( $L$ ) равнялась  $10^{24} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Кроме резкого увеличения изучаемого сигнала, использование лазерной техники важно для снижения относительного влияния безызлучательных каналов (в частности, благодаря сдвигу квазиуровней Ферми к краям запрещенной зоны и включению при этом мелких центров [6]). Как известно, мелкие центры более способны к резонансному размену энергии с выделением фононов по сравнению с глубокими, как правило, безызлучательными центрами. С этой же целью основным используемым типом поверхности была поверхность, полученная в результате скола вдоль направления (110) при низкой температуре в нейтральной среде (жидкий водород). В этом случае на поверхности в довольно большом количестве ( $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) образуются мелкие центры [7]; образование же глубоких центров, связанных со структурными или химико-структурными комплексами, затруднено.

Исследовались монокристаллические образцы  $\text{GaAs}$  двух типов: I –  $n$ -тип с  $n_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_n \approx 1,3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$  и II – полуизолирующие с  $\rho \approx 2 \cdot 10^8 \text{ ом}\cdot\text{см}$ . Кроме сколотой, исследовались реальные состояния поверхности: химическое травление ( $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 3:1:2$ ), механическая полировка. Спектры лазерной фотолюминесценции (ЛФЛ) измерялись с неосвещенной стороны образца с помощью монохроматора ИКС-12 и фотоумножителя ФЭУ-62. При исследовании примесной области ЛФЛ использовался дополнительный  $\text{GaAs}$  – фильтр. Кроме амплитуды ЛФЛ (I), фиксировалась также кинетика излучения  $I(t)$  (см. [6]).

3. На рисунке изображены спектры, времена длинновременного участка релаксации и люксовые зависимости излучения  $\text{GaAs}$  при  $20^\circ\text{K}$ . Из рисунка видно, что в образцах с "реальной" поверхностью наблюдается лишь одна полоса ( $E_1 \approx 1,49 \text{ эв}$ ), для которой  $I \sim L^2$  и которая, таким образом, определяется краевым объемным излучением. В релаксации излучения наблюдается два участка: более медленный с  $\tau_1$  порядка микросекунд и более быстрый (практически повторение формы импульса лазера) с  $\tau_2 \lesssim 3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ . Установлено заметное влияние состояния поверхности на  $\tau_1$ . Например, от  $0,7 \mu\text{сек}$  (для механически полированной поверхности)  $\tau_1$  при травлении возрастало более, чем в 2 раза.

После скола заметно возрастала амплитуда краевого излучения, а в длинноволновой области появлялись новые пики. Наиболее выраженные являлись пики  $E_2 \approx 1,3 \text{ эв}$ ,  $E_3 \approx 1,27 \text{ эв}$ ,  $E_4 \approx 1,2 \text{ эв}$ ,  $E_5 \approx 1,13 \text{ эв}$ . Форма ИК спектра не зависела (в изученном интервале  $L > 10^{22} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$ ) от интенсивности возбуждающего света  $L$ . Это соответствует следующему найденному факту: интенсивность обнаруженных пиков линей-

но зависит от  $L$  вплоть до максимальных лазерных возбуждений. Появление пиков для образцов I сопровождалось также сильным увеличением времен релаксации ( $\tau_1$  в  $\sim 5 + 10$  раз,  $\tau_2$  в  $\gtrsim 30 + 50$  раз). Для образцов II скол приводил к появлению аналогичных пиков. Однако, кинетика релаксации ЛФЛ ( $\tau_1 \approx 0,7$  мкsec,  $\tau_2 \leq t_4$ ) не изменялась.



Спектры А, времена длинноволнового участка релаксации В и люксовые зависимости С излучения GaAs при 20°К. (1 - 3 относится к образцам партии I; 2' - к образцам партии II); А, В: 1 - механически полированная поверхность, 2, 2' - очищённая путем скола вдоль (110) поверхность, 3 - поверхность после скола и выдерживания на воздухе при 300°К в течение 24 часов. С: 1 - для пика с  $E_1 = 1,49$  эв; 2 - для пика с  $E_3 = 1,275$  эв, 3 - для пиков с  $E_2 = 1,3$  эв (●) и  $E_4 = 1,2$  эв (○).

Выдерживание образцов при  $T = 300$ °К в атмосфере газообразного водорода слабо влияло на положение форму пиков. В то же время пребывание образцов при этом же  $T$  в течение суток на воздухе приводило к исчезновению пиков  $E_2$ ,  $E_4$ ,  $E_5$  и уменьшению амплитуды пика  $E_3$ .

**4.** Кратко обсудим полученные результаты. Малость квантового выхода ( $\eta << 1\%$ ), слабая зависимость времен релаксации ЛФЛ от  $E_\lambda$  и увеличение их после скола (образцы I) свидетельствуют об определяющем влиянии на кинетику безызлучательного поверхностного канала рекомбинации. В то же время для образцов II в кинетике доминирует влияние объемного безызлучательного канала.

Положение полос  $E_5$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  по шкале энергий, линейный характер зависимости от  $L$  при данных  $E_\lambda$  – однозначно свидетельствуют об их "примесной" природе. Зависимости же данных пиков от состояния поверхности (возникновение их после скола; сохранение при  $300^\circ\text{K}$  в атмосфере газообразного  $H_2$ ; исчезновение пиков, после контакта с химически активной газовой средой  $O_2$ ,  $H_2O + O_2$  и после стравливания слоя  $\sim 150\text{\AA}$ ), а также независимость их положения от легирования объема – однозначно указывают на поверхностную природу наблюдаемых пиков.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружено явление излучения через поверхностные центры в полупроводниковых кристаллах. Энергетическое положение этих центров ("мелкие" центры) качественно согласуются с теоретическими, рассчитанными для атомарно чистой (110) поверхности GaAs [8]. Детальное исследование характеристик излучательных полос (их формы, поляризации и др.) позволит установить особенности поверхностной люминесценции по сравнению с объемной.

Институт полупроводников  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
19 июня 1972 г.

### Литература

- [1] J.I.Pankove. Ann. Phys., 6, 331, 1961.
- [2] N.N.Winogradoff. Phys. Rev., 138, 1562, 1965.
- [3] Ф.Ф.Волькенштейн, Г.П.Пека, В.В.Малахов. ФТП, 5, 2394; 1971;  
И.Б.Ермолович, Г.П.Пека, М.К.Шейнкман. ФТТ, 11, 3002, 1969.
- [4] Т.Н.Пинскер, В.Б.Сандомирский. ФТТ, 4, 1228, 1965.
- [5] З.С.Грибников, В.И.Мельников, Т.С.Сорокина. ФТТ, 7, 1228, 1965.
- [6] В.А.Зуев, В.Г.Литовченко, К.Д.Глинчук, Н.М.Литовченко, Г.А.Сукач, Л.Ф.Линник. ФТП, 6, №9, 1972.
- [7] J.H.Dinan, L.K.Galbraith, T.T.Fisher. Surf. Sci., 26, 587, 1971.
- [8] R.O.Jones. Phys. Rev. Lett., 20, 992, 1968; in the Strukture and Chemistry of Solid Surfaces, New York, 1969, p.16.