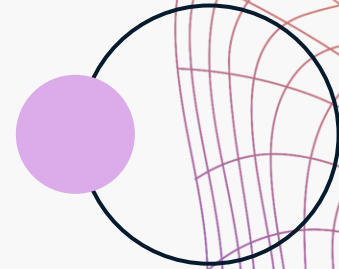




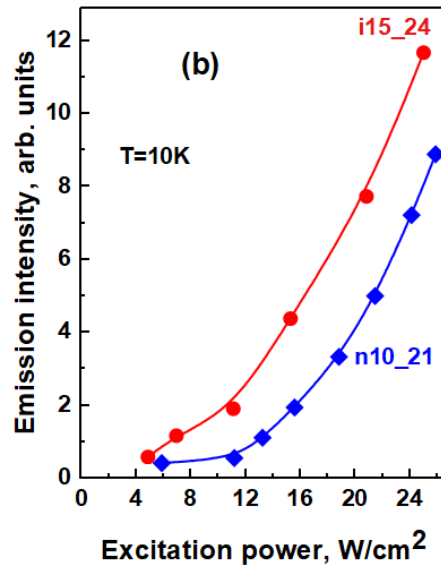
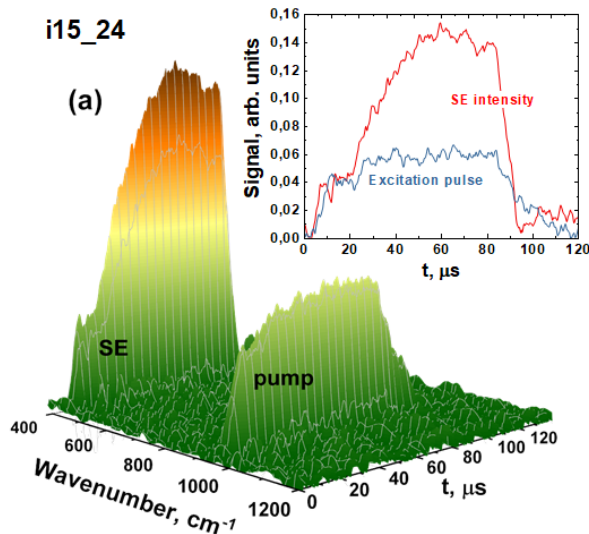
# Безызлучательные процессы рекомбинации носителей заряда в узкозонных полупроводниках

Аспирант 1 года обучения  
ИФМ РАН  
**Мажукина К. А.**

Научный руководитель:  
Зав. лаб. ИФМ РАН,  
к.ф.-м.н. **Румянцев В. В.**



## Квантовые ямы:



**Безызлучательные процессы рекомбинации ограничивают возможность достижения инверсии населенности в лазерных структурах и снижают чувствительность в ИК - фотоприемниках.**



**01.**  
**Введение**

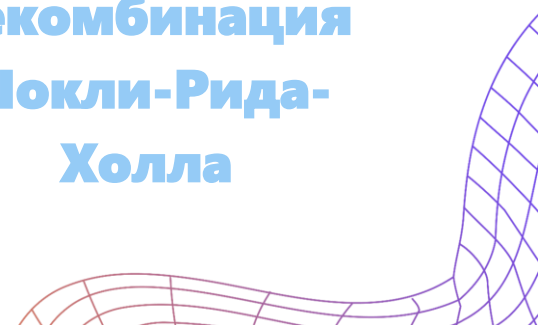
**02.**  
**Механизмы  
рекомбинации**

**03.**  
**Излучательная  
рекомбинация**

**04.**  
**Плазмонная  
и фононная  
рекомбинации**

**05.**  
**Оже-  
рекомбинация**

**06.**  
**Рекомбинация  
Шокли-Рида-  
Холла**



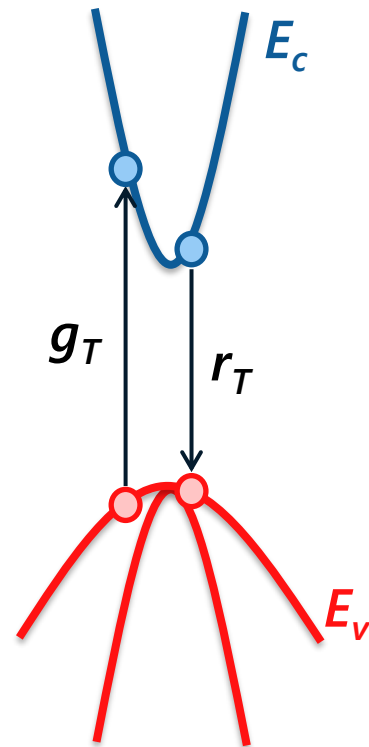
## Уравнение непрерывности:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= g_n - \frac{\nabla j_n}{e} + g_{nT} - r_{nT} \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= g_p + \frac{\nabla j_p}{e} + g_{pT} - r_{pT}\end{aligned}$$

генерация носителей  
в результате внешних  
воздействий

учет диффузии и  
дрейфа носителей

тепловые генерация и  
рекомбинация  
носителей



# Введение

Если рассмотреть случай, что 1.  $g_n = g_p$  (биполярная генерация) и 2. пространственная однородность:

**Уравнение для неравновесных носителей:**

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = -\frac{\Delta n}{\tau} = G - R \rightarrow \text{зависят от концентрации неравновесных носителей}$$

**По опр.: время жизни носителей:**

$$\tau = \frac{\Delta n}{R - G}$$

**При стационарной генерации:**

$$\Delta n = g\tau$$

**Релаксация неравновесной концентрации, когда  $\tau$  не зависит от  $n$ :**

$$\Delta n = \Delta n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

# Экспериментальные методики

## Измерения в условии стационарной генерации

Лазеры накачки:

- непрерывный диодный лазер с длиной волны 808 нм;
- непрерывный диодный лазер с длиной волны 980 нм;
- волоконный лазер с длиной волны 1.9 мкм;
- непрерывный CO<sub>2</sub> – лазер с длиной волны 10.6 мкм .

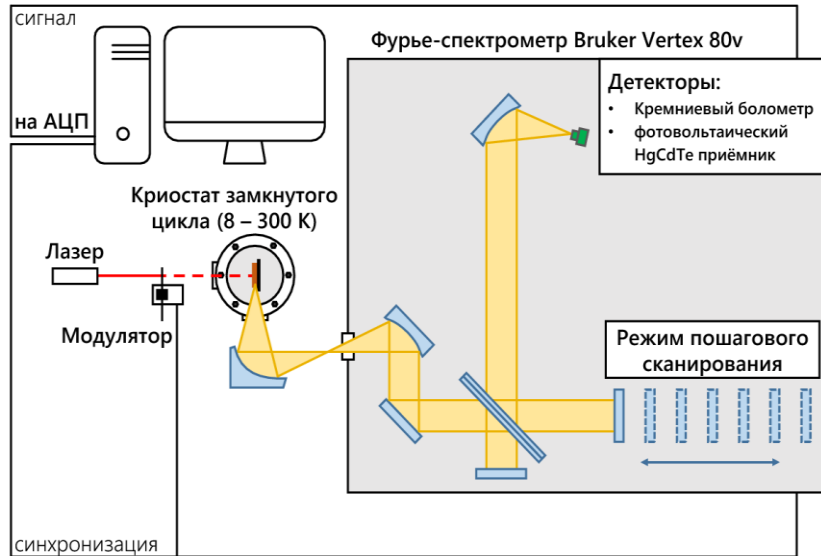


Схема экспериментальной установки для исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов

## Измерения релаксации неравновесной концентрации

Прямая методика исследования релаксации сигнала фотоотклика при межзонном возбуждении короткими (1.5 пс – 10 нс) импульсами длинноволнового излучения

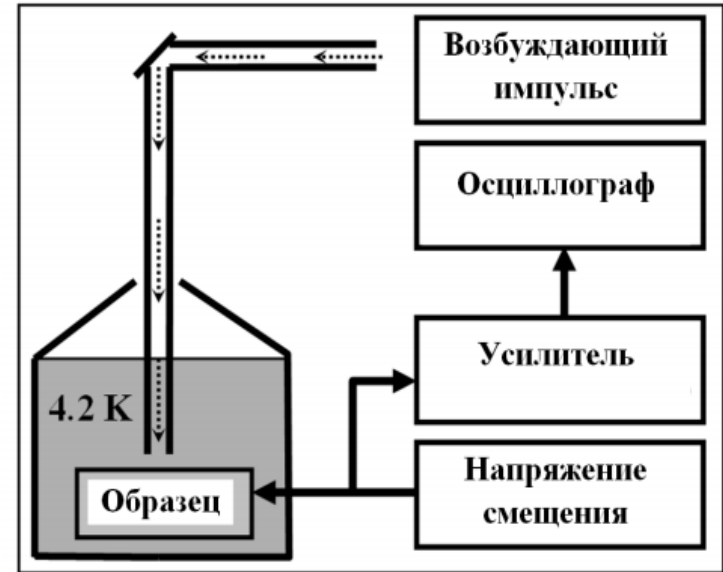
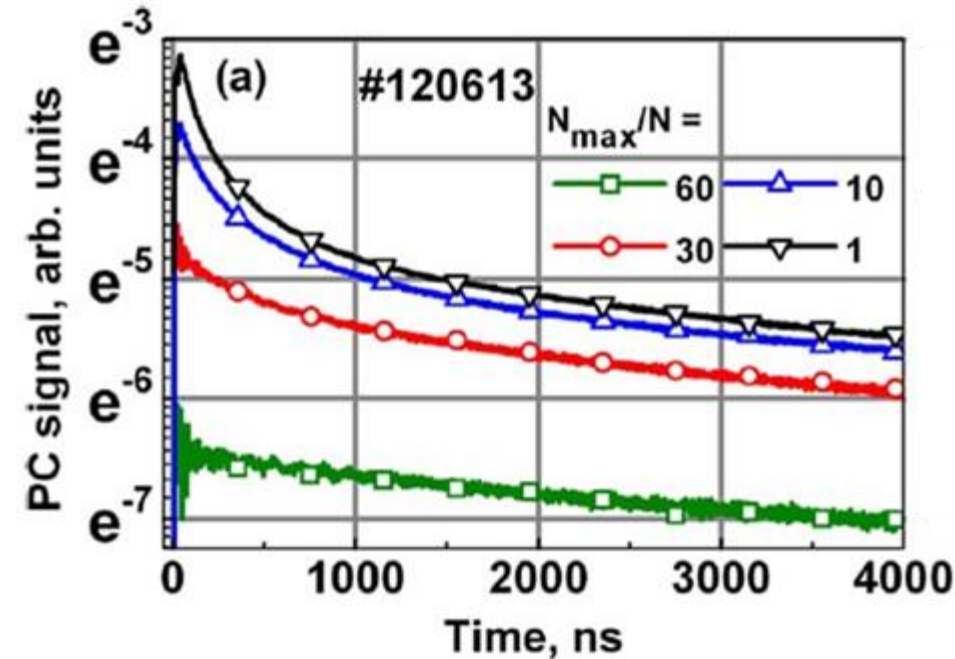


Схема экспериментальной установки для исследования кинетики релаксации фотопроводимости

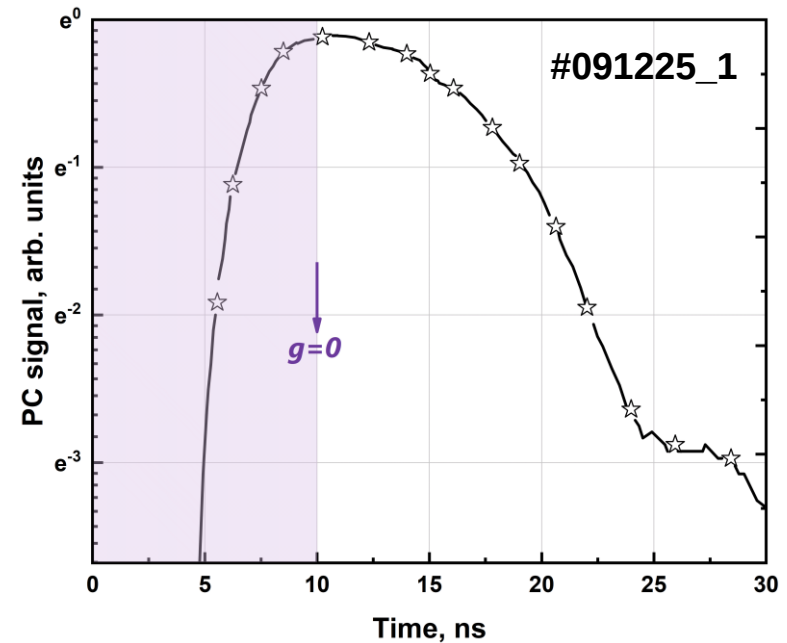
# Эксперимент с временным разрешением

## Объемные пленки:



Релаксация кинетики ФП объемной пленки 120613 ( $E_g = 87 \text{ meV}$ ) при возбуждении короткими оптическими импульсами (7 нс) с энергией кванта 150 мэВ.  $T = 4.2 \text{ K}$ .

## Квантовые ямы:



Релаксация межзонной ФП структуры с квантовой ямой ( $E_g = 14 \text{ meV}$ ) при возбуждении оптическими импульсами наносекундной длительности с энергией кванта 72 мэВ.  $T = 4.2 \text{ K}$ .



01.

**Введение**

02.

**Механизмы  
рекомбинации**

03.

**Излучательная  
рекомбинация**

04.

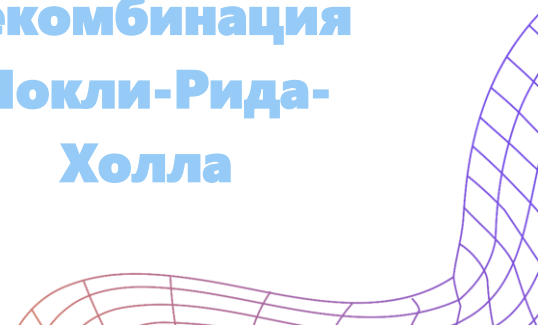
**Плазмонная  
и фононная  
рекомбинации**

05.

**Оже-  
рекомбинация**

06.

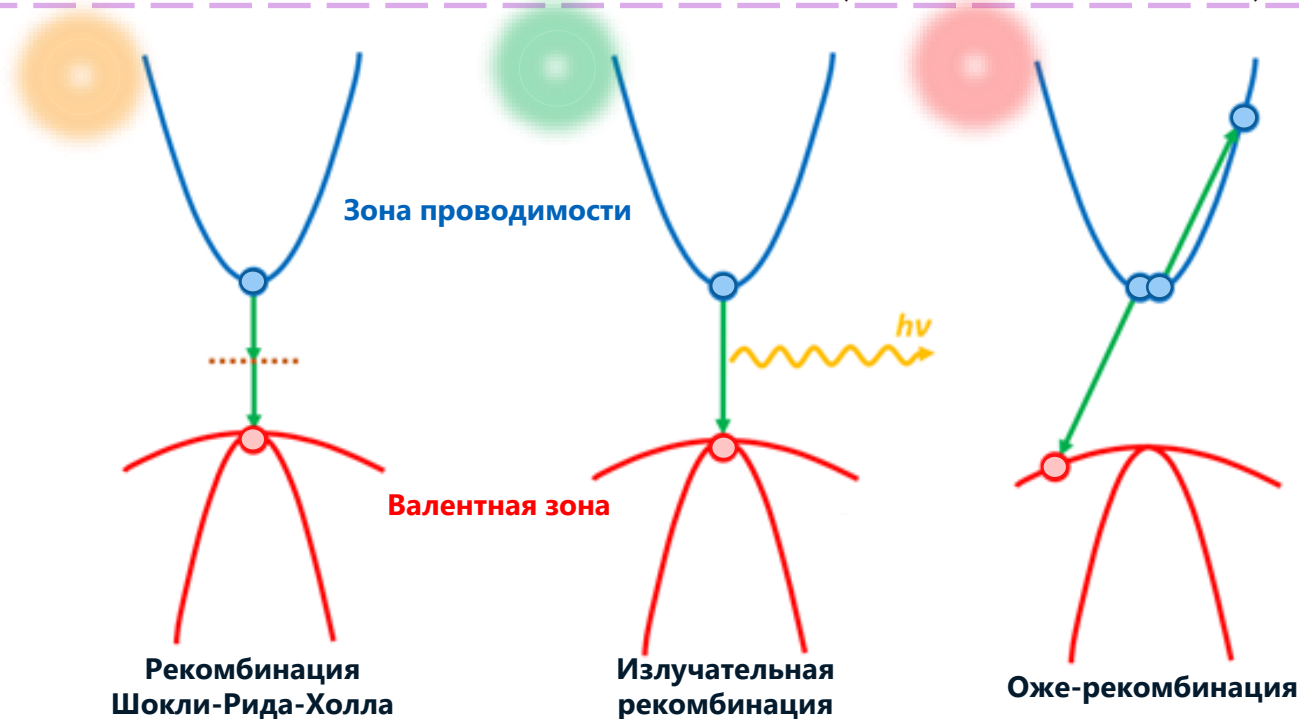
**Рекомбинация  
Шокли-Рида-  
Холла**



# Основные механизмы рекомбинации

Скорость рекомбинации:

$$R = An + Bn^2 + Cn^3 = n \left( \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{RR}} + \frac{1}{\tau_{AR}} \right)$$





01.  
Введение

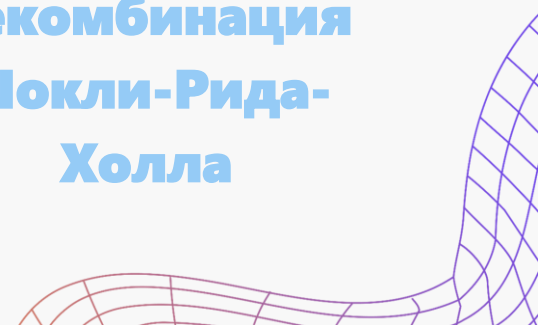
02.  
Механизмы  
рекомбинации

03.  
Излучательная  
рекомбинация

04.  
Плазмонная  
и фононная  
рекомбинации

05.  
Оже-  
рекомбинация

06.  
Рекомбинация  
Шокли-Рида-  
Холла



# Излучательная рекомбинация

**Излучательная рекомбинация** - межзонная рекомбинация электронов и дырок с испусканием фотона.

Скорость рекомбинации:

$$R = Bnp$$

В условиях теплового равновесия скорость генерации электронов и дырок равна скорости рекомбинации.

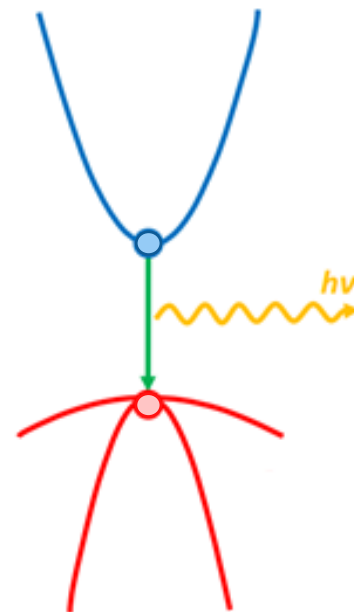
Скорость генерации:

$$G = Bn_0p_0$$

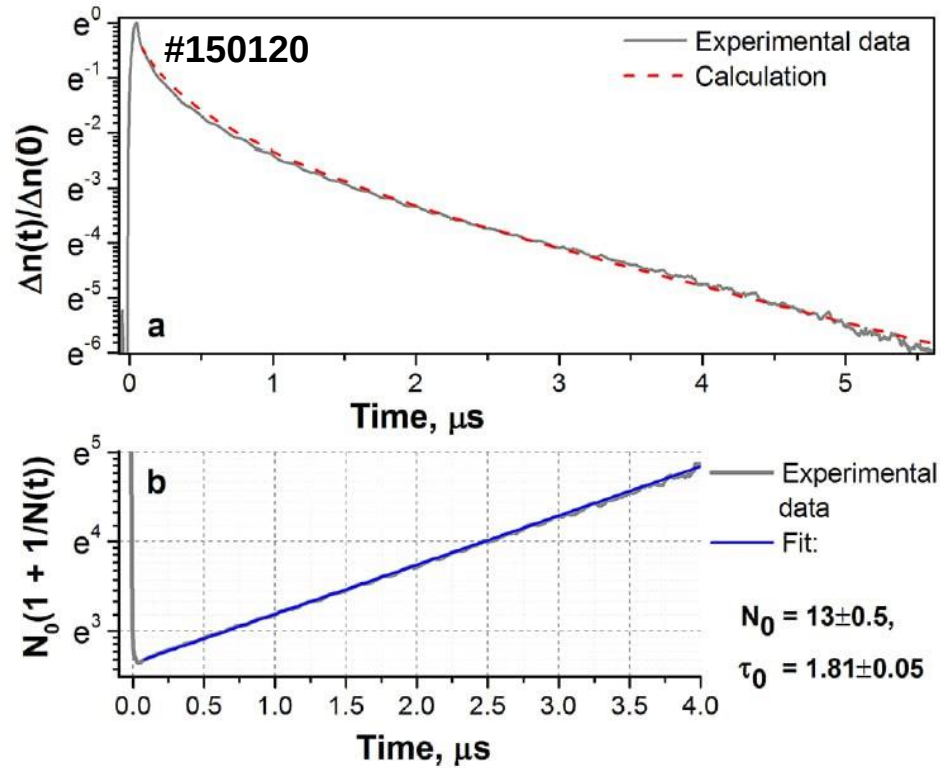
Тогда время излучательной рекомбинации принимает вид:

Время излучательной рекомбинации:

$$\tau_{RR} = \frac{\Delta n}{R - G} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)}$$



# Эксперимент с временным разрешением



$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = -\frac{\Delta n}{\tau_{RR}}$$

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta n(0)(n_0 + p_0)}{(n_0 + p_0 + \Delta n(0)) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) - \Delta n(0)}$$

где  $\tau_0 = B/(n_0 + p_0)$  – время излучательной рекомбинации в пределе  $\Delta n \ll n_0, p_0$

Обратная зависимость принимает вид экспоненциальной функции со смещением:

$$1 + \frac{1}{N(t)} = \left(1 + \frac{1}{N_0}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)$$

где  $N(t) = \frac{\Delta n(t)}{n_0 + p_0}$ ,  $N_0 = N(0)$

(а) Кинетика ФП структуры с квантовыми ямами ( $E_g = 140 \text{ meV}$ ) при межзонном возбуждении короткими оптическими импульсами (7 нс).  $T = 77 \text{ K}$ . (б) Обратная зависимость кинетики ФП.

# Излучательная рекомбинация

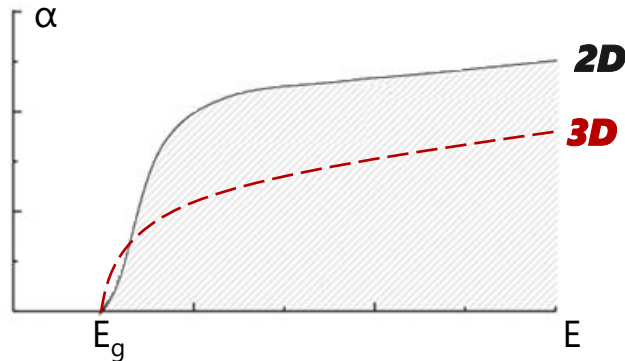
Скорость генерации пропорциональна квадрату собственной концентрации носителей заряда и равна скорости поглощения фотонов при температуре  $T$  [Roosbroeck and Shockley, 1954]:

**Скорость генерации:**

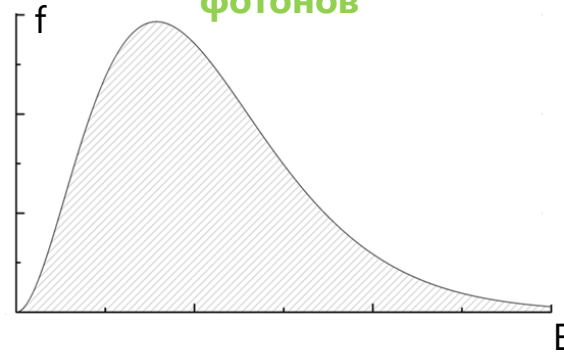
$$G_{rad} = Bn_i^2 = \frac{8\pi}{h^3 c^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon(E) \alpha(E) E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1}$$

коэффициент поглощения

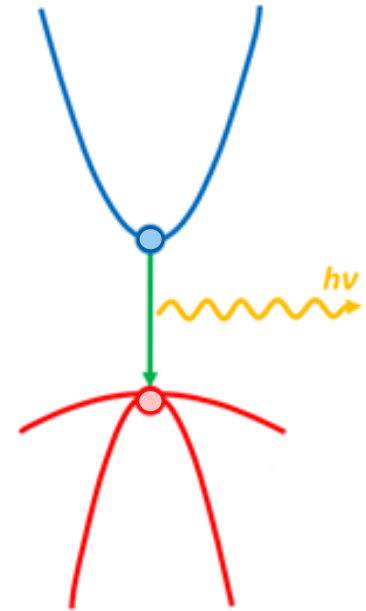
тепловое распределение фотонов



Зависимость коэффициента поглощения от энергии излучения



Зависимость числа фотонов в единичном интервале энергии от  $E$



# Излучательная рекомбинация

## Скорость генерации:

$$G_{rad} = B n_i^2 = \frac{8\pi}{h^3 c^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon(E) \alpha(E) E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1}$$

$$G_{rad} \sim \int_{E_g}^\infty \frac{E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)} \sim \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) [E_g^2 + 3k_B T E_g + 3.75 k_B^2 T^2] \sim n_i^2$$

## Упрощения:

1.  $\alpha(E) \sim St(E - E_g)$ ,
2.  $\varepsilon(E) \approx const$ ,
3.  $E_g / kT \gg 1$

$$\tau_{RR} \sim \frac{1}{E_g^2}$$

Тогда коэффициент излучательной рекомбинации (**B**) принимает вид:

## Коэффициент излучательной рекомбинации:

$$B = 5.8 \cdot 10^{-13} \sqrt{\varepsilon_\infty} \left( \frac{300/T}{m_e + m_h} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 + \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) [E_g^2 + 3k_B T E_g + 3.75 k_B^2 T^2]$$

$$\tau_{RR} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)}$$



**С уменьшением** ширины запрещенной зоны **увеличивается** время излучательной рекомбинации (при фиксированной концентрации носителей) и важными становятся безизлучательные процессы рекомбинации



01.

**Введение**

02.

**Механизмы  
рекомбинации**

03.

**Излучательная  
рекомбинация**

04.

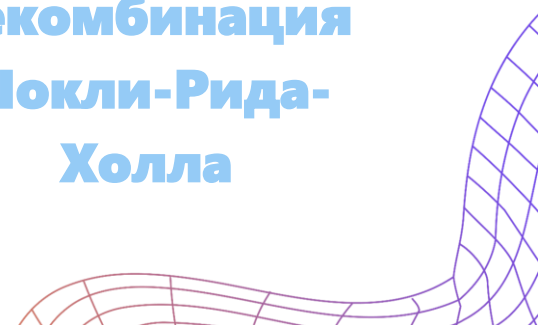
**Плазмонная  
и фононная  
рекомбинации**

05.

**Оже-  
рекомбинация**

06.

**Рекомбинация  
Шокли-Рида-  
Холла**



# Плазмонная и фононная рекомбинация

**Плазмонная рекомбинация** – межзонная рекомбинация электронов и дырок с испусканием плазменных волн.

Возможна при определенной концентрации носителей заряда и/или определенной массе носителей заряда, чтобы ширина запрещенной зоны была сравнима с энергией коллективных колебаний электронного или дырочного газа.

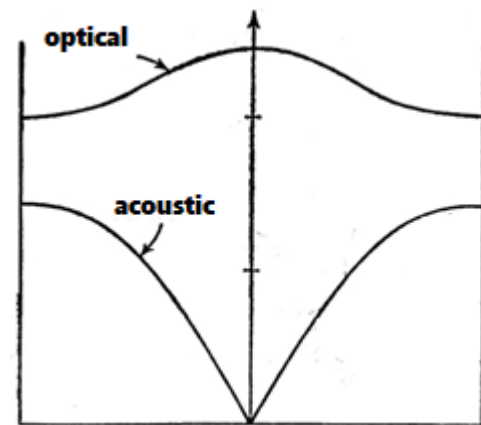
**Фононная рекомбинация** – межзонная рекомбинация электронов и дырок с испусканием оптического фонона.

Ширина запрещенной зоны должна быть сравнима с энергией оптического фонона (~20 мэВ для CdTe-подобных оптических фононов и (~15 мэВ для HgTe-подобных оптических фононов).

**HgCdTe,  $T = 77\text{ K}$**

| $n_{\text{th}}, \text{cm}^{-3}$ | $E_{\text{pl}}, \text{meV}$ |
|---------------------------------|-----------------------------|
| $10^{17}$                       | 32                          |
| $10^{16}$                       | 14                          |

Дисперсионная зависимость фононов



**Очень быстрые процессы ( $\tau \sim 10^{-12}\text{ c}$ ), возможные в полупроводниках с очень малой шириной запрещенной зоны ( $E_g \sim \text{десятки мэВ}$ )**



**01.**  
**Введение**

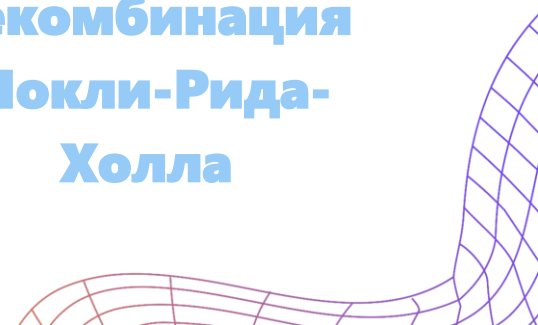
**02.**  
**Механизмы  
рекомбинации**

**03.**  
**Излучательная  
рекомбинация**

**04.**  
**Плазмонная  
и фононная  
рекомбинации**

**05.**  
**Оже-  
рекомбинация**

**06.**  
**Рекомбинация  
Шокли-Рида-  
Холла**



# Пороговая энергия оже-рекомбинации

Пороговая энергия оже-рекомбинации ( $E_{th}$ ) – min суммарная кинетическая энергия начальной системы трех частиц, требуемая для выполнения законов сохранения энергии и импульса при оже-процессе.

## Законы сохранения энергии и импульса:

$$E_g + \frac{\hbar^2(k_1^2 + k_2^2)}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h} = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_e};$$

$$k_1 + k_2 + k_h = k_f;$$

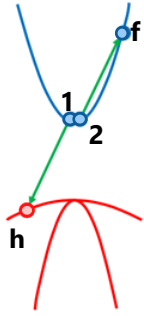
## Пороговая энергия оже-рекомбинации:

$$E_{th} = \frac{E_g \mu}{1 + \mu}, \text{ где } \mu = \frac{m_e}{m_h}$$

Рассматривая аналогичным образом процесс с участием двух тяжелых  $h$  и  $\bar{e}$  (AM<sub>3</sub> – процесс), получим:

$$E_{th} \approx E_g$$

AM<sub>1</sub> – процесс с участием двух  $\bar{e}$  и тяжелой  $h$  с простыми параболическими зонами дисперсии.



$$E_{th} \sim \frac{m_e}{m_h} E_g \sim \frac{E_g^2}{m_h}$$

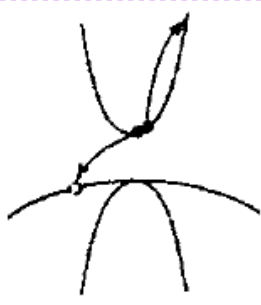
**T=300 K**

|      | $E_g$ , eV | $E_{th}$ , eV |
|------|------------|---------------|
| GaAs | 1.42       | 0.45          |
| GaSb | 0.70       | 0.22          |
| InAs | 0.35       | 0.05          |
| InSb | 0.18       | 0.01          |

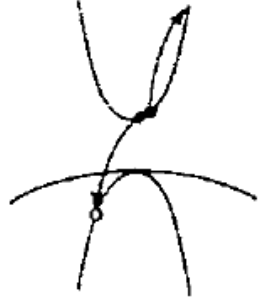


**В силу законов сохранения энергии и импульса в процессе оже-рекомбинации могут участвовать носители только с суммарной энергией выше  $E_{th}$**

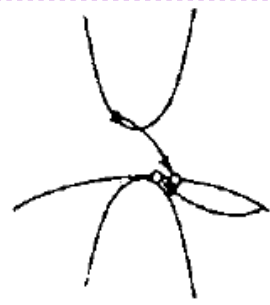
# Оже-рекомбинация



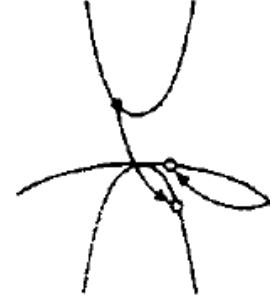
AM-1



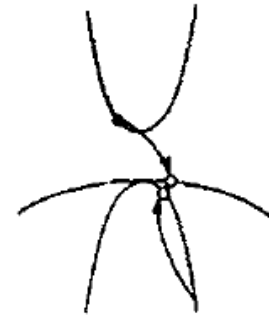
AM-2



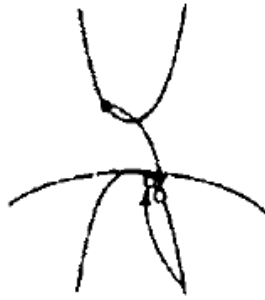
AM-3



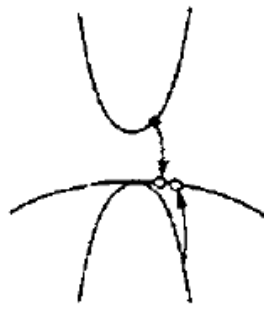
AM-4



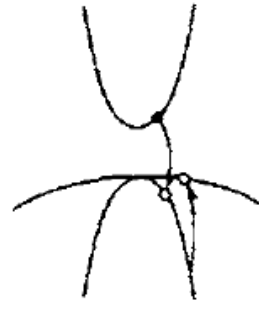
AM-5



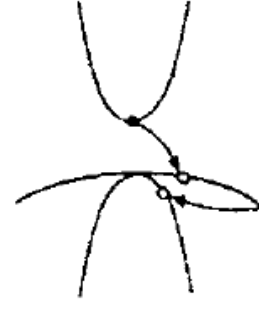
AM-6



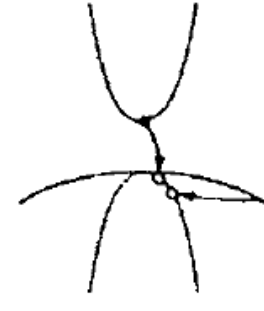
AM-7



AM-8



AM-9



AM-10

# Оже-рекомбинация

Время жизни оже-рекомбинации [Beattie and Landsberg, 1959]:

**Время оже-рекомбинации:**

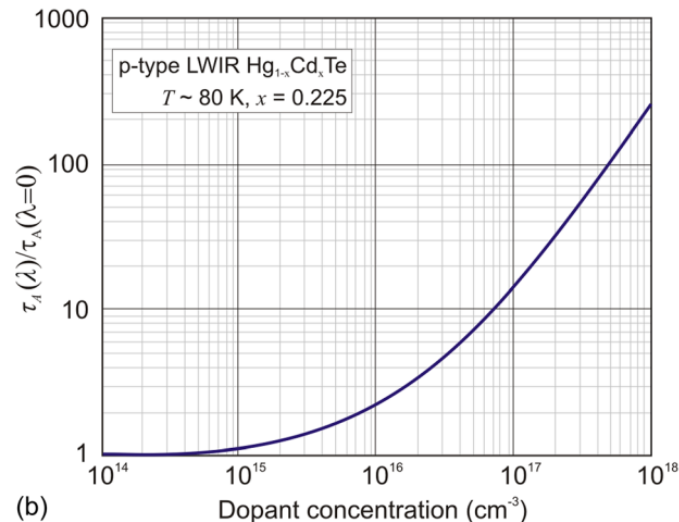
$$\tau_{AR} = \frac{2n_i\tau_i}{(n_0 + \Delta n)(n_0 + p_0 + \Delta n)}$$

Время жизни относительно  $AM_1$  процесса в собственном п/п:

$$\tau_i = \frac{3.8 \cdot 10^{-18} \varepsilon_\infty^2 \sqrt{1 + \mu(1 + 2\mu)} \left(\frac{E_g}{kT}\right)^{3/2} \frac{1}{n_i^2} \exp\left[\frac{\mu}{1 + \mu} \frac{E_g}{kT}\right]}{J_{ab} \cdot |F_1 F_2|^2}$$

безразмерный интеграл,  
описывающий экранировку  
носителей заряда

интеграл перекрытия  
блоховских функций  
взаимодействующих частиц



Отношение времени жизни с учетом экранировки к времени жизни без ее учета ( $\lambda = 0$ ) для р-типа  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ .

**В подавляющем большинстве работ интеграл, описывающий экранировку носителей заряда, опускается.**

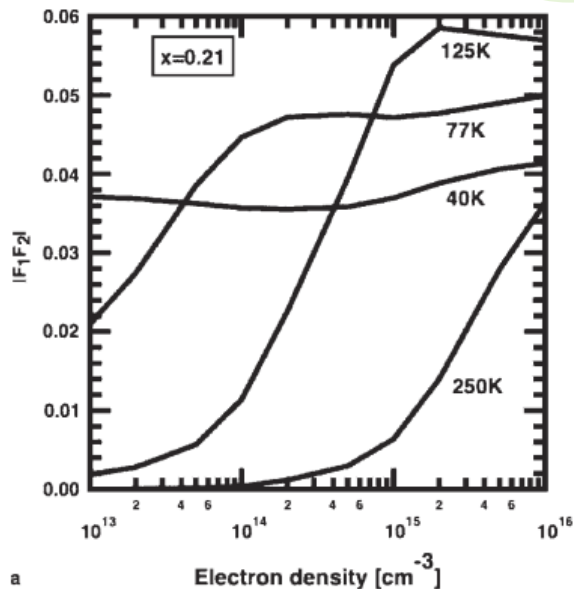
# Оже-рекомбинация

## Время жизни:

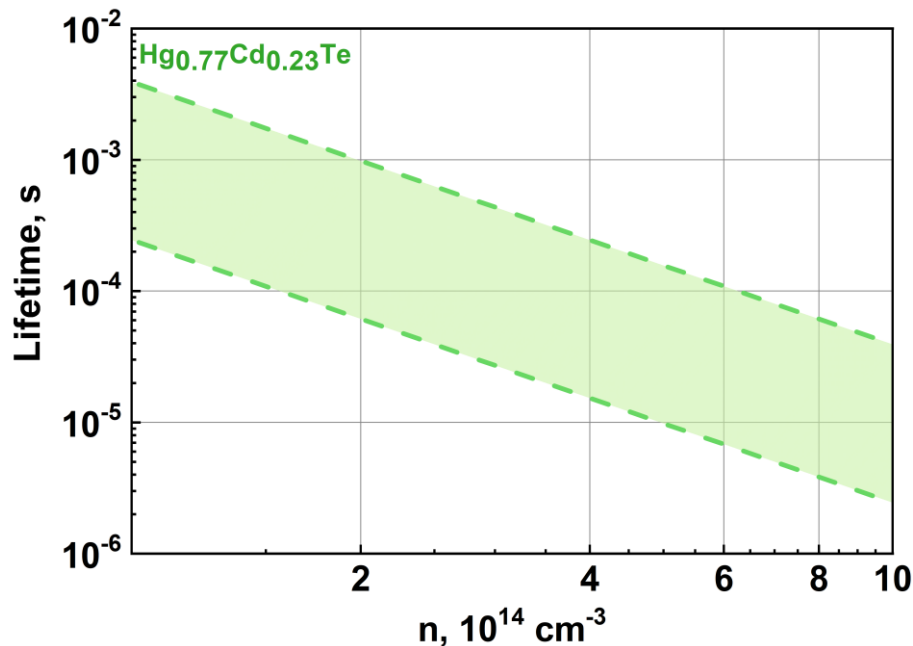
$$\tau_i = \frac{7.6 \cdot 10^{-18} \varepsilon_{\infty}^2 \sqrt{1 + \mu} (1 + 2\mu) \left( \frac{E_g}{kT} \right)^{3/2} \exp \left[ \left( \frac{1 + 2\mu}{1 + \mu} \right) \frac{E_g}{kT} \right]}{m_e \cdot |F_1 F_2|^2}$$

## Параметры для HgCdTe:

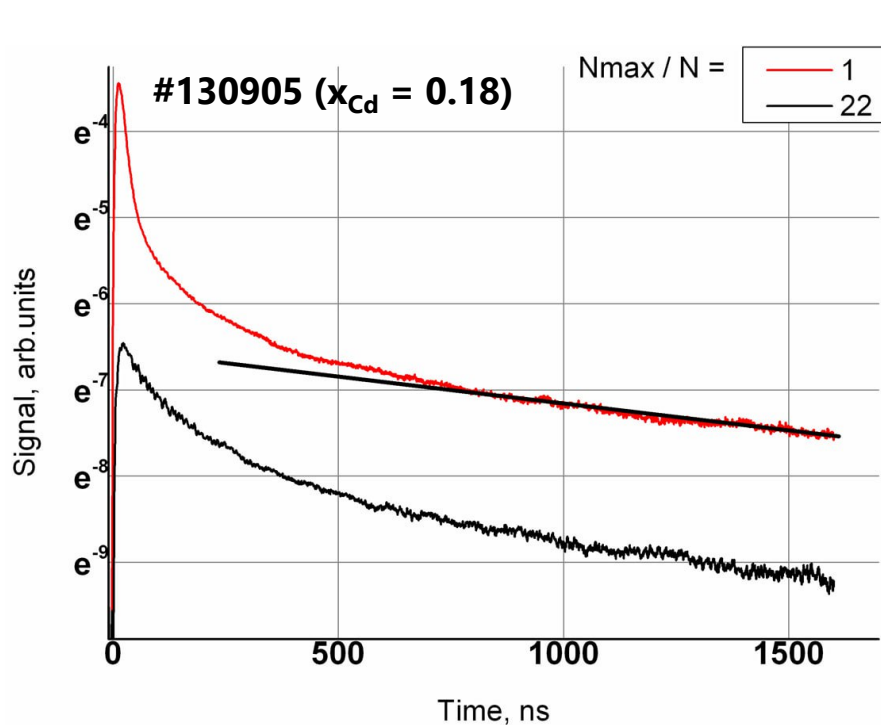
$|F_1 F_2|$  - подгоночный параметр, варьируемый в диапазоне от 0.05 до 0.25



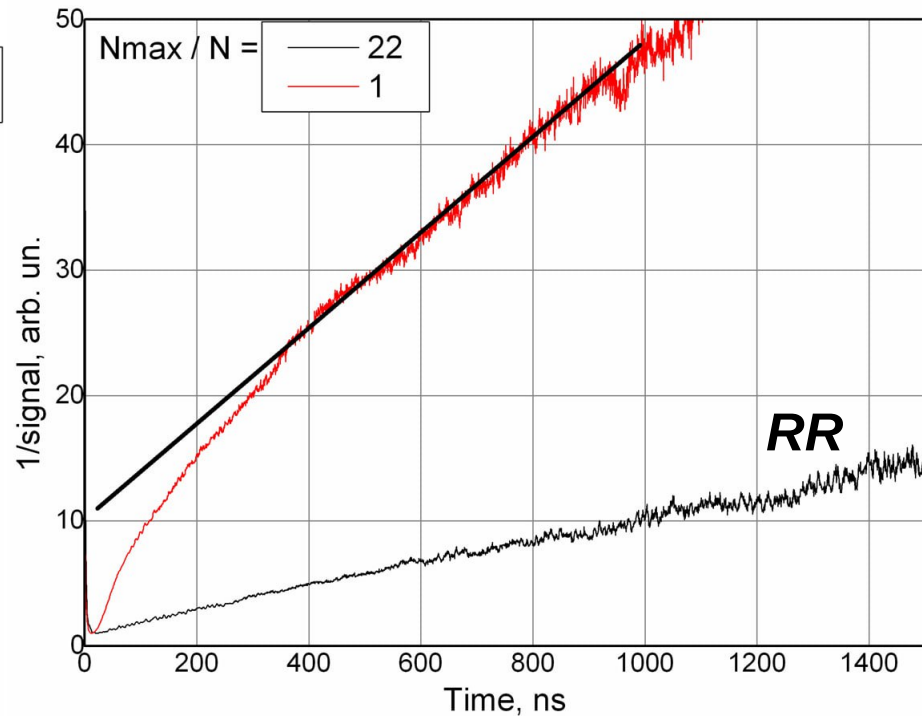
Значения интеграла перекрытия от концентрации носителей и температуры для  $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ . []



# Эксперимент с временным разрешением



Релаксация кинетики ФП объемной пленки ( $E_g = 25$  meV) при межзонном возбуждении короткими оптическими импульсами (7 нс).  $T = 4.2$  K.



Обратная зависимость кинетики ФП.



**01.**  
**Введение**

**02.**  
**Механизмы  
рекомбинации**

**03.**  
**Излучательная  
рекомбинация**

**04.**  
**Плазмонная  
и фононная  
рекомбинации**

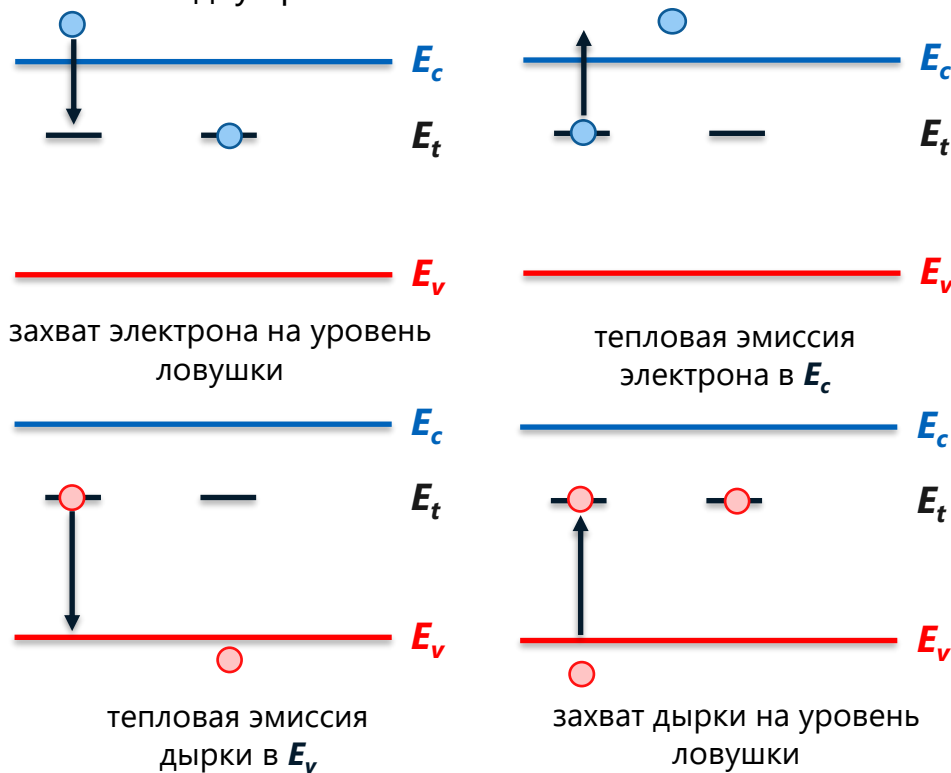
**05.**  
**Оже-  
рекомбинация**

**06.**  
**Рекомбинация  
Шокли-Рида-  
Холла**



# Рекомбинация через примеси и дефекты

Будем рассматривать простые центры рекомбинации, которые могут захватывать/отдавать один электрон ( $\bar{e}$ ), те находиться только в двух различных состояниях.



Четыре типа элементарных процессов при рекомбинации электронов и дырок через примесные центры.

# Рекомбинация через примеси и дефекты

Темп захвата  $\bar{e}$  из  $E_c$  на ловушки:

$$r_{nT} = \alpha_n N_t [1 - f(E_t)] n$$

коэффициент захвата  $\bar{e}$  на ловушки

полная концентрация  $\bar{e}$  в зоне

Эмиссия  $\bar{e}$  с ловушек в  $E_c$ :

$$g_{nT} = \beta_n N_t f(E_t)$$

коэффициент, зависящий от природы ловушек и температуры

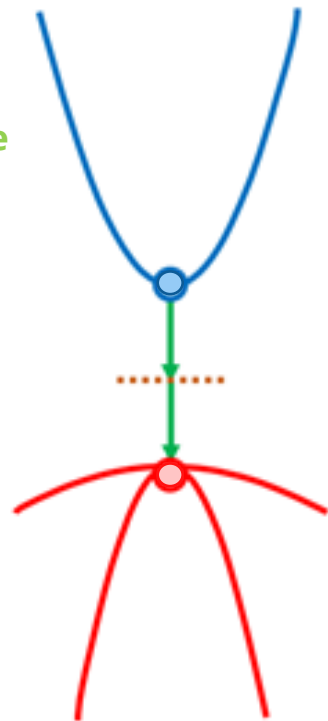
В состоянии термодинамического равновесия:

$$\alpha_n N_t [1 - f_0] n_0 = \beta_n N_t f_0$$

$$f_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \text{ где } n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right)$$

$$f_0 = \frac{p_1}{p_0 + p_1}, \text{ где } p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right)$$

где  $n_1$  и  $p_1$  - концентрации носителей в зоне, когда уровень Ферми совпадает с уровнем ловушки



# Рекомбинация через примеси и дефекты

Тогда суммарные темпы захвата электронов и дырок имеют вид:

**Суммарный темп захвата  $\bar{e}$  на ловушки:**

$$R_n = \alpha_n N_t [(1 - f(E_t))n - f(E_t)n_1]$$

**Суммарный темп захвата  $h$  на ловушки:**

$$R_p = \alpha_p N_t [f(E_t)p - (1 - f(E_t))p_1]$$

А уравнения для неравновесных носителей принимают вид:

**Уравнения для неравновесных носителей:**

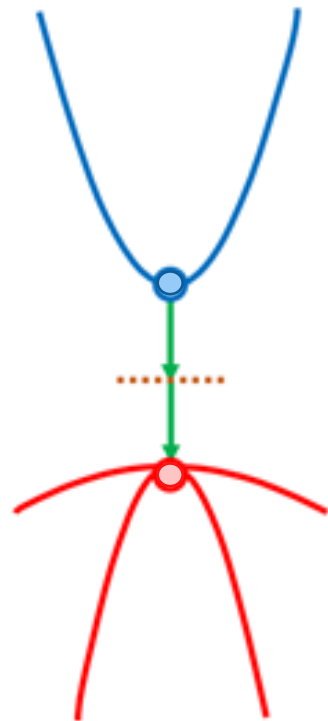
$$\frac{dn}{dt} = g_n - R_n = g_n - \alpha_n N_t [n(1 - f) - n_1 f]$$

$$\frac{dp}{dt} = g_p - R_p = g_p - \alpha_p N_t [p f - p_1 (1 - f)]$$

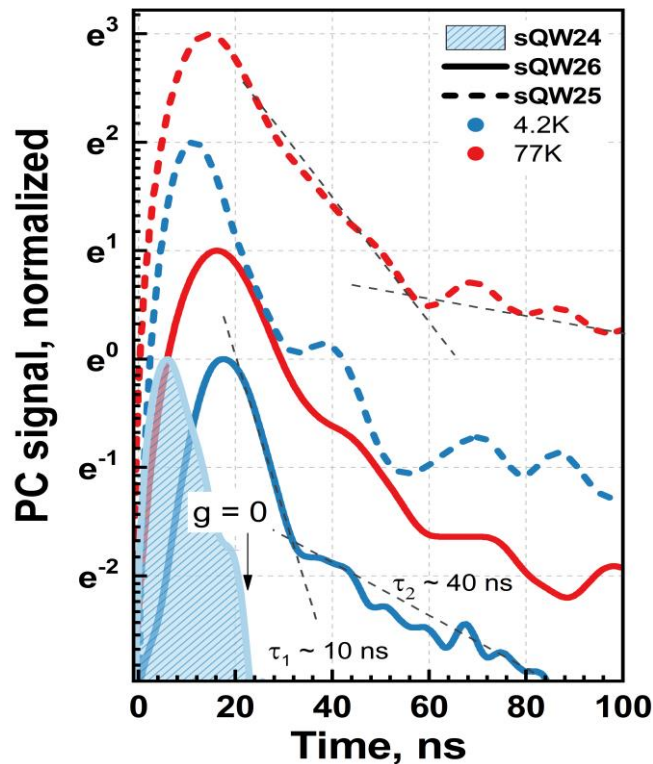
$$p - p_0 = n - n_0 + N_t (f - f_0)$$



**Поскольку уравнения для неравновесных носителей нелинейны, то в общем случае закон изменения концентраций  $\bar{e}$  и  $h$  не выражается экспонентой.**



# Нестационарный процесс



Релаксация кинетики ФП одиночных КЯ при межзонном возбуждении короткими оптическими импульсами ( $\sim 10$  нс).

При биполярном возбуждении темп рекомбинации электронов определяется избыточной концентрацией и электронов, и дырок; поскольку и те, и другие изменяют заполнение ловушек.  $\Delta n \neq \Delta p$ . Решая уравнения 2 порядка, получаем зависимость неравновесных носителей, которая принимает вид:

$$\Delta n(\Delta p) = B_{n(p)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + C_{n(p)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Таким образом, изменение избыточных концентраций электронов и дырок описывается 2 экспонентами  $\rightarrow$  существуют 2 времени релаксации (одинаковых для электронов и дырок).

## Частный случай:

Если концентрация ловушек велика и температура низкая,

$$N_t^0 \gg n_0 + n_1, N_t^- \gg p_0 + p_1$$

$N_t$  – равновесная концентрация пустых(0), заполненных(-) ловушек.

то  $\tau_1$  – время захвата электронов,  $\tau_2$  – время захвата дырок.

# Малая концентрация ловушек

Избыточные концентрации электронов и дырок можно считать одинаковыми, т.е.  $\Delta n = \Delta p$

Время рекомбинации в модели Шокли-Рида-Холла:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$

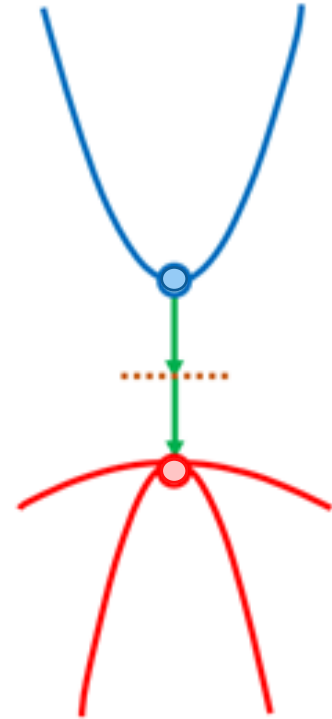
$$n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right)$$

$$p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right)$$

где  $n_1$  и  $p_1$  - концентрации носителей в зоне, когда уровень Ферми совпадает с уровнем ловушки



**При малой концентрации ловушек время жизни для электронов и дырок одно и зависит от уровня возбуждения.**



## Частные случаи

### Время рекомбинации ШРХ:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$

Если уровень возбуждения мал, т.е.  $\Delta n \ll (n_0 + n_1), (p_0 + p_1)$

### Время рекомбинации ШРХ при малом уровне возбуждения:

$$\tau_0 = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1) + \tau_{n0}(p_0 + p_1)}{n_0 + p_0}$$

При высоком уровне возбуждения, т.е.  $\Delta n \gg (n_0 + n_1), (p_0 + p_1)$

### Время рекомбинации ШРХ при высоком уровне возбуждения:

$$\tau_{\infty} = \tau_{n0} + \tau_{p0} = 1/\alpha_n N_t + 1/\alpha_p N_t$$

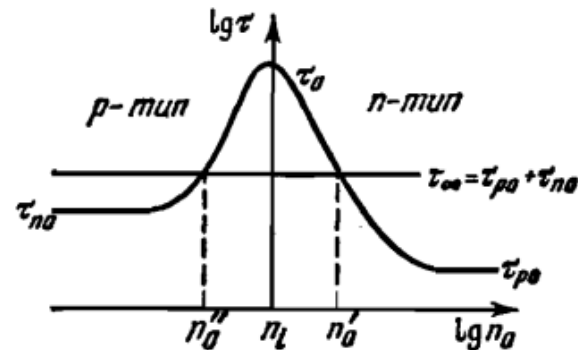
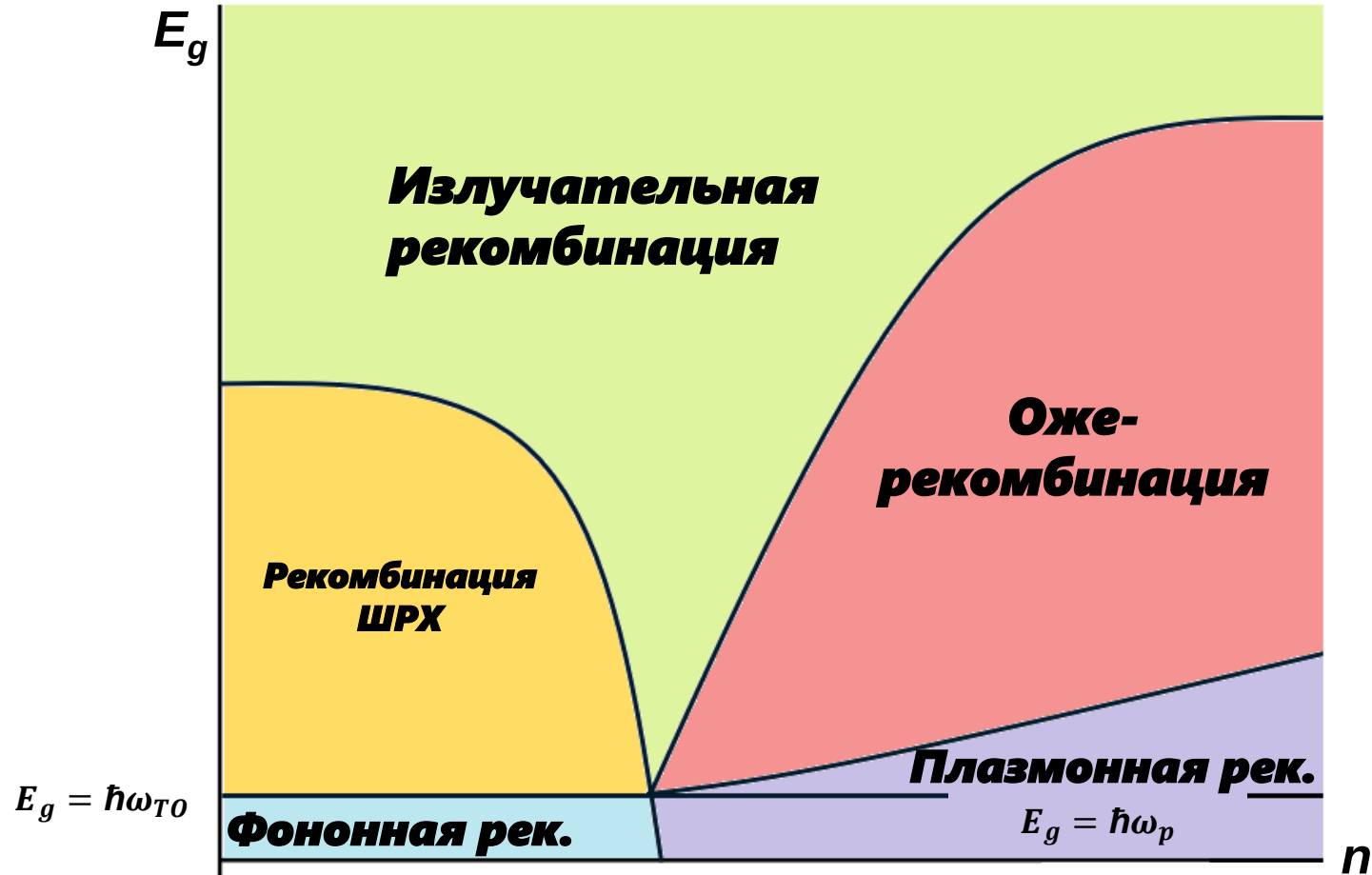


Рис. 9.7. Время жизни неравновесных электронов и дырок при бесконечно малом ( $\tau_0$ ) и бесконечно большом ( $\tau_{\infty}$ ) уровнях возбуждения.



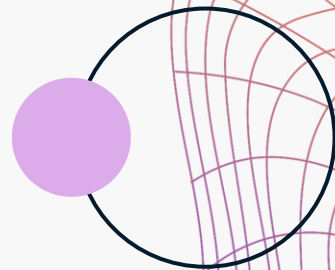
- Если уровень возбуждения мал, то время перестает зависеть от  $\Delta n$ .
- При высоком уровне возбуждения время жизни одинаково для  $e$  и  $h$  не зависит от концентрации неравновесных носителей, а определяется меньшим коэффициентом захвата.

# Доминирующие механизмы рекомбинации





**Спасибо за внимание!**



# Малая концентрация ловушек

Избыточные концентрации электронов и дырок можно считать одинаковыми, т.е.  $\Delta n = \Delta p$

**Скорость рекомбинации:**

$$R = \frac{np - n_0 p_0}{\tau_{n0}(p + p_1) + \tau_{p0}(n + n_1)}$$

Полагая  $n = n_0 + \Delta n$  и  $p = p_0 + \Delta n$ , получим

**Скорость рекомбинации:**

$$R = \frac{n_0 + p_0 + \Delta n}{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)} \Delta n$$

И соответственно

**Время рекомбинации в модели Шокли-Рида-Холла:**

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$



**При малой концентрации ловушек времена жизни для  $\bar{e}$  и  $h$  одинаковые и зависят от уровня возбуждения.**

