

# О статистике и кинетике рекомбинации в полупроводниковых наноструктурах

© А.В. Саченко, Ю.В. Крюченко<sup>†</sup>

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 18 марта 2003 г. Принята к печати 16 апреля 2003 г.)

Предложен новый подход, объясняющий наблюдаемые особенности рекомбинации в полупроводниковых наноструктурах. Помимо канала излучательной экситонной рекомбинации учтен также канал безызлучательной оже-рекомбинации экситона с участием локального интерфейсного центра. Рассмотрены статистика и кинетика рекомбинации в полупроводниковых нанокристаллах для предельных случаев низкой и высокой концентрации локальных интерфейсных центров. Проанализирован также случай низких уровней возбуждения, когда статистический подход к описанию рекомбинации в отдельных нанокристаллах становится неприменимым. Показано, что наличие указанного канала безызлучательной оже-рекомбинации экситонов позволяет объяснить как линейную зависимость интенсивности фотолуминесценции от уровня возбуждения, так и ее низкий внутренний квантовый выход.

## 1. Введение

В последние годы появилось достаточно большое количество работ (см., например, [1–8], в которых фотолуминесценция (ФЛ) полупроводниковых наноструктур (НС) и нанокристаллов (НК) объясняется механизмом экситонной излучательной рекомбинации. Особой популярности экситонного механизма фотолуминесценции способствовало то обстоятельство, что при уменьшении размеров НК энергия связи экситона и сила осциллятора экситонного перехода существенно увеличиваются не только вследствие квантового ограничения, но и благодаря эффекту „диэлектрического усиления“ [6–12]. Этот эффект усиления кулоновского притяжения между дыркой и электроном в полупроводниковом НК, окруженном диэлектриком, связан с перераспределением электрического поля благодаря значительно меньшему значению диэлектрической проницаемости диэлектрика по сравнению с полупроводником.

Как показывают расчеты, с понижением размерности, т.е. при переходе от квантовых ям к квантовым нитям и квантовым точкам при фиксированной толщине НК, энергия связи экситона и сила осциллятора экситонного перехода возрастают [10,12].<sup>1</sup> В результате в одномерных и нуль-мерных НК экситонный механизм ФЛ может доминировать по сравнению с излучательной зона-зонной рекомбинацией даже при комнатных температурах.

Поскольку возбуждение ФЛ в полупроводниковых нанокристаллах происходит при освещении светом из области межзонного поглощения, при теоретическом описании экситонной ФЛ в них нужно исходить из наличия двух связанных между собой подсистем: экситонной

и электронно-дырочной. Такой подход используется в ряде работ [2,4,5,12].

До последнего времени считалось, что в области достаточно низких уровней возбуждения в полупроводниковых НК фотолуминесценция связана с излучательной рекомбинацией экситонов, в то время как безызлучательная рекомбинация идет с участием свободных электронно-дырочных пар на дефектах интерфейса нанокристаллов. В настоящей работе предложена другая модель рекомбинации, согласно которой и безызлучательная рекомбинация имеет экситонный характер, а ее механизм заключается в оже-распаде экситонов на локальных центрах интерфейса. Проанализированы особенности статистики и кинетики рекомбинации как экситонов, так и свободных электронов и дырок для предельных случаев больших и малых плотностей локальных состояний интерфейса. Показано, что ряд экспериментальных данных при использовании предложенной в данной работе модели находят более простое и непротиворечивое объяснение, чем в других моделях.

Конкретные оценки и расчеты проведены с использованием параметров, характерных для кремниевых НК, хотя полученные в работе результаты имеют достаточно общий характер и могут быть использованы и при описании свойств наноструктур и нанокристаллов на основе других полупроводников.

## 2. Модель рекомбинации

В данной работе для объяснения закономерностей поведения фотолуминесценции в кремниевых НК привлекается механизм безызлучательной оже-рекомбинации экситона с участием глубокого локального центра. Для случая кристаллического кремния этот механизм анализировался в работах [13–15], где было показано, что в ряде случаев именно он и определяет величину эффективного времени жизни свободных носителей заряда. Сущность этого механизма заключается в том,

<sup>†</sup> E-mail: div47@isp.kiev.ua

<sup>1</sup> Для квантовой точки об экситоне можно говорить лишь условно, поскольку там он не является подвижной квазичастицей. Суть однако в том, что и в этом случае кулоновское притяжение существенно перенормирует электронно-дырочный спектр.

что экситон безызлучательно распадается на объемном локальном центре с выбросом горячего электрона (или дырки) в соответствующую зону. Как показано в [13,14], вероятность экситонного оже-процесса в кристаллическом кремнии существенно превышает вероятность многофононной рекомбинации вследствие того, что локальная плотность носителей заряда в экситоне, определяемая его борновским радиусом, достаточно высока (порядка  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). В НК характерные размеры экситона вследствие эффектов квантового ограничения и диэлектрического усиления существенно меньше величины борновского радиуса объемного экситона. Поэтому в нанокристаллах можно ожидать дальнейшего увеличения вероятности экситонного оже-процесса. Кроме того, по мере уменьшения размеров НК в экситонный оже-процесс вовлекаются не только объемные, но и интерфейсные локальные центры (вследствие увеличения степени перекрытия волновых функций экситона и этих центров). Более того, в квантовых нитях, а особенно в квантовых точках размером менее 5 нм, определяющими должны становиться именно интерфейсные центры, поскольку глубокие объемные центры при столь малых размерах могут вообще отсутствовать.

К сожалению, микроскопическая теория экситонной оже-рекомбинации в квантовых нитях и квантовых точках на данный момент не развита, поэтому в настоящей работе мы будем исходить из предположения, что в указанных объектах, как и в кристаллическом кремнии, рассмотренный выше механизм может приводить к реализации малых характеристических времен безызлучательной рекомбинации (меньших времен излучательной экситонной рекомбинации). В квантовых точках, кроме того, из-за дискретности энергетического спектра время экситонной безызлучательной рекомбинации может быть осциллирующей функцией диаметра квантовой точки, что дает более широкие возможности для объяснения экспериментальных результатов.

Наконец, мы будем предполагать, что имеет место следующая иерархия процессов релаксации. Наименьшими являются времена остывания генерированных светом электронно-дырочных пар и их связывания в экситоны. Далее идут времена безызлучательной и излучательной рекомбинации экситонов, а наибольшим является время многофононной рекомбинации электронов (и (или) дырок).

Отметим также, что феноменологические уравнения непрерывности, позволяющие описывать соотношения между концентрациями электронов, дырок и экситонов в НК, можно использовать лишь тогда, когда работает статистика, т.е. при условии  $N, N_x \gg 1$ , где  $N$  и  $N_x$  — количества электронов и экситонов в НК.

Вместе с тем зачастую для используемых в эксперименте уровней возбуждения реализуется противоположное условие  $N, N_x \leq 1$ . Так, например, при возбуждении импульсным лазером с интенсивностью возбуждения  $I = 10^{22} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , длительностью импульса порядка  $10^{-8} \text{ с}$ , фокусировкой излучения на площади  $1 \text{ мм}^2$

и для коэффициента поглощения света  $\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$  в квантовой точке диаметром 3 нм генерируется всего одна электронно-дырочная пара, которая затем связывается в экситон. Если на интерфейсе данной квантовой точки имеется хотя бы один локальный уровень, то безызлучательное время распада экситона благодаря оже-процессу может оказаться весьма малым. По мере увеличения числа локальных интерфейсных уровней безызлучательное время жизни экситона будет еще меньшим. Излучать будут только те НК, в которых излучательное время экситонной рекомбинации меньше безызлучательного. Чем больше в среднем число локальных интерфейсных уровней в НК, тем меньшим будет число излучающих квантовых точек. Поэтому интенсивность фотолуминесценции в НК при увеличении концентрации поверхностных уровней должна уменьшаться; должно уменьшаться также и время затухания ФЛ. Именно так все и происходит в эксперименте [4].

Наличие локальных интерфейсных уровней (точнее, соотношение между количеством свободных электронов и (или) экситонов и количеством интерфейсных центров) существенно определяет механизм рекомбинации в НК и в том случае, когда выполнены неравенства  $N, N_x \gg 1$ . Так, например, в случае I, когда количество локальных центров  $N_t$  в НК значительно больше  $N_x$ , сценарий процессов рекомбинации выглядит следующим образом. Вначале происходит остывание горячей электронно-дырочной пары, а затем ее связывание в экситон. В дальнейшем идет конкуренция между двумя процессами: процессом излучательной рекомбинации экситона и процессом его безызлучательного оже-распада на локальном центре с параллельным выбросом горячего электрона (или дырки) в соответствующую зону. Затем следуют остывание горячих носителей и, наконец, рекомбинация электрона или дырки по многофононному механизму с большим характеристическим временем  $\tau_n$ . При установлении стационарного режима после включения освещения вначале происходит изменение заполнения локальных уровней электронами, в результате чего потоки электронов и дырок с уровней в разрешенные зоны и обратно практически выравниваются. В этом случае концентрация экситонов будет очень мала по сравнению с концентрацией свободных электронов (или дырок), а интенсивность экситонной фотолуминесценции соответственно будет крайне низка. При возбуждении короткими импульсами, когда стационарный режим за время импульса не устанавливается, экситонная люминесценция будет затухать с характеристическим временем  $\tau_x$ , равным полному времени рекомбинации экситонов, а концентрация свободных электронов (или дырок) вначале будет нарастать с тем же временем  $\tau_x$ , а затем уменьшаться с большим характеристическим временем  $\tau_n$ .

В случае II, когда выполнены неравенства  $N, N_x \gg 1$ , но в то же время имеет место неравенство  $N_t \ll N_x$ , процесс рекомбинации в НК происходит следующим образом. После связывания остывшей электронно-дырочной

пары в экситон параллельно происходят излучательная рекомбинация экситона и его безызлучательная оже-рекомбинация с участием глубокого центра. Кроме того, не связавшиеся в экситоны электронно-дырочные пары рекомбинируют безызлучательно по многофононному механизму. Специфика безызлучательной оже-рекомбинации экситона с участием локального центра в данном случае заключается в следующем. Вначале происходит изменение заполнения локального центра, благодаря чему вероятности оже-процессов с выбросом горячей дырки и горячего электрона выравниваются. Далее процесс рекомбинации идет таким образом, что одновременно на центре распадаются два экситона с выбросом горячего электрона и горячей дырки. Собственно говоря, на этом процесс безызлучательной экситонной рекомбинации с участием локального центра и заканчивается. Остывшая пара опять может связаться в экситон и принять дальнейшее участие в рекомбинации.

Соотношение между концентрациями экситонов и свободных электронно-дырочных пар в рассматриваемом случае зависит от значений характеристических времен  $\tau_x$  и  $\tau_n$ , интенсивности возбуждения  $I$ , температуры  $T$  и энергии связи экситона  $E_x$ . Так, по мере понижения температуры  $T$  и увеличения энергии связи экситона  $E_x$  концентрация экситонов возрастает по сравнению с концентрацией электронно-дырочных пар, что и используется как одно из доказательств экситонной природы люминесценции в кремниевых НС.

### 3. Статистика и кинетика рекомбинации

Проведем расчет стационарных концентраций экситонов и свободных носителей заряда, а также времен релаксации экситонов и свободных носителей заряда для случаев I и II для НК с конкретными параметрами и покажем, каким образом в рамках используемой модели рекомбинации можно объяснить ряд экспериментальных результатов для кремниевых НС.

Вначале оценим поверхностную концентрацию локальных уровней на интерфейсе, при которой в квантовой нити (квантовой точке) имеется хотя бы один локальный центр. Все оценки и дальнейшие численные расчеты проведены для случая, когда диаметры квантовой нити и квантовой точки  $d$  равны 2.5 нм, длина квантовой нити  $h = 10$  мкм. Для нахождения требуемой концентрации можно воспользоваться условием  $N_S S = 1$ , где  $N_S$  — величина поверхностной концентрации центров, а  $S$  — площадь поверхности квантовой нити или квантовой точки, равная соответственно  $\pi dh$  и  $\pi d^2$ . Подстановка параметров дает значения порядка  $10^9 \text{ см}^{-2}$  для квантовой нити и  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  для квантовой точки. Их пересчет в „объемную“ плотность соответственно дает значения порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . С последними величинами и нужно сравнивать „объемные“ плотности

экситонов и электронов в НК, т.е. их количества, отнесенные к объему НК.

Согласно сказанному выше, при сравнительно низких интенсивностях возбуждения, соответствующих, например, использованию азотного лазера, для квантовых точек применять статистический подход при рассмотрении рекомбинации нельзя, поскольку в этом случае выполняется критерий  $N, N_x \leq 1$ . Его можно применять лишь в случае достаточно высоких уровней возбуждения, когда существенно возрастает роль оже-процессов высших порядков, приводящих к сублинейной зависимости интенсивности фотолюминесценции от уровня возбуждения (см., например, [4]).

При сравнительно низких уровнях возбуждения статистический подход может быть использован лишь для квантовых ям и квантовых нитей. В последнем случае удобно оперировать с концентрациями, нормированными на единицу длины [12]. Запишем систему уравнений, описывающих кинетику и статистику рекомбинации в квантовых нитях с использованием таких нормированных концентраций при достаточно больших отклонениях от равновесия:

$$\frac{dn_x}{dt} = \gamma_1 np - \gamma_2 n_x - \tau_{xr}^{-1} n_x - G_n n_t n_x - G_p p_t n_x, \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma_1 np + \gamma_2 n_x + G_n n_t n_x - C_n n p_t + \alpha^* d^2 I, \quad (2)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = -G_n n_t n_x + C_n n p_t + G_p p_t n_x - C_p n_t p, \quad (3)$$

$$n = p + p_t, \quad (4)$$

где  $n$ ,  $n_x$ ,  $p$  и  $n_t$  — концентрации электронов в зоне проводимости, экситонов, дырок в валентной зоне и электронов на локальных центрах соответственно;  $p_t = N_t - n_t$ ,  $N_t$  — концентрация локальных центров,  $\alpha^*$  — эффективный коэффициент поглощения, учитывающий многократное отражение света,  $I$  — интенсивность освещения,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — вероятности связывания пары в экситон и диссоциации экситона,  $\tau_{xr}$  — излучательное время жизни экситона,  $G_n$  и  $G_p$  — коэффициенты оже-процессов распада экситона на локальном центре с выбросом горячего электрона и горячей дырки,  $C_n$  и  $C_p$  — коэффициенты захвата электрона и дырки локальным центром с участием многофононных процессов. Разумеется, величины  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ,  $\tau_{xr}$ ,  $G_n$ ,  $G_p$ ,  $C_n$  и  $C_p$  являются функциями формы и размеров НК, а также температуры. Установление их функциональных зависимостей является задачей микроскопической теории.

Рассмотрим стационарный случай. Используя уравнение (3), можно определить концентрацию электронов на локальных уровнях:

$$n_t = \frac{(G_p n_x + C_n n) N_t}{(G_n + G_p) n_x + C_n n + C_p p}. \quad (5)$$

Суммируя уравнения (1) и (2), с учетом (5) получаем уравнение баланса генерации–рекомбинации:

$$\left( \frac{1}{\tau_{xr}} + \frac{G_p(G_n n_x + C_p p) N_t}{(G_n + G_p)n_x + C_n n + C_p p} \right) n_x + \frac{C_n(G_n n_x + C_p p) N_t n}{(G_n + G_p)n_x + C_n n + C_p p} = \alpha^* d^2 I. \quad (6)$$

Используя уравнения (1), (4) и (5), с учетом термодинамического соотношения между  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  [12] получим выражение, связывающее между собой концентрации экситонов и свободных электронов:

$$n_x \approx n \left( n - \frac{(G_n n_x + C_p p) N_t}{(G_n + G_p)n_x + C_n n + C_p p} \right) \times [n_0 \exp(-E_x/kT)]^{-1}, \quad (7)$$

где  $n_0$  — статистический экситонный фактор, а  $E_x$  — энергия связи экситона. Решая систему уравнений (6) и (7), можно найти концентрации свободных электронов и экситонов.

В случае I, когда концентрация экситонов много меньше, чем концентрация локальных уровней, для кремниевых квантовых нитей можно воспользоваться тем, что вероятность оже-процесса с выбросом горячего электрона превышает вероятность оже-процесса с выбросом горячей дырки, т.е.  $G_n > G_p$ . Кроме того, будем считать, что выполнены неравенства

$$C_n n \gg G_n n_x, \quad C_n n \gg C_p p, \quad G_n N_t \tau_{xr} \gg 1.$$

С учетом записанных неравенств уравнение баланса генерации–рекомбинации (6) сводится к виду

$$G_n N_t n_x \approx \alpha^* d^2 I, \quad (8)$$

откуда получается следующее выражение для  $n_x$ :

$$n_x \approx \alpha^* d^2 I / G_n N_t. \quad (9)$$

Внутренний квантовый выход экситонной ФЛ в данном случае равен

$$\eta \approx 1/\tau_{xr} G_n N_t, \quad (10)$$

а концентрация свободных электронов может быть определена из условия

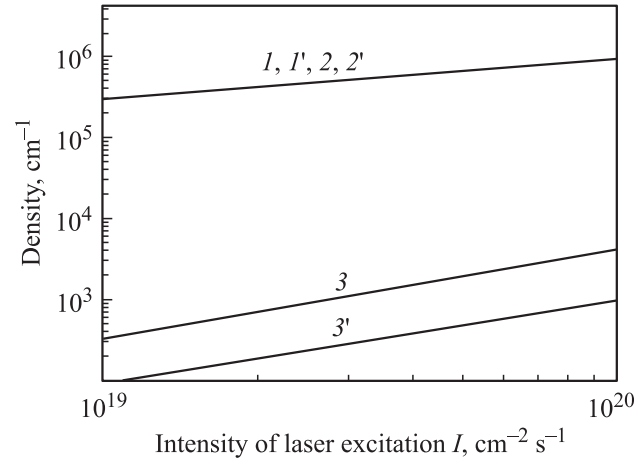
$$p_t \approx \frac{G_n N_t n_x}{C_n n} \approx n, \quad (11)$$

где  $p_t = N_t - n_t$  — концентрация дырок, связанных на локальных уровнях. Решая (11) с учетом (9), получим

$$n \approx \sqrt{\alpha^* d^2 I / C_n}. \quad (12)$$

Подставляя полученные выражения для  $n_x$  и  $n$  в неравенство  $C_n n \gg G_n n_x$ , находим критерий реализации случая I:

$$\frac{\sqrt{\alpha^* d^2 I C_n}}{G_n N_t} \ll 1. \quad (13)$$



**Рис. 1.** Зависимости концентраций свободных электронов ( $I, I'$ ), дырок, связанных на локальных центрах ( $2, 2'$ ), и экситонов ( $3, 3'$ ) в кремниевых квантовых нитях от интенсивности освещения при  $T = 300$  К и энергии связи экситона  $E_x = 0.1$  эВ. Концентрация локальных интерфейсных центров  $N_t, \text{cm}^{-1}$ :  $I-3 - 3 \cdot 10^6, I'-3' - 10^7$ .

Как видно из выражений (9) и (12), в данном случае концентрация экситонов зависит от интенсивности освещения линейно, а концентрация свободных электронов и дырок, связанных на локальных уровнях, пропорционально  $I^{1/2}$ . Внутренний квантовый выход экситонной ФЛ при этом значительно меньше единицы и уменьшается с увеличением концентрации локальных центров как  $1/N_t$ .

На рис. 1 приведены полученные в результате численного решения системы уравнений (5)–(7) зависимости концентрации дырок, связанных на локальных интерфейсных центрах, свободных электронов и экситонов от интенсивности возбуждения. Расчет был проведен для следующего набора параметров:

$$n_0 = 10^6 \text{ cm}^{-3}, \quad \alpha^* = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \quad d = 2.5 \text{ nm}, \\ T = 300 \text{ K}, \quad G_n = 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad G_p = 10 \text{ cm}^2/\text{s}, \\ C_n = 1 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad C_p = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \tau_{xr} = 10^{-5} \text{ s}.$$

Как видно из рис. 1, в стационарном случае концентрация экситонов в рассматриваемом диапазоне интенсивностей возбуждения на несколько порядков меньше, чем концентрация свободных электронов и дырок, связанных на локальных интерфейсных уровнях. По мере роста интенсивности освещения концентрации свободных электронов и дырок на локальных уровнях растут сублинейно, а концентрация экситонов увеличивается практически линейно. Наконец, как видно из рис. 1, концентрации свободных электронов и дырок, связанных на локальных уровнях, фактически одинаковы.

Проанализируем далее кинетику рекомбинации в случае короткого импульса возбуждения, когда длительность импульса  $t_i$  значительно меньше всех введенных выше характеристических времен, за исключением времен остывания и связывания электронно-дырочных

пар в экситоны. В этом случае за время действия импульса должно установиться квазиравновесие между электронно-дырочными парами и экситонами, а суммарная концентрация экситонов и электронно-дырочных пар должна определяться соотношением

$$n_x + n = \alpha^* d^2 I t_i, \quad (14)$$

где

$$n_x \approx \frac{n^2}{n_0 \exp(-E_x/kT)}.$$

В данной работе мы ограничимся рассмотрением случая, когда энергия связи экситона  $E_x$  достаточно велика, так что  $n_x \gg n$ . Так, например, при интенсивности освещения  $10^{22} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , длительности возбуждающего импульса  $10^{-8} \text{ с}$ , температуре 300 К и энергии связи экситона  $E_x = 0.3 \text{ эВ}$  концентрация свободных электронно-дырочных пар, по оценкам, составляет всего 1% от концентрации экситонов.

При этом в начальный момент времени после выключения импульса освещения получим

$$n_x(t = t_i) \approx \alpha^* d^2 I t_i, \quad (15)$$

а наличием свободных электронов и дырок можно пренебречь. Уравнения (1) и (2) в этом случае принимают следующий вид:

$$\frac{dn_x}{dt} \approx -\frac{n_x}{\tau_x^{\text{eff}}}, \quad (16)$$

$$\frac{dn}{dt} = G_n n_{t0} n_x - C_n p_{t0} n, \quad (17)$$

где

$$\tau_x^{\text{eff}} = (\tau_{xr}^{-1} + G_n n_{t0})^{-1}, \quad p_{t0} = N_t - n_{t0},$$

$n_{t0}$  — концентрация электронов на локальных центрах до включения освещения. Решением уравнения (16) с начальным условием (15) является следующая функция:

$$n_x(t) \approx \alpha^* d^2 I t_i \exp(-t/\tau_x^{\text{eff}}). \quad (18)$$

С учетом (18) решение уравнения (17) имеет следующий вид:

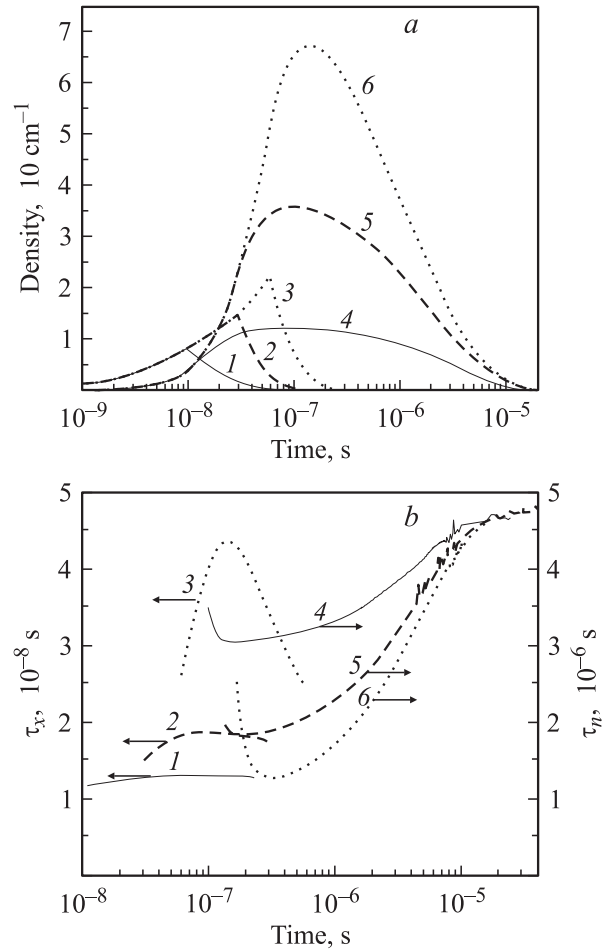
$$n(t) \approx \frac{\alpha^* d^2 I t_i G_n n_{t0} \tau_x^{\text{eff}}}{1 - \tau_x^{\text{eff}} C_n p_{t0}} [\exp(-C_n p_{t0} t) - \exp(-t/\tau_x^{\text{eff}})]. \quad (19)$$

Критерием справедливости (19) является неравенство  $\tau_x^{\text{eff}} C_n p_{t0} < 1$ .

На рис. 2 изображены временные зависимости избыточных концентраций и „мгновенных“ характеристических времен релаксации  $\tau_i = -n_i / (dn_i/dt)$  экситонов и свободных электронов, полученные численным решением системы кинетических уравнений для избыточных концентраций при произвольном отклонении от равновесия. Расчеты были проведены для случая

$$I = 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}, \quad E_x = 0.3 \text{ эВ}, \quad \gamma_1 = 10^9 \text{ см/с},$$

$$N_t = 10^6 \text{ см}^{-3}, \quad n_{t0} = 0.9 N_t.$$



**Рис. 2.** Временные зависимости избыточных концентраций экситонов и свободных электронов (а) и их „мгновенных“ времен релаксации (б) в кремниевых квантовых нитях при  $T = 300 \text{ К}$ ,  $E_x = 0.3 \text{ эВ}$ ,  $N_t = 10^6 \text{ см}^{-3}$ ,  $I = 20^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . 1–3 — соответствуют экситонам, 4–6 — свободным электронам. Длительность возбуждающего импульса  $t_{\text{imp}}$ , с: 1, 4 —  $10^{-8}$ ; 2, 5 —  $3 \cdot 10^{-8}$ ; 3, 6 —  $6 \cdot 10^{-8}$ .

Численные значения остальных параметров такие же, как и для рис. 1. Рассматривались возбуждающие импульсы освещения прямоугольной формы длительностью  $t_i = 10^{-8}$ ,  $3 \cdot 10^{-8}$  и  $6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . Как видно из рис. 2, а, за столь короткое время импульса концентрации экситонов и электронов не успевают выйти на свои стационарные значения. Видно также, что после выключения импульса кинетика релаксации экситонов монотонна, а электронов — немонотонна в согласии с проведенным выше теоретическим анализом. В то же время, как видно из рис. 2, б, импульсы указанной длительности не являются настолько короткими, чтобы „мгновенные“ времена релаксации оставались постоянными в течение всего времени релаксации. Мгновенные времена релаксации экситонов вначале увеличиваются, а затем уменьшаются, в то время как электронов — вначале уменьшаются, а затем возрастают. Причиной их

изменения является изменение заполнения интерфейсных уровней электронами в процессе релаксации.

Полученные выше результаты позволяют объяснить, почему в случае незапасивированного интерфейса интенсивность ФЛ крайне низка. Это происходит вследствие того, что образовавшиеся в результате связывания электронно-дырочных пар экситоны очень быстро безызлучательно распадаются на локальных интерфейсных уровнях, причем время их распада тем меньше, чем больше концентрация локальных уровней.

В случае II концентрация свободных электронов и дырок равны между собой. С учетом неравенства

$$(G_n + G_p)n_x \gg (C_n + C_p)n$$

уравнение генерационно-рекомбинационного баланса в стационарных условиях приобретает следующий вид:

$$\frac{n_x}{\tau_x} + \frac{n}{\tau_n} = \alpha^* d^2 I, \quad (20)$$

где

$$\tau_x = \left( \frac{1}{\tau_{xr}} + \frac{G_n G_p N_t}{G_n + G_p} \right)^{-1}, \quad \tau_n = \frac{G_n + G_p}{G_n C_n N_t}.$$

Соотношение между концентрациями экситонов и электронно-дырочных пар при этом определяется выражением

$$n_x = \frac{n^2}{n_0 \exp(-E_x/kT) + 1/\gamma_1 \tau_x}. \quad (21)$$

Отметим, что слагаемым  $1/\gamma_1 \tau_x$  мы ранее пренебрегали. Как показывают оценки с использованием значений  $\gamma_1 = 10^9$  см/с и  $\tau_x = 10^{-6}$  с, оно может стать существенным только в случае больших энергий связи экситона и низких температур, когда  $E_x/kT > 25$ . Его учет повлияет только на величину концентрации электронно-дырочных пар, которая в данном случае значительно меньше концентрации экситонов.

Как видно из соотношений (20) и (21), зависимости концентраций экситонов и электронно-дырочных пар от интенсивности освещения и от других параметров, входящих в уравнения, могут быть найдены аналитически в общем случае. Однако для кремниевых НК актуальной является ситуация, когда темп рекомбинации экситонов существенно превышает темп рекомбинации электронно-дырочных пар, т.е.  $n_x/\tau_x \gg n/\tau_n$ . В этом случае получаем

$$n_x \approx \alpha^* d^2 I \tau_{rx}, \quad (22)$$

$$n \approx \left\{ \left[ n_0 \exp\left(-\frac{E_x}{kT}\right) + \frac{1}{\gamma_1 \tau_x} \right] \alpha^* d^2 I \tau_x \right\}^{1/2}. \quad (23)$$

Из приведенных выражений видно, что, как и в случае I, концентрация экситонов с ростом интенсивности освещения  $I$  растет линейно, а концентрация электронно-дырочных пар — как  $I^{1/2}$ .

На рис. 3 приведены полученные в результате решения уравнений (17) и (18) зависимости концентраций

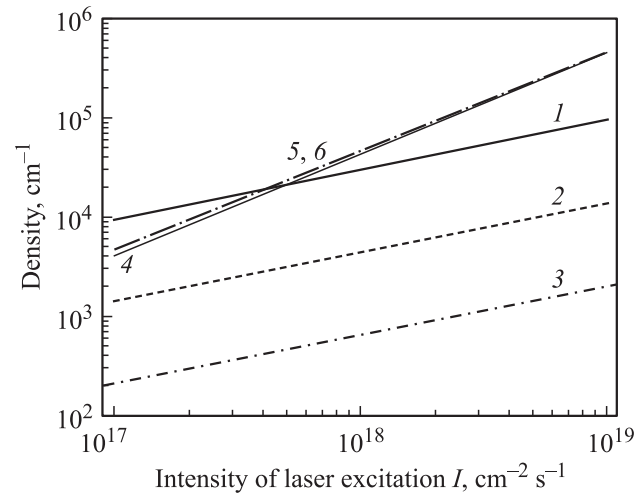


Рис. 3. Зависимости концентраций электронно-дырочных пар (1–3) и экситонов (4–6) в кремниевых квантовых нитях от интенсивности освещения при  $T = 300$  К,  $N_t = 10^4$  см<sup>-1</sup>. Энергия связи экситона  $E_x$ , эВ: 1, 4 — 0.1; 2, 5 — 0.2; 3, 6 — 0.3.

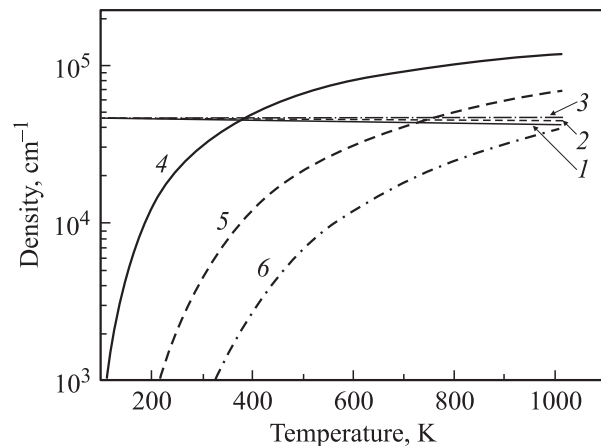


Рис. 4. Температурные зависимости концентраций экситонов (1–3) и электронно-дырочных пар (4–6) в кремниевых квантовых нитях при интенсивности возбуждения  $I = 10^{18}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Энергия связи экситонов  $E_x$ , эВ: 1, 4 — 0.1; 2, 5 — 0.2; 3, 6 — 0.3.

экситонов и электронно-дырочных пар от интенсивности освещения. Расчет проводился для концентрации локальных интерфейсных центров  $N_t = 10^4$  см<sup>-1</sup> и того же набора остальных параметров, что использовался и для рис. 1.

Из рис. 3 видно, во-первых, что зависимости концентрации экситонов от интенсивности освещения практически всегда линейны, даже в том случае, когда концентрация электронно-дырочных пар превышает концентрацию экситонов. Небольшая сверхлинейность зависимости 4 в области относительно малых интенсивностей возбуждения связана с тем, что сильное неравенство  $n_x/\tau_x \gg n/\tau_n$  в этом случае не выполняется. Во-вторых, несмотря на то что концентрация электронно-дырочных

пар существенно уменьшается при увеличении энергии связи экситона, концентрация экситонов при этом изменяется слабо. Наконец, как видно из рис. 4, где приведены зависимости концентраций экситонов и электронно-дырочных пар от температуры, концентрация экситонов относительно слабо изменяется с ростом температуры. Все это свидетельствует о том, что во всех этих случаях выполняется неравенство  $n_x/\tau_x > n/\tau_n$ , т.е. темп рекомбинации экситонов превышает темп рекомбинации электронно-дырочных пар.

Кинетика рекомбинации для короткого импульса возбуждения в случае II, рассчитанная в тех же приближениях, что и для случая I, но с учетом равенства  $p = n$  и неравенства  $n_x/\tau_x \gg n/\tau_n$ , описывается следующими формулами:

$$n_x(t) \approx \alpha^* d^2 I t_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_x}\right), \quad (24)$$

$$n(t) \approx \sqrt{\alpha^* d^2 I t_i n_0} \exp\left(-\frac{E_x}{kT}\right) \exp\left(-\frac{t}{2\tau_x}\right), \quad (25)$$

т.е. характеристическое время спада концентрации электронов равно  $2\tau_x$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Сравним между собой результаты, полученные в случаях I и II. Как видно из рис. 1 и 3, концентрация свободных электронов в случае I сопоставима с суммарной концентрацией экситонов и электронно-дырочных пар в случае II, несмотря на то что концентрация поверхностных центров в случае I на 3 порядка больше, чем в случае II. Для того чтобы получить подобные результаты тогда, когда безызлучательная рекомбинация носит исключительно многофононный характер, необходимо, во-первых, предположить, что кроме глубоких уровней существуют достаточно мелкие уровни (уровни прилипания для дырок) большой концентрации, а концентрация глубоких уровней остается низкой независимо от степени пассивации интерфейса. В то же время при использовании подхода данной работы накопление большого количества дырок на локальных глубоких центрах естественно объясняется быстрым оже-процессом распада экситонов (с выбросом горячего электрона).

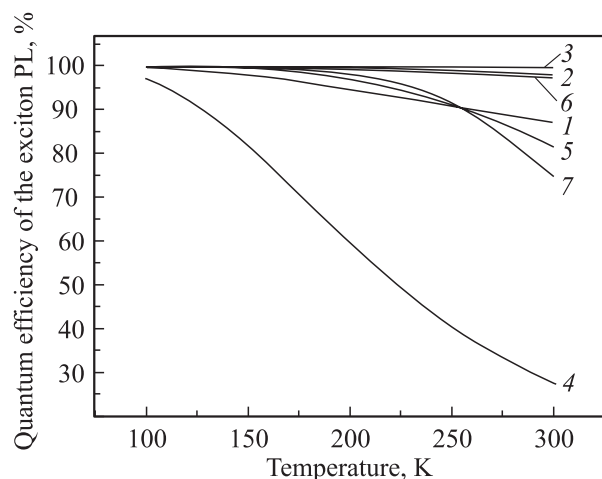
В приведенном рассмотрении размеры кремниевых НК и характер их окружения (концентрация интерфейсных центров) не варьировалась. Очевидно, однако, что при сравнении с экспериментом необходимо проводить усреднение как по размерам НК, так и по параметрам интерфейсного окружения. Тем не менее ряд экспериментальных результатов, полученных в работах [2,3,5,16] для случая пористого кремния, можно объяснить с позиций данной работы даже без учета распределения нитей по размерам, учитывая лишь, что нити одинаковых размеров могут иметь различное окружение. Так, в частности, согласно результатам, полученным для случаев I и II, интенсивность

экситонной ФЛ  $I_x^{\text{PL}} = n_x/\tau_{xr}$  возрастает с понижением температуры из-за увеличения концентрации экситонов и роста вероятности излучательной экситонной рекомбинации  $\tau_{xr}^{-1} \propto T^{-1/2}$  [12]. Этот рост интенсивности ФЛ соответствует экспериментальным зависимостям из работы [2]. Более сильное возрастание  $I_x^{\text{PL}}$  при понижении температуры для свежеприготовленных образцов пористого кремния, наблюдавшееся в работе [16], может быть объяснено уменьшением скорости рекомбинации экситонов в кристаллической подложке при понижении температуры. Экспериментальные зависимости концентрации свободных носителей заряда от температуры, полученные для окисленных нитей с низкой концентрацией интерфейсных уровней [17], качественно согласуются с зависимостями, приведенными на рис. 4. Естественное объяснение в рамках использованной модели находит линейность зависимости интенсивности экситонной ФЛ от интенсивности освещения, наблюдающаяся в пористом кремнии в области достаточно низких уровней возбуждения [3,5]. Она связана с тем, что как излучательная, так и безызлучательная рекомбинация экситонов квадратичны относительно концентрации электронно-дырочных пар.

Полученные результаты позволяют объяснить существенное изменение внутреннего квантового выхода фотолюминесценции в зависимости от концентрации локальных интерфейсных центров. Так, в случае низкой концентрации локальных уровней (рис. 3 и 4) внутренний квантовый выход ФЛ кремниевых НК, по нашим оценкам, превышает 10%, в то время как в случае большой концентрации локальных уровней (рис. 1) он меньше 0.01%. Эти примеры показывают, насколько существенную роль играет окружение нанокристаллов, изменяя на порядки внутренний квантовый выход ФЛ отдельных НК даже при абсолютно одинаковых других их параметрах (например, одинаковых размерах НК).

В то же время модель рекомбинации, не учитывающая безызлучательного распада экситона на локальных интерфейсных центрах, не позволяет объяснить низкие значения внутреннего квантового выхода ФЛ в кремниевых НС, состоящих из НК примерно одинаковых размеров с большой средней концентрацией локальных уровней. Это иллюстрирует рис. 5, на котором для указанного выше набора параметров (за исключением безызлучательного времени жизни экситонов  $\tau_{xl}$ , полагавшегося в данном случае бесконечно большим) показаны зависимости внутреннего квантового выхода экситонной ФЛ от температуры. Параметрами различных кривых являются значения энергии связи экситона и концентрации локальных интерфейсных центров. Как видно из рисунка, по мере увеличения  $E_x$  и понижения температуры внутренний квантовый выход экситонной ФЛ стремится к 100% даже при очень высоких концентрациях локальных интерфейсных центров.

Методы самоорганизации, активно используемые при получении полупроводниковых НС в настоящее время, не позволяют получить НК одинаковых размеров и тем



**Рис. 5.** Температурные зависимости внутреннего квантового выхода экситонной фотолуминесценции в кремниевых квантовых нитях при интенсивности возбуждения  $I = 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Параметры расчета  $E_x$  (эВ) и  $N_t$  ( $\text{см}^{-1}$ ): 1 — 0.1 и  $10^6$ , 2 — 0.2 и  $10^6$ , 3 — 0.3 и  $10^6$ , 4 — 0.1 и  $10^7$ , 5 — 0.2 и  $10^7$ , 6 — 0.3 и  $10^7$ , 7 — 0.3 и  $10^8$ .

более с одинаковым интерфейсом. Уже сама по себе дисперсия размеров НК может существенно затруднять интерпретацию экспериментальных результатов. В качестве примера в этом отношении можно привести работу [8]. В этой работе после получения ансамбля близких по своим размерам кремниевых НК исследовалась ФЛ отдельных кремниевых квантовых точек. Как оказалось, свет излучает только небольшая часть всех НК. Это может означать, что либо их размеры немного отличаются, что сказывается на зависимости излучательного времени жизни экситонов от размера НК (см. [12]), либо, что более вероятно, у разных квантовых точек реализуется различный интерфейс, причем хорошо запассивированным является интерфейс только некоторых НК.

## 5. Заключение

В настоящей работе предложена новая модель рекомбинации в полупроводниковых наноструктурах, включающая оже-механизм экситонной безызлучательной рекомбинации с участием глубоких локальных уровней интерфейса.

Показано, что даже в условиях, когда для отдельного нанокристалла можно использовать статистический подход в описании рекомбинации, закономерности рекомбинационных процессов могут оказаться совершенно различными для структур с сильно отличающимися концентрациями интерфейсных центров.

Установлено, что предложенная модель позволяет непротиворечиво объяснить ряд экспериментальных результатов, полученных для кремниевых наноструктур. В частности, только привлечение безызлучательного

механизма рекомбинации экситонов с зависящим от концентрации локальных интерфейсных уровней временем жизни позволяет объяснить как линейность зависимости интенсивности фотолуминесценции от уровня возбуждения, так и низкий внутренний квантовый выход фотолуминесценции в наноструктурах с незапассивированным интерфейсом.

Показано также, что при доминировании безызлучательного канала экситонной рекомбинации концентрация свободных носителей заряда в кремниевых наноструктурах должна возрастать с увеличением интенсивности освещения  $I$  пропорционально  $I^{1/2}$ .

Авторы выражают благодарность проф. Д.В. Корбутяку, В.Г. Литовченко и Э.Б. Каганович за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (гранты №№ Ф 7/284-2001 и 2 М/204-2001), а также фонда INTAS (грант Call 2001 NANO-0444).

## Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. *УФН*, **168**, 577 (1998).
- [3] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polissky, F. Koch. *Phys. St. Sol. (b)*, **215**, 871 (1999).
- [4] А.В. Саченко, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников. *ФТП*, **34**, 1445 (2000).
- [5] М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **36**, 344 (2002).
- [6] В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, О.А. Шалыгина, В.Л. Лясковский, Е.А. Муляров, С.А. Гаврилов, И. Масумото. *ЖЭТФ*, **121**, 1362 (2002).
- [7] В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Е.А. Муляров, С.Г. Тиходеев. *ЖЭТФ*, **114**, 700 (1998).
- [8] E.A. Mularov, E. Zhukov, V.S. Dneprovskii, Y. Masumoto. *Phys. Rev. B*, **62**, 7420 (2000).
- [9] В.С. Бабиченко, Л.В. Келдыш, А.П. Силин. *ФТТ*, **22**, 1238 (1980).
- [10] T. Takagahara. *Phys. Rev. B*, **47**, 4569 (1993).
- [11] M.G. Lisachenko, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Ju. Timoshenko. *Phys. St. Sol. (a)*, **182**, 297 (2000).
- [12] Yu.V. Kryuchenko, A.V. Sachenko. *Physica E*, **14**, 299 (2002).
- [13] A. Hangleiter. *Phys. Rev. B*, **35**, 9149 (1987).
- [14] A. Hangleiter. *Phys. Rev. B*, **37**, 2594 (1988).
- [15] A.V. Sachenko, A.P. Gorban', V.P. Kostlyov. *Semicond. Phys. Quant. Electron. and Optoelectron.*, **3**, 5 (2000).
- [16] A.M. Evstigneev, A.V. Sachenko, G.A. Sukach, M.A. Evstigneev, S.V. Svechnikov. *Proc. SPIE*, **2648**, 396 (1995).
- [17] Б.В. Каменев, В.Ю. Тимошенко. *Поверхность*, № 11, 91 (1998).
- [18] J. Valenta, R. Juhasz, J. Linnros. *J. Luminesc.*, **98**, 15 (2002).

Редактор Т.А. Полянская



## On the statistics and kinetics of recombination in semiconductor nanostructures

*A.V. Sachenko, Yu.V. Kryuchenko*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** A new model is proposed to describe the observed peculiarities of recombination in semiconductor nanostructures. Like other models the exciton states are taken into account, but in addition to standard radiative exciton recombination a channel of nonradiative exciton Auger decomposition at local interface states has been considered too. Statistics and kinetics of recombination in semiconductor nanocrystals are considered both at low and high concentrations of local interface states. The case of a low excitation level, when statistical consideration of recombination in particular nanocrystals is no longer valid, is also analyzed. It is shown, that the account of the nonradiative exciton Auger channel of recombination via interface states makes it possible to explain both the linear dependence of the photoluminescence intensity on the excitation level and the low quantum efficiency of the photoluminescence.