Received: December 11, 2013 Materials Physics and Mechanics 18 (2013) 171-178

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С МАСШТАБНЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ СОСТАВА

А.В. Шиляев[1], А.А. Грешнов[1], Н.Л. Баженов[1], К.Д. Мынбаев[1,2*]

[1]Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194029, Россия

[2]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,

механики и оптики, Кронверкский пр. 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия

*e-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

Аннотация. Рассмотрены модельные представления о процессах рекомбинации в твердом растворе, содержащем значительные флуктуации состава, и, соответственно, потенциала. При моделировании учитывались инжекция носителей, их динамика в случайном потенциале, энергетическая релаксация на фононах, захват на дефекты, излучательная и безызлучательная рекомбинация. По результатам моделирования установлено, что основной причиной наблюдаемого экспериментально эффекта интенсивной люминесценции из образцов твердых растворов с масштабными флуктуациями состава является существенное повышение концентрации носителей в областях флуктуационных минимумов ширины запрещенной зоны.

1. Введение

Для твердых растворов, в том числе полупроводниковых, характерны флуктуации химического состава, обусловленные случайным характером распределения атомов в кристаллической решетке. Современные прецизионные методы выращивания полупроводниковых эпитаксиальных слоёв, гетеро– и наноструктур, и, в частности, молекулярно–лучевая эпитаксия (МЛЭ), к стохастическим, неизбежным, флуктуациям состава часто добавляют флуктуации технологические, вызванные неравновесностью ростовых методов и спецификой ростовых условий. Наличие таких флуктуаций приводит к значительной неоднородности свойств материала по его площади и толщине, которая может, в том числе, выражаться в спонтанном формировании наноструктур, подобных квантовым точкам, существенно отличающихся по свойствам от остальной «матрицы» материала (см., например, [1–3]). С точки зрения многих приложений подобная неоднородность свойств материала является нежелательной. С другой стороны, для таких физических эффектов, как люминесценция, наличие флуктуаций потенциала, вызванных флуктуациями состава, может служить и положительным фактором. Локализация носителей во флуктуациях может приводить к увеличению вероятности излучательной рекомбинации и увеличению квантового выхода, что актуально при создании светоизлучающих структур. Наиболее наглядно впервые это было показано для твердых растворов InGaN, характеризующихся, как известно, высокой степенью разупорядочения [3]. В настоящий момент полупроводниковые твердые растворы, в которых наблюдается данный эффект,

© 2013, Institute of Problems of Mechanical Engineering

перекрывают энергией своей запрещенной зоны диапазон длин волн от ультрафиолетового (AlGaN) до инфракрасного (CdHgTe) [4, 5]. В структурах на основе выращенных методом МЛЭ твердых растворов AlGaN, для которых характерна гораздо более высокая степень упорядочения, чем для InGaN, неоднородности состава, локализующие экситоны, создаются для увеличения внешнего квантового выхода излучения уже искусственно [6, 7].

В последнее время для оценки нарушений дальнего порядка в различных твердых растворах часто применяют макроскопические подходы, позволяющие определить некие обобщенные параметры разупорядочения материала (см., например, [8–10]). Применение таких подходов к экспериментальным данным позволяет получать некие оценки меры разупорядочения, пригодные для анализа свойств образцов и некоторой их «отбраковки» (см., например, [11]), что для многих приложений оказывается вполне достаточным. В то же время, несмотря на обилие экспериментальных данных по влиянию флуктуаций потенциала на люминесценцию полупроводниковых твердых растворов, подробная модель, адекватно описывающая эффект наличия флуктуаций, к настоящему времени пока не создана. Обычно считается, что локализация носителей во флуктуациях потенциала препятствует их миграции к протяженным дефектам, где носители рекомбинируют безызлучательно [12]. Это позволяет объяснить, например, интенсивную люминесценцию из образцов твердых растворов InGaN с очень высокой плотностью протяженных дефектов. Ситуация с упомянутыми выше твердыми растворами CdHgTe несколько сложнее. Здесь эффект флуктуаций привлекается для объяснения интенсивной высокотемпературной (до 300 К) фотолюминесценции узкощелевого полупроводника, у которого в силу его свойств и без наличия каких-либо дефектов при рассматриваемых температурах (от ~100 К и выше) должна доминировать безызлучательная (Оже–) межзонная рекомбинация [5]. В настоящей работе предпринимается первый шаг в построении модели процессов рекомбинации в материале со значительными флуктуациями потенциала. На данном этапе авторы ограничиваются межзонной излучательной рекомбинацией и безызлучательной рекомбинацией на дефектах, и не привязываются к конкретному полупроводнику. Для построения модели было проведено математическое моделирование, в ходе которого, в рамках квазиклассического подхода (носители заряда одного сорта описываются как невзаимодействующие частицы, тем не менее, принцип Паули соблюдается), учитывались физические процессы, определяющие амплитуду и форму спектров люминесценции: инжекция носителей, их динамика в случайном потенциале, энергетическая релаксация на фононах, захват на дефекты, излучательная и безызлучательная рекомбинация.

2. Моделирование

Модель была выполнена в программной среде MatLAB. Процесс моделирования протекал следующим образом: на первом шаге генерировался случайный потенциал, который представлял собой суперпозицию трехмерных гауссианов, случайно распределенных по поверхности образца (Рис. 1). Инжекция носителей происходит в случайной точке образца, при обязательном условии $E_n > U$ (энергия частицы больше потенциала в данной точке при обязательном условии положительности кинетической энергии электрона) (Рис. 2). С заданным шагом по времени (10 пс) просчитывалась энергетическая релаксация с участием акустических фононов и классическая динамика носителей в случайном потенциале.

Для обеспечения соблюдения принципа Паули и фермионной статистики носителей, при моделировании энергетический релаксации преимущественно разрешались те прыжки по энергии, которые восстанавливали ферми-дираковское

распределение. При этом, как и для свободных электронов, характерный масштаб прыжка полагался равным $\Delta E \approx (8ms^2E)^{1/2}$, где m – эффективная масса, s – скорость звука, E — кинетическая энергия носителя [13].

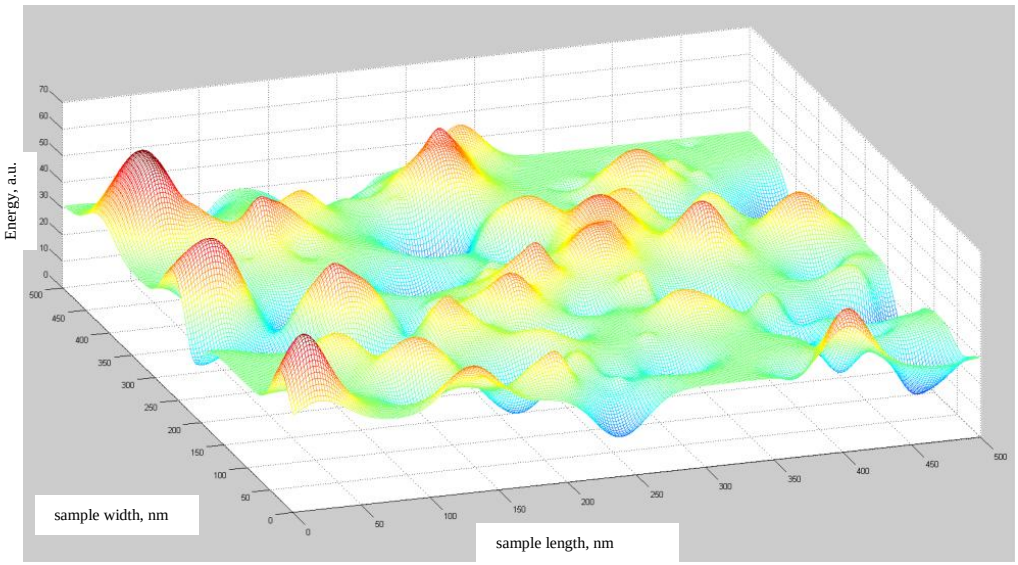

Рис. 1. Трехмерное изображение потенциального рельефа, сгенерированное для моделирования на первом шаге программы.

Излучательная рекомбинация происходила с вероятностью $W \approx (100\ \text{пс})^{-1}$, при условии, что электрон и дырка сблизились на расстояние около 10 нм. Безызлучательная рекомбинация описывалась в предположении, что единственным её каналом являлась рекомбинация через протяженные дефекты (дислокации и их скопления). При попадании носителя в область дефекта, вероятность его захвата составляла $W \approx (1\ \text{пс})^{-1}$, при этом носитель продолжал оставаться в области дефекта вплоть до того момента, когда в эту область попадал носитель с противоположным зарядом.

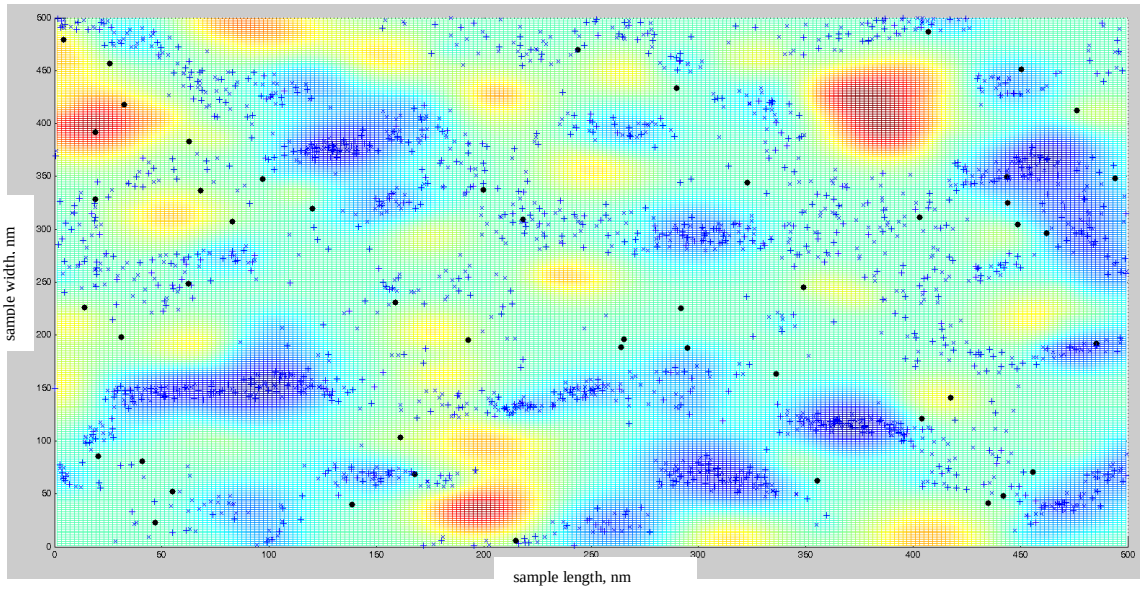

Рис. 2. Потенциальный рельеф с электронами (символ «×»), дырками (символ «+») и точечными дефектами (черные крупные точки) до начала релаксации.

В процессе релаксации носители, не успевшие рекомбинировать и не попавшие в область дефекта, стремятся занять самое выгодное энергетическое положение, располагаясь ближе к дну потенциального рельефа. При достаточно большой амплитуде флуктуаций, оказавшись внутри потенциальной ямы, такие носители уже не могут выбраться обратно (или вероятность этого мала), то есть локализуются в области потенциальной ямы (Рис. 3). Учитывая наличие в яме двух сортов носителей, вероятность сближения электрона и дырки на 10 нм (два носителя, двигающихся случайным образом скорее встретятся, будучи локализованными в области площадью 50 нм^2, чем в области 500 нм^2) существенно повышается, а значит, растет вероятность излучательной рекомбинации. В то же время, дефекты материала распределяются случайным образом вне зависимости от формы потенциального рельефа и могут оказаться как в области ямы (в такой яме эффективность центра безызлучательной рекомбинации будет выше), так и в области «холма» (в этом случае безызлучательная рекомбинация практически невозможна). Таким образом, при увеличении амплитуды флуктуаций средняя эффективность центров безызлучательной рекомбинации падает, а отношение скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации растет.

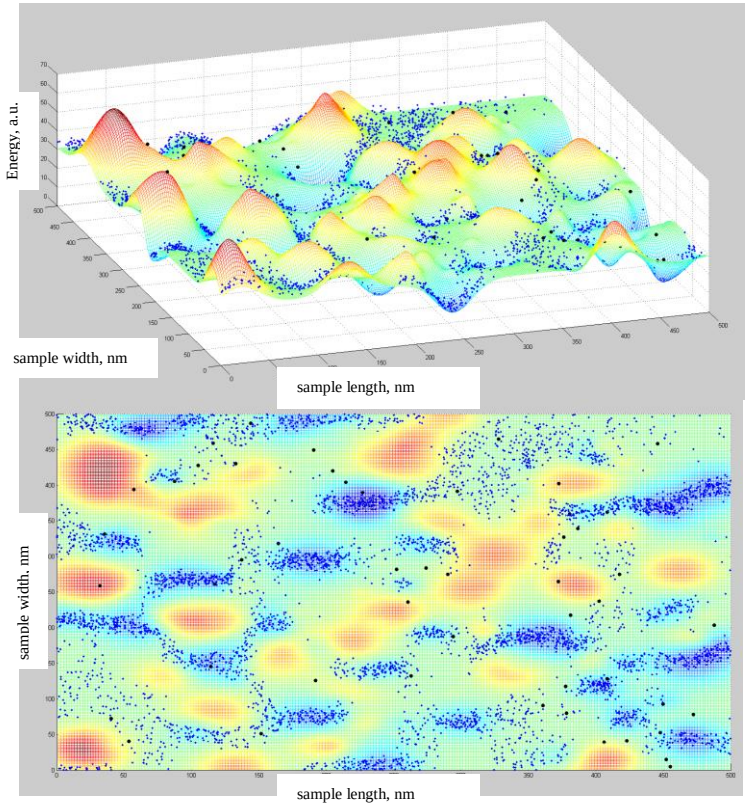

Рис. 3. Потенциальный рельеф с инжектированными носителями (синие точки) после релаксации: вверху – трехмерное изображение, внизу – вид «сверху».

На Рис. 4 представлено изображение потенциального рельефа с носителями после релаксации, проведенное для рельефа, где амплитуда флуктуаций была в пять раз меньше, чем для случая, представленного на Рис. 3. Сопоставляя результаты моделирования, констатируем, что для случая, представленного на Рис. 3, видно, что существенная часть носителей сконцентрировалась в потенциальных ямах (синие области), в то же время в областях локальных максимумов потенциала (красные области), носители фактически отсутствуют, в остальных же областях, имеющих среднее значение потенциала (светло-зеленые области), носители заметно более

разрежены, нежели в ямах. Для случая флуктуаций с меньшей амплитудой (Рис. 4) видно, что носители значительно более равномерно распределены по площади образца. Таким образом, при увеличении амплитуды флуктуаций носители распределяются по площади образца всё более неравномерно, а значит, растет их локальная концентрация в области потенциальных ям. Последнее обстоятельство увеличивает вероятность «встречи» электрона и дырки и, как следствие, количество актов излучательной рекомбинации в единицу времени (Рис. 5).

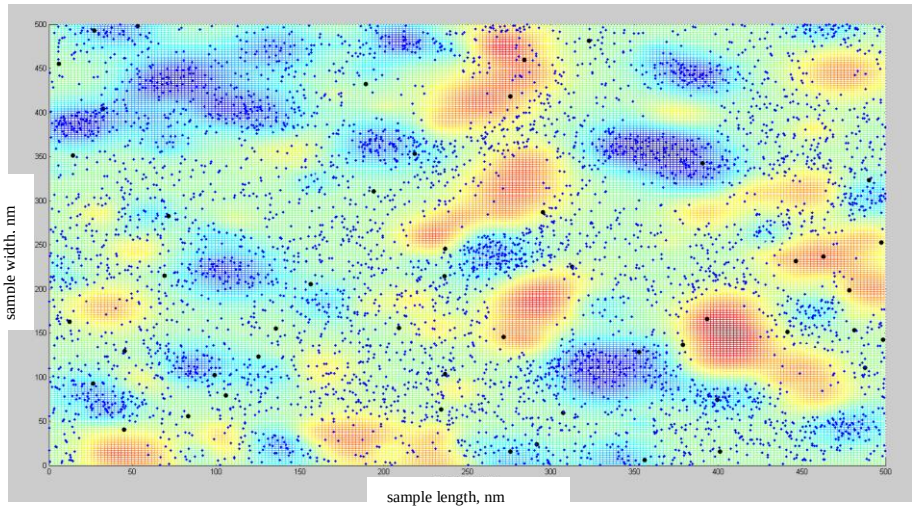

Рис. 4. Потенциальный рельеф с инжектированными носителями после релаксации. Здесь амплитуда флуктуаций в пять раз меньше, чем на Рис. 3.

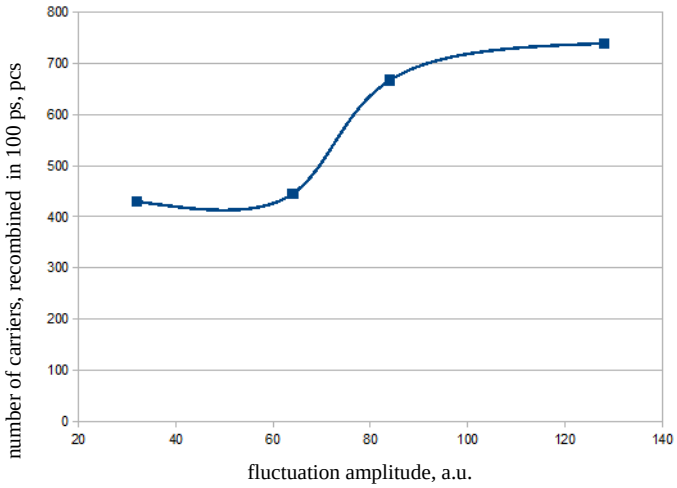

Рис. 5. Количество актов излучательной рекомбинации, произошедших в рассматриваемой модели за 100 нс в зависимости от амплитуды флуктуаций при одинаковых начальных условиях. Точки соединены сплошной кривой для наглядности.

На Рис. 6 приведены спектры люминесценции, сгенерированные при помощи построенной модели для различных амплитуд флуктуаций. Здесь прослеживается ряд эффектов. Во-первых, видно, что с увеличением амплитуды флуктуаций происходит смещение максимума пика люминесценции в сторону меньших энергий. Это естественно, поскольку чем глубже флуктуации потенциала, тем меньше локальное значение ширины запрещенной зоны и, соответственно, энергия испущенного кванта. Подобный эффект наблюдается экспериментально при исследовании

фотолюминесценции полупроводниковых твердых растворов. Также видно, что с увеличением масштаба флуктуаций полуширина линии излучения увеличивается. Это также естественное следствие присутствия в образце масштабных флуктуаций потенциала, хорошо известное из экспериментов. Согласно рассматриваемым представлениям, это обстоятельство связано с повышением концентрации носителей во флуктуациях при увеличении амплитуды последних, в результате чего рекомбинация происходит не только для носителей, достигших «дна» флуктуации, но и для носителей с большей энергией. Таким образом, результат проведенного моделирования в целом соответствует тенденциям, представляемым экспериментальными данными, и предполагает, что основной причиной эффекта интенсивной люминесценции из образцов твердых растворов, содержащих значительные флуктуации состава, является существенное повышение концентрации носителей в областях флуктуационных минимумов ширины запрещенной зоны. В наших расчетах при низких температурах примерно 80 % носителей локализовались на 20 % площади образца. Следующим шагом в развитии модели должно стать моделирование с учетом параметров реальных полупроводниковых твердых растворов и анализ фактических экспериментальных данных.

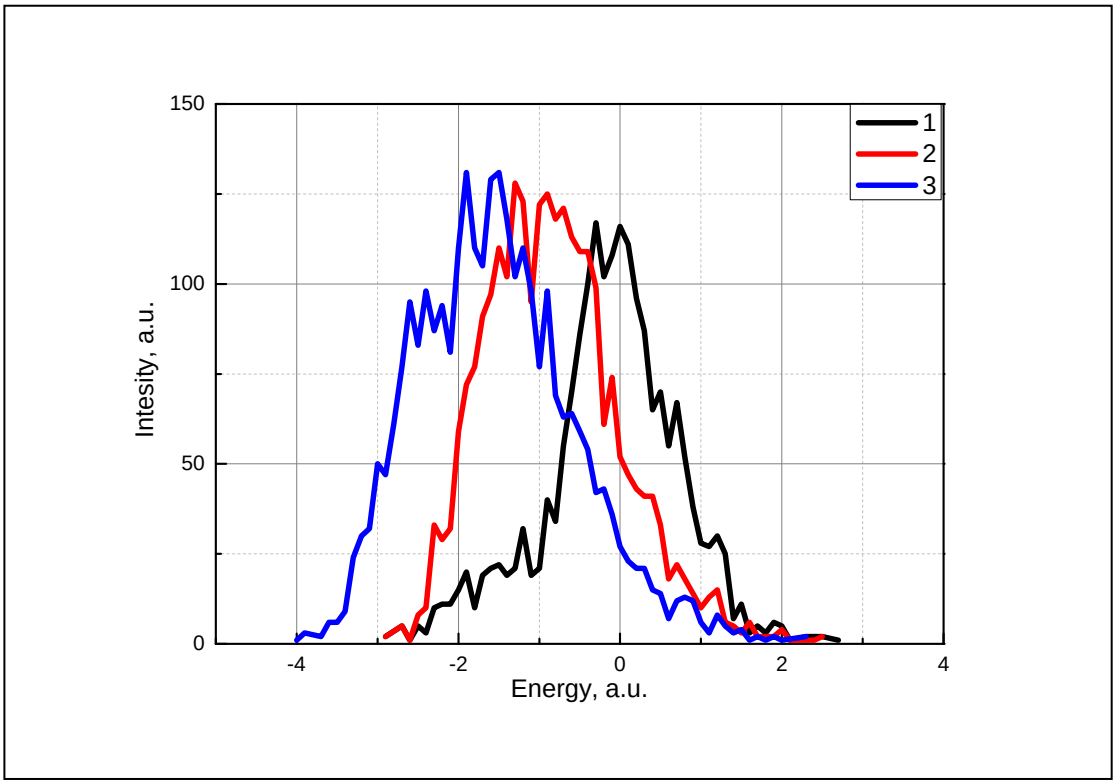

Рис. 6. Сравнение спектров ФЛ, рассчитанных с помощью модели, при различных амплитудах флуктуаций (амплитуда флуктуаций для кривой *1* — А, *2*— 2А, *3*— 3А).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта ведущих научных школ НШ-5062.2014.2.

Литература

[1] X. Sun, N. Vogiatzis, J.M. Rorison // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **19** (2013) 1900509.

[2] S. De, A. Layek, A. Raja, A. Kadir, M.R. Gokhale, A. Bhattacharya, S. Dhar, A.

Chowdhury // *Advanced Functional Materials* **21** (2011) 3828.
[3] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, S. Nakamura // *Applied Physics Letters* **70** (1997) 981.
[4] R.E.L. Powell, S.V. Novikov, F. Luckert, P.R. Edwards, A.V. Akimov, C.T. Foxon, R.W. Martin, A.J. Kent // *Journal of Applied Physics* **110** (2011) 063517.
[5] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, А.В. Шиляев, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, В.Г. Ремесник, В.С. Варавин // *Журнал технической физики* **83 (10)** (2013) 147.
[6] Y. Liao, C. Kao, C. Thomidis, A. Moldawer, J. Woodward, D. Bhattarai, T.D. Moustakas // *physica status solidi (c)* **9** (2012) 798–801.
[7] Е.А. Шевченко, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, А.А. Ситникова, С.В. Иванов, А.А. Торопов // *Физика и техника полупроводников* **46** (2012) 1022.
[8] Q. Li, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong // *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 4853.
[9] J. Mattheis, U. Rau, J.H. Werner // *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 113519.
[10] M. Grundmann, C. Dietrich // *Journal of Applied Physics* **106** (2009) 123521.
[11] V.I. Ivanov-Omskii, N.L. Bazhenov, K.D. Mynbaev, V.A. Smirnov, V.S. Varavin, N.N. Mikhailov, G.Yu. Sidorov // *Physica B* **404** (2009) 5035.
[12] G.B. Stringfellow // *Journal of Crystal Growth* **312** (2010) 735.
[13] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич, *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (Издательство ПИЯФ РАН, СПб, 1997).

MODELING RECOMBINATION PROCESSES IN SOLID SOLUTIONS WITH LARGE-SCALE COMPOSITION FLUCTUATIONS

A.V. Shilyaev[1], A.A. Greshnov[1], N.L. Bazhenov[1], K.D. Mynbaev[1,2*]

[1]Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences,

Polytechnicheskaya street 26, Saint-Petersburg, 194029, Russia

[2]Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics,

Kronverskiia venue 49, Saint-Petersburg, 197101, Russia

*e-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

Abstract. A model describing recombination processes in a solid solution containing large-scale compositional fluctuations is developed. Modeling considered carrier injection, their dynamics in a random potential, energy relaxation via phonon scattering, carrier capture by defects, and radiative and non-radiative recombination. The results of modeling show that intensive luminescence from the samples of solid solutions with large-scale compositional fluctuations, which is observed experimentally, is a substantial increase of carrier concentration in fluctuation-induced potential minima of the energy gap.

Acknowledgement
This work was partially supported by a grant of leading scientific schools 5062.2014.2.

References

[1] X. Sun, N. Vogiatzis, J.M. Rorison // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum*

Electronics **19** (2013) 1900509.
[2] S. De, A. Layek, A. Raja, A. Kadir, M.R. Gokhale, A. Bhattacharya, S. Dhar, A. Chowdhury // *Advanced Functional Materials* **21** (2011) 3828.
[3] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, S. Nakamura // *Applied Physics Letters* **70** (1997) 981.
[4] R.E.L. Powell, S.V. Novikov, F. Luckert, P.R. Edwards, A.V. Akimov, C.T. Foxon, R.W. Martin, A.J. Kent // *Journal of Applied Physics* **110** (2011) 063517.
[5] K.D. Mynbaev, N.L. Bazhenov, A.V. Shilyaev, S.A. Dvoretsky, N.N. Mikhailov, M.V. Yakushev, V.G. Remesnik, V.S. Varavin // *Technical Physics* **58** (2013) 1536.
[6] Y. Liao, C. Kao, C. Thomidis, A. Moldawer, J. Woodward, D. Bhattarai, T.D. Moustakas // *physica status solidi (c)* **9** (2012) 798.
[7] E.A. Shevchenko,V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, A.A. Toropov // *Semiconductors* **46** (2012) 998.
[8]Q. Li, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong // *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 4853.
[9] J. Mattheis, U. Rau, J.H. Werner // *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 113519.
[10] M. Grundmann, C. Dietrich // *Journal of Applied Physics* **106** (2009) 123521.
[11] V.I. Ivanov-Omskii, N.L. Bazhenov, K.D. Mynbaev, V.A. Smirnov, V.S. Varavin, N.N. Mikhailov, G.Yu. Sidorov // *Physica B* **404** (2009) 5035.
[12] G.B. Stringfellow // *Journal of Crystal Growth* **312** (2010) 735.
[13] V.N. Abakumov, V.I. Perel, I.N. Yassievich, *Non-radiative recombination in semiconductors* (Institute of Nuclear Physics of RAS, St.-Petersburg, 1997).