

## ДВЕ МОДЕЛИ ТУННЕЛЬНОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Барановский С. Д., Шкловский Б. И.

Теоретически исследуются и сравниваются модели туннельной излучательной рекомбинации для легированного сильно компенсированного кристаллического полупроводника и аморфного полупроводника. Для обеих моделей строится картина стационарного состояния системы при постоянной фотогенерации носителей. Получены зависимости концентрации неравновесных носителей и положения максимума люминесценции от скорости генерации. При увеличении скорости генерации спектр люминесценции сдвигается в коротковолновую сторону. В легированном полупроводнике это происходит благодаря экранировке неравновесными носителями крупномасштабного кулоновского потенциала, а в аморфном полупроводнике — благодаря заполнению локализованных состояний хвостов зон неравновесными носителями.

1. *Введение.* Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в некоторых случаях излучательный процесс является основным каналом рекомбинации неравновесных носителей как в легированных кристаллических, так и в аморфных полупроводниках [1, 2]. В связи с этим в настоящей работе теоретически исследуются и сравниваются две модели излучательной рекомбинации. Первая (модель 1) формулируется для легированного сильно компенсированного кристаллического полупроводника. В этом случае беспорядок связан с пространственными флуктуациями концентрации заряженных примесей. Флуктуации создают электростатический потенциальный рельеф, в ямах которого возможна локализация носителей. В результате вблизи краев разрешенных зон образуются хвосты из локализованных состояний. Вторая модель (модель 2) предназначена, в частности, для описания аморфного полупроводника. В этом случае также имеются хвосты, образованные локализованными состояниями, вблизи краев зон, но, как принято считать, эти состояния связаны не с заряженными примесями, а с нейтральными короткодействующими потенциальными ямами, случайно распределенными в пространстве. Считается [3], что такие ямы возникают, например, благодаря флуктуациям длин валентных связей и углов между ними. Обе модели широко обсуждаются в литературе. Модель 1 подробно описана в [4], а модель 2 — в [3].

Цель работы — вычисление зависимости стационарной концентрации электронов  $n$  от скорости фотогенерации  $G$ , т. е. числа электронно-дырочных пар, создаваемых светом в единице объема в единицу времени. При этом предполагается, что основным каналом рекомбинации является туннельная излучательная рекомбинация.

Зная функцию  $n(G)$  в каждой модели, нетрудно оценить сдвиг максимума люминесценции  $\Delta(G)$  в длинноволновую сторону от частоты, соответствующей ширине запрещенной зоны. Этот сдвиг сравнительно легко наблюдается в эксперименте и поэтому удобен для сравнения с предсказаниями теории.

Будем считать, что носители создаются светом с достаточно большой энергией квантов, т. е. электроны и дырки рождаются в делокализованных состояниях. Температуру системы примем близкой к нулю. В этом случае после рождения носители термализуются за малые времена (порядка времени излучения нескольких фононов) и захватываются в локализованные состояния

хвостов зон, имея возможность в дальнейшем туннелировать из одних локализованных состояний в другие. Рекомбинация также происходит путем туннельного процесса между локализованными состояниями дырки и электрона. Взаимное влияние и конкуренция этих двух туннельных процессов и составляют основной предмет этой работы.

2. *Туннельная излучательная рекомбинация в сильно легированном сильно компенсированном полупроводнике.* Проблеме излучательной рекомбинации в сильно легированных компенсированных полупроводниках посвящено множество работ (см. обзор [4] и библиографию к нему). Здесь мы рассмотрим только случаи низких температур, когда можно пренебречь термоактивацией носителей из локализованных состояний хвоста зоны (противоположный случай см. в [5]). Такая ситуация приведена в [6, 7], однако в [6] изучалась лишь спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции, а в [7] для  $n$  ( $G$ ) при низкой температуре получен результат, справедливый, как будет показано далее, только в случае достаточно больших значений  $n$ .

Рассмотрим сильно легированный сильно компенсированный полупроводник (для определенности  $n$ -типа) с концентрацией доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A < N_D$ . Будем считать, что корреляция в расположении примесей отсутствует. Структура основного состояния такой системы в отсутствие генерации подробно описана в [8]. Флуктуации концентрации заряженных доноров и акцепторов создают в пространстве потенциальный рельеф, параметры которого определяются концентрациями примесей и экранирующих носителей. В отсутствие генерации экранировку обеспечивают некомпенсированные электроны, концентрация которых равна  $\tilde{n} = N_D - N_A$ . При наличии генерации вклад в экранирование дают также и неравновесные носители, причем при  $n \gg \tilde{n}$  они играют основную роль. В случае, когда  $n \ll N_A$ , экранирование является нелинейным и описывается известными для  $G=0$  выражениями [8], в которых нужно  $\tilde{n}$  заменить на  $n$ . Характерный пространственный масштаб  $R_s$  флуктуаций, остающихся неэкранированными, и потенциальная энергия  $\gamma(R_s)$  пробного электрона в поле таких флуктуаций по порядку величины равны [8]

$$R_s = N^{1/3}/n^{2/3}, \quad (1)$$

$$\gamma(R_s) = e^2 N^{2/3} / \kappa n^{1/3}, \quad (2)$$

где  $N = N_D + N_A$ ,  $e$  — заряд электрона,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость. Таким образом, при  $N_D - N_A \ll n \ll N_A$  в стационарных условиях в системе имеется крупномасштабный потенциальный рельеф с характерными параметрами (1), (2).

Рожденные светом носители термализуются, захватываясь в ямы потенциального рельефа. При этом происходит пространственное разделение рожденных в одном акте электрона и дырки, поскольку потенциальная яма для электрона является потенциальным горбом для дырки. После термализации носители имеют возможность туннелировать из одних потенциальных ям в другие в пределах своих разрешенных зон, а также туннельно излучательно рекомбинировать. Характерное время  $\tau_t(R)$  внутризонного туннелирования на расстояние  $R$  под потенциальным барьером высотой  $\gamma$  имеет вид

$$\tau_t(R) = \nu^{-1} \exp\{R \sqrt{m\gamma}/\hbar\}, \quad (3)$$

где  $m$  — масса туннелирующей частицы,  $\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Характерное же время туннельной излучательной рекомбинации электрона и дырки, разделенных расстоянием  $R$  и потенциальным барьером высотой  $\gamma$ , равно

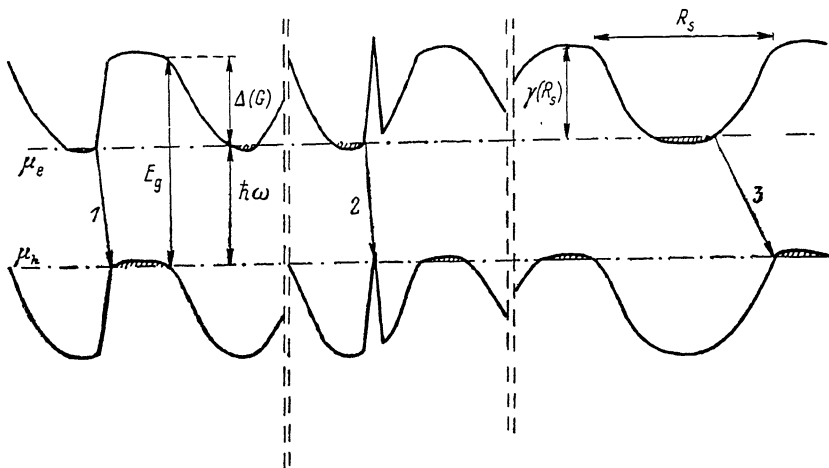
$$\tau_r(R) = \tau_0 \exp\{R \sqrt{m\gamma}/\hbar\}, \quad (4)$$

где  $\tau_0 \geq 10^{-8} \text{ с}$  (для определенности мы будем иметь в виду прямозонный полупроводник).

В сильно компенсированном полупроводнике ямы потенциального рельефа обычно настолько широки и глубоки, что являются классическими не только для тяжелых дырок, но и для электронов, т. е. все носители находятся вблизи дна своих ям. Основной вклад в туннелирование дырок дают легкие дырки,

имеющие массу  $m_i$ , близкую к эффективной массе электрона  $m$ . Таким образом, возникает симметричная по электронам и дыркам картина, в которой все носители обладают одинаковой легкой массой  $m$ .

Для описания стационарного состояния первостепенную роль играет очень большое различие в предэкспоненциальных факторах (3) и (4):  $\nu\tau_0 \approx 10^5$ . Оно приводит к тому, что внутрizonное тунелирование быстро устанавливает квазиравновесие в пределах каждой зоны. При этом для вычисления скорости рекомбинации следует учесть, что в системе существуют редкие области, в которых потенциальные ямы для электронов и дырок отстоят друг от друга на длину, меньшую типичного расстояния  $R_s$ . Поскольку и электроны, и дырки имеют возможность легко перемещаться в пространстве, эти редкие области



Искривленные крупномасштабным потенциалом дно зоны проводимости и потолок валентной зоны в модели 1.

Изображены только флуктуации энергетического масштаба  $\gamma(R_s)$ . Штрихпунктиром показаны квазиуровни Ферми электронов ( $\mu_e$ ) и дырок ( $\mu_h$ ). Заштрихованы заполненные состояния. Процессам 1, 2, 3 соответствуют зависимости (7), (10), (11) соответственно. Характерная энергия люминесценции  $\hbar\omega = E_g - \Delta(G)$ , где  $\Delta(G)$  — сдвиг спектра по отношению к ширине запрещенной зоны  $E_g$ .

должны играть роль эффективных центров рекомбинации (см. рисунок, процессы 1, 2).

Найдем параметры областей, в которых туннельная излучательная рекомбинация происходит наиболее эффективно. Эти области характеризуются тем, что в них потенциал амплитуды  $\gamma(R_s)$  создан в объеме, много меньшем  $R_s$ , и произведение их концентрации на частоту рекомбинации носителей максимально. Решим сначала задачу для классических Гауссовых флуктуаций. Опуская численные коэффициенты и предполагая, что флуктуация представляет собой равномерно заряженный шар с избыточным зарядом  $Z$ , легко получить вклад флуктуаций размером  $R$  в рекомбинационный поток, равный

$$\frac{1}{R_s^3 \tau_0} \exp\left(-\frac{Z^2}{NR^3}\right) \exp\left(-\frac{R \sqrt{m} \gamma(R_s)}{\hbar}\right). \quad (5)$$

Первый экспоненциальный множитель — вероятность появления  $Z$  избыточных примесей в объеме  $R^3$ , а второй — вероятность тунелирования электрона на расстояние  $R$  [8]. Избыточный заряд  $Z$  связан с  $R$  и  $\gamma(R_s)$  соотношением

$$Z = \kappa R \gamma(R_s) / e^2. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), найдя максимум показателя экспоненты по  $R$  и подставляя его в (5), получаем для стационарной концентрации электронов

$$n \approx n_0 / [\ln(n_0 / G \tau_0)]^{3/2}, \quad (7)$$

где  $n_0 = N / (N a_i^3)^{1/2}$ ,  $a_i = \hbar^2 \kappa / m_i e^2$ . Этот результат был впервые получен в [7].

Мы рассмотрели Гауссовы флуктуации, в которых отклонение числа примесей от среднего относительно мало. Однако в системе существуют и так называемые пуассоновские флуктуации — компактные скопления примесей типа многозарядных ядер [8]. Скопления доноров создают потенциальную яму для электрона, а скопления акцепторов — для дырки. Плотность создаваемых такими флуктуациями локализованных состояний  $g(\epsilon)$  в хвосте зоны убывает с ростом энергии  $\epsilon$  в глубь запрещенной зоны по закону [8]

$$\ln [g(\epsilon)/g(0)] = -\beta (\epsilon/E_0)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\beta > 1$  — логарифмическая функция  $\epsilon$ . Легко показать, что локализованные на глубине порядка  $\gamma(R_s)$  в таких ямах электроны и дырки в среднем расположены в пространстве на расстоянии друг от друга, много большем  $R_s$ . Однако если пуассоновская яма для дырки (электрона) попадает в область потенциальной ямы для электрона (дырки), созданной крупномасштабным Гауссовым потенциалом, то такое место будет вносить значительный вклад в рекомбинацию, поскольку туннелированием носителя в этом случае можно пренебречь и считать, что время рекомбинации порядка  $\tau_0$  (см. рисунок, процесс 2).

Подставляя в (8)  $E_0 = m_h e^4 / \hbar^2 \kappa^2$ , где  $m_h$  — масса тяжелой дырки, и  $\epsilon = \gamma(R_s)$ , получаем, что концентрация таких многозарядных скоплений примесей равна

$$\mathcal{N}(n) = N \exp[-3\beta (N/n)^{1/6} (Na_k^2)^{1/6}], \quad (9)$$

где  $a_k = a_i m_i / m_k$ . Находя  $n$  из условия  $G = \mathcal{N}(n) / \tau_0$ , получаем для стационарной концентрации фотоэлектронов

$$n = N \frac{(3\beta)^6 (Na_k^2)}{[\ln(N/G\tau_0)]^6}. \quad (10)$$

Сравнивая рекомбинационные потоки, обеспечиваемые Гауссовыми и Пуассоновыми флуктуациями, легко показать, что Гауссовы флуктуации обеспечивают доминирующий поток только при  $n > n' \equiv (a_i a_k^2)^{-1}$ . Это значит, что соотношение (7) справедливо только в пределе очень больших концентраций  $n > n'$ .

При выводе (7) и (10) предполагалось, что в каждой зоне носители находятся в квазиравновесии. При уменьшении  $n$  это условие обязательно нарушается, поскольку возрастают и пространственный, и энергетический масштабы потенциального рельефа, что затрудняет продвижение носителей к оптимальной для рекомбинации области. Иными словами, при достаточно малых  $n$  рекомбинация становится диффузионно лимитируемой. Это происходит при таком значении  $n = n'$ , когда время безызлучательного туннелирования в потенциале с параметрами  $R_s$  и  $\gamma(R_s)$  становится сравнимым с временем излучательной рекомбинации в оптимальной области, т. е. экспоненциальный фактор в (3), (4) при  $R = R_s$  становится порядка  $\nu\tau_0$ . Сравнивая времена, легко показать, что  $n' = n_0 / (\ln \nu\tau_0)^{6/5}$ . Таким образом, при  $n < n'$  рекомбинация носителей происходит в типичных областях размером  $R_s$ . В этом случае для определения  $n$  имеем соотношение  $G = n / \tau_r(R_s)$ , которое приводит к зависимости

$$n = n_0 / [\ln(n_0/G\tau_0)]^{6/5}. \quad (11)$$

Сдвиг максимума люминесценции  $\Delta(G)$  по порядку величины равен амплитуде крупномасштабного потенциала  $\gamma$  (см. рисунок), которая вычисляется с помощью подстановки в (2) найденных выше зависимостей  $n(G)$ . Из (7), (10), (11) следует, что  $\Delta(G)$  во всех случаях является степенной функцией  $\ln G$ .

3. *Туннельная излучательная рекомбинация в аморфном полупроводнике.* Зависимость стационарной концентрации фотоэлектронов  $n$  от скорости генерации  $G$  в аморфном полупроводнике изучалась в [9], но при этом предполагалось, что не происходит безызлучательных переходов носителей между локализованными состояниями в хвосте зоны. Это может быть оправдано, например, в случае, когда в системе имеет место значительный поляронный эффект и сильное электрон-фононное взаимодействие уменьшает вероятность безызлучательных переходов [10]. Однако вообще пренебречь такими переходами нельзя,

и далее вычисляется зависимость  $n(G)$  с учетом безызлучательного туннелирования носителей между локализованными состояниями хвоста зоны.

Как отмечалось выше, в рассматриваемой модели 2 предполагается, что локализованные состояния в хвостах зон связаны с короткодействующими потенциальными ямами, хаотически расположенными в пространстве. Будем считать, что плотность локализованных состояний в хвостах зон спадает в глубь щели подвижности достаточно резко, например, по экспоненциальному закону

$$g(\varepsilon) = g_0 \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0). \quad (12)$$

Времена безызлучательных и рекомбинационных переходов на расстояние  $R$  запишем соответственно в виде

$$\tau_t(R) = \nu^{-1} \exp(2R/a), \quad (13)$$

$$\tau_r(R) = \tau_0 \exp(2R/a), \quad (14)$$

где  $a$  — радиус локализации носителей, и будем по-прежнему считать, что  $\nu\tau_0 \gg 1$ . Тогда, так же как и в модели 1, могут существовать два режима — квазиравновесный и режим диффузионно лимитируемой рекомбинации. Первый режим, как будет показано далее, реализуется тогда, когда скорость генерации велика и имеется такое большое число неравновесных носителей  $n$ , что значение экспоненциального множителя в (13), (14) при  $R = n^{-1/2}$  меньше параметра  $\nu\tau_0$ . Второй режим реализуется при малых скоростях генерации, когда  $\exp(2n^{-1/2}/a) > \nu\tau_0$ .

Рассмотрим сначала случай больших накачек, когда реализуется квазиравновесный режим. В этом случае электроны и дырки быстро перераспределяются по состояниям хвостов своих зон и медленно рекомбинируют. Стационарное квазиравновесное распределение, например, электронов в хвосте зоны проводимости имеет следующий вид. Уровень  $\varepsilon_n$ , ниже которого существенная часть состояний заполнена, а выше — состояния, как правило, пусты, определяется условием

$$n = \int_{\varepsilon_n}^{\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (15)$$

что с учетом (12) приводит к оценке

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 \ln(g_0\varepsilon_0/n). \quad (16)$$

Рекомбинация при этом происходит на очень редких парах электронных и дырочных состояний, расположенных близко (на расстоянии порядка  $a$ ) друг от друга. Время рекомбинации в таких парах не содержит экспоненциального множителя и близко к  $\tau_0$ . Концентрация рекомбинационных пар по порядку величины равна произведению концентрации заполненных электронных состояний  $n$  на вероятность  $na^3$  того, что на расстоянии  $a$  от заполненного электронного имеется дырочное заполненное состояние. Тогда в стационарных условиях получаем

$$G = (na^3) n/\tau_0, \quad (17)$$

т. е.

$$n = (G\tau_0/a^3)^{1/2}. \quad (18)$$

Эти результаты справедливы для достаточно больших значений  $G$ . С уменьшением  $G$  уменьшается  $n$ , и может наступить такая ситуация, что показатель экспоненты времени безызлучательного прыжка на расстояние порядка  $n^{-1/2}$ , т. е. величина  $\exp(2n^{-1/2}/a)$ , окажется уже больше параметра  $\nu\tau_0$ . В этом случае исчезает причина для создания квазиравновесия и рекомбинации через редкие пары состояний. Электроны и дырки рекомбинируют через типичные пары заполненных состояний, удаленных друг от друга на расстояние порядка  $n^{-1/2}$ . В таком режиме время рекомбинации порядка  $\tau_0 \exp(2n^{-1/2}/a)$ , концентрация  $n$  определяется уравнением

$$G = n\tau_0^{-1} \exp(-2n^{-1/2}/a) \quad (19)$$

и равна

$$n = [a^3 \ln^3 (a^3 G \tau_0)^{-1}]^{-1}. \quad (20)$$

Легко показать, что характерная энергия, до которой опускаются носители в процессе термализации по состояниям хвоста зоны до рекомбинации, определяется тем же выражением (16), что и в квазиравновесном режиме.

Сдвиг спектра люминесценции по отношению к ширине щели подвижности вычисляется подстановкой функции  $n(G)$  в выражение (16) для края зоны с наибольшим значением  $\epsilon_0$ . При этом получаются результаты, существенно отличающиеся от приведенных в разделе 2 для модели 1. Наиболее сильное различие возникает при  $G \rightarrow 0$ . В этом случае сдвиг спектра  $\Delta$ , согласно (16) и (20), зависит от  $G$  по дважды логарифмическому закону

$$\Delta \simeq \epsilon_0 \ln [g_0 \epsilon_0 a^3 \ln^3 (a^3 G \tau_0)^{-1}], \quad (21)$$

в то время как формулы для модели I предсказывают степенные зависимости  $\Delta$  от  $\ln G$ .

До сих пор во всех рассуждениях предполагалось, что носители создаются светом с достаточно большой энергией квантов, так что близнецовые (рожденные в одном акте поглощения света) электроны и дырки при термализации до захвата в локализованные состояния успевают разойтись на достаточно большие расстояния и рекомбинируют независимо. Однако если носители рождаются вблизи порогов подвижности своих зон, то термализация осуществляется только за счет переходов по локализованным состояниям. В следующей работе мы покажем, что в этом случае доля  $\eta(r)$  пар, в которых электрон и дырка разошлись на расстояние  $r$ , степенным образом убывает с ростом  $r$ . В результате для вычисления  $n$  при малых  $G$  в формулу (19) вместо  $G$  нужно подставлять  $G\eta(n^{-1/3})$ . Это приведет к незначительному уменьшению  $n$  по сравнению с (20). Убывание  $\eta(r)$  с ростом  $r$  происходит не столь быстро, чтобы становилось существенным явление фотоиндуцированной диффузии [9]. Однако даже степенного уменьшения  $\eta(r)$  достаточно для того, чтобы при малых  $G$  большинство пар рекомбинировало близнецовым образом. При этом положение максимума люминесценции в отличие от (21) не должно зависеть от скорости генерации.

Авторы благодарят Е. Л. Ивченко и Б. Эссера за полезные обсуждения работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Алфёров Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Румянцев В. Д. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 2. С. 462—466.
- [2] Street R. A., Biegelsen D. K. // Sol. St. Commun. 1982. V. 44. N 5. P. 501—504.
- [3] Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Ч. 2 / Под ред. Дж. Джоунулоуса, Дж. Люковски. М., 1988. 447 с.
- [4] Леванюк А. П., Осипов В. В. // УФН. 1981. Т. 133. В. 3. С. 427—477.
- [5] Шик А. Я. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. В. 6. С. 1859—1870.
- [6] Осипов В. В., Соболева Т. И., Фойгель М. Г. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 3. С. 1044—1055.
- [7] Осипов В. В., Фойгель М. Г. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 11. С. 2022—2028.
- [8] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [9] Барановский С. Д., Ивченко Е. Л., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. В. 6. С. 2234—2244.
- [10] Барановский С. Д., Карпов В. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 1. С. 3—18.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 15.08.1988  
Принята к печати 2.09.1988