

Излучательная и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона на поверхности кремниевого нанокристалла

А. В. Герт¹⁾, И. Н. Ясиевич

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 7 декабря 2012 г.

Построена теория многофононной и излучательной рекомбинации автолокализованного экситона на поверхности нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 . Автолокализованные экситоны играют ключевую роль в динамике горячих носителей при фотовозбуждении нанокристаллов. Проведены численные оценки отношения вероятностей излучательной и многофононной рекомбинации автолокализованного экситона. Рассчитаны вероятности туннельного перехода экситона из автолокализованного состояния в нанокристалл при комнатной и азотной температурах для нанокристаллов различного размера. Получен спектр излучения автолокализованного экситона, лежащий в инфракрасной области.

DOI: 10.7868/S0370274X13020057

Исследование оптических свойств кремниевых нанокристаллов, которое активно развивается в настоящее время, стимулируется потенциальной возможностью их применения в оптоэлектронике, фотовольтаике и медицине [1–3]. Начало этих исследований было вызвано обнаружением эффективной фотолюминесценции пористого кремния в видимом диапазоне при комнатной температуре [4]. В одной из первых работ, посвященных исследованию излучения пористого кремния [5], было сделано предположение о существовании поверхностного автолокализованного экситона (*self trapped exciton*, STE). Появление этой идеи было вызвано двумя фактами: большим стоксовским сдвигом (1 эВ), между пороговой энергией кванта поглощения и энергией кванта излучения для нанокристаллов размером < 1.5 нм и отсутствием голубого сдвига в люминесценции нанокристаллов, покрытых окислом, с диаметром < 2.1 нм [6, 7].

Недавно экспериментальные данные, полученные методом фемтосекундной двулучевой спектроскопии (*femtosecond pump-probe spectroscopy*), показали, что ключевую роль в релаксации “горячих” экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах в матрице диоксида кремния, играет захват в метастабильное автолокализованное состояние (STE-состояние) [8]. На основе экспериментальных данных была предложена модель такого автолокализованного экситона и рассмотрены захват “горячего” эксито-

на из нанокристалла и возвращение экситона в нанокристалл из STE-состояния. Здесь мы опишем эту модель более подробно и дополнительно рассмотрим процессы излучательной и многофононной рекомбинации автолокализованного экситона.

Рассмотрение мы будем вести в рамках одномерной модели Хуанга и Рис [9, 10]. В рамках этой модели рассматривается взаимодействие автолокализованного экситона только с одной модой локальных колебаний с фиксированной частотой. На рис. 1 представлена схема адиабатических термов для системы экситон плюс локальное колебание. Адиабатический потенциал 1 соответствует отсутствию экситона в системе, а адиабатический потенциал 2 – экситону в основном состоянии. Расстояние по вертикали между параболой 1 и 2 определяется энергией экситона E_{exc} в основном состоянии. Взаимодействие между экситоном в нанокристалле и локальным поверхностным колебанием отсутствует. Адиабатический потенциал 3 соответствует автолокализованному экситону с энергией E_{STE} . Мы имеем дело с метастабильным состоянием. Его энергия больше энергии основного состояния. Разница в их энергиях определяет энергию термического возбуждения ε_T для перехода из основного в автолокализованное состояние: $\varepsilon_T = E_{\text{STE}} - E_{\text{exc}}$. Взаимодействие между автолокализованным экситоном и локальной колебательной модой приводит к сдвигу адиабатического потенциала 3 по горизонтали в конфигурационную координату Q_0 , а его сдвиг по вертикали определяется ε_T . Экспериментальные данные [8] показали, что

¹⁾e-mail: anton.gert@mail.ioffe.ru

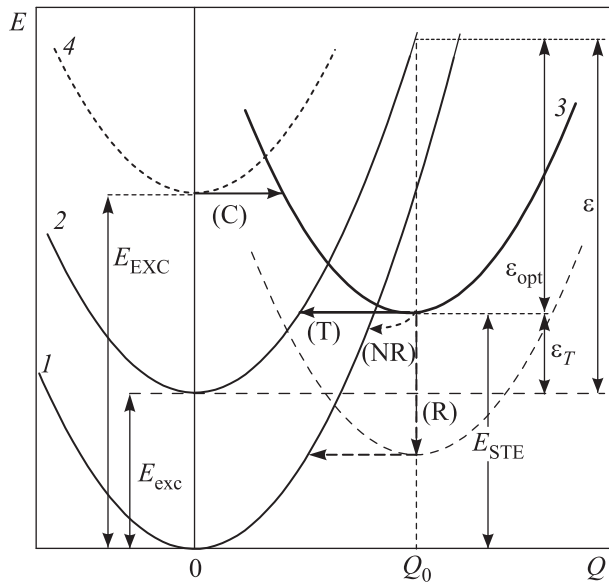


Рис. 1. Адиабатические колебательные потенциалы нанокристалла кремния в модели Хуанга и Рис. Потенциал 1 соответствует отсутствию экситона в системе, 2 и 4 – основному (E_{exc}) и возбужденному (E_{EXC}) состояниям экситона в нанокристалле, 3 автолокализованному экситону с энергией E_{STE} . Стрелкой (C) обозначен процесс захвата экситона из возбужденного состояния в автолокализованное, (T) – процесс термостимулированного туннелирования из 3 в 2 с пороговой энергией ε_{opt} . (R) и (NR) – излучательная рекомбинация с энергией фотона ε_T и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона

энергия E_{STE} не меняется с изменением размера нанокристалла: $E_{\text{STE}} = \varepsilon_T + E_{\text{exc}} = \text{const}$. Основной параметр модели Хуанга и Рис в нашем случае равен

$$S_{\text{HR}} = \frac{\varepsilon_{\text{opt}} + \varepsilon_T}{\hbar\omega} = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}, \quad (1)$$

где ε – энергия взаимодействия автолокализованного экситона с локальным колебанием. Знак “+” в формуле (1) обусловлен тем, что мы имеем дело с метастабильным состоянием с энергией $E_{\text{STE}} > E_{\text{exc}}$. Пунктиром на рис. 1 представлен адиабатический потенциал 4 для возбужденного экситона при энергии возбуждения E_{EXC} . Стрелкой (C) показан процесс перехода “свободного” экситона с энергией E_{EXC} на высокий колебательный уровень автолокализованного экситонного состояния. Этот переход сопровождается дальнейшей релаксацией в основное состояние с энергией E_{STE} за счет последовательного испускания локальных фононов. Обратный переход из STE-состояния в “свободное” идет за счет термостимулированного туннелирования. Этот процесс показан на рис. 1 стрелкой (T).

Вероятность захвата “свободного” возбужденного экситона в автолокализованное состояние на высокий колебательный уровень (процесс (C) на рис. 1), который происходит без изменения энергии системы, определяется выражением

$$W_{(C)} = w_e J(p, S_{\text{HR}}, \Theta). \quad (2)$$

Здесь w_e – вероятность чисто электронного перехода (этот процесс может, например, определяться туннелированием электрона, сопровождающимся захватом дырки с образованием связанного экситона). Безразмерный множитель $J(p, S_{\text{HR}}, \Theta)$ появляется в (2) в результате перестройки адиабатических термов. Он определяется интегралом перекрытия колебательных волновых функций в адиабатических потенциалах для “свободного” экситона и STE [9, 10]:

$$J(p, S_{\text{HR}}, \Theta) = I_p\left(\frac{S_{\text{HR}}}{\text{sh } \Theta}\right) \exp\left(-\frac{S_{\text{HR}}}{\text{th } \Theta} + p\Theta\right), \quad (3)$$

где $I_p(x)$ – функция Бесселя от мнимого аргумента, $\Theta = \hbar\omega/2kT$, а p – номер колебательного уровня, на который идет переход в состояние STE:

$$p = \frac{E_{\text{EXC}} - E_{\text{STE}}}{\hbar\omega}. \quad (4)$$

Естественно предполагать, что при обратном процессе (туннельном переходе из метастабильного состояния в нанокристалл) вероятность w_e , определяющая чисто электронный переход, не изменится. В этом случае для вероятности перехода $W_{(T)}$ будет справедлива формула, аналогичная (2):

$$W_{(T)} = w_e J(p', S_{\text{HR}}, \Theta), \quad (5)$$

где параметр p' определен соотношением

$$p' = \varepsilon_T/\hbar\omega. \quad (6)$$

Таким образом, вероятность захвата в STE-состояние определяется энергией фотовозбуждения и не зависит от размера нанокристалла. Вероятность же туннельного перехода падает с уменьшением размера нанокристалла. Время жизни автолокализованного экситона определяется не только его туннельным переходом, но и процессами излучательной и безызлучательной рекомбинации. Рассмотрим эти процессы более подробно.

Излучательная рекомбинация STE возможна только в сопровождении многофононного перехода, так как из-за большого значения параметра Хуанга и Рис требуется значительная перестройка адиабатического потенциала (см. рис. 1). Мы покажем,

что это приводит к широкой полосе излучения в инфракрасной области. Вероятность рекомбинации с испусканием фотона с энергией $\hbar\Omega$ дается выражением

$$W_{(R)} = \frac{4e^2\Omega\sqrt{\varepsilon_{\text{out}}E_{\text{STE}}^2}}{3\hbar^3c^3} |\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2 J(p_1, S_{\text{NR}}, \Theta). \quad (7)$$

Здесь $e\langle f|\mathbf{r}|i\rangle$ – дипольный момент оптического перехода, ε_{out} – диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится нанокристалл. При комнатной температуре, скорее всего, как и для “свободного” экситона, имеет место вырождение автолокализованного экситона. В этом случае под $\langle f|\mathbf{r}|i\rangle$ мы понимаем значение, полученное усреднением по всем вырожденным состояниям. Число фононов p_1 в формуле (7) равно

$$p_1 = \frac{E_{\text{STE}} - \hbar\Omega}{\hbar\omega}. \quad (8)$$

Рассмотрим теперь безызлучательную рекомбинацию (стрелка (NR) на рис. 1) как многофононный процесс, в котором в качестве возмущения, вызывающего рекомбинацию автолокализованного экситона, выступает диполь-дипольное взаимодействие с оптическими колебаниями полярной матрицы SiO_2 . При этом мы воспользуемся результатами работы [11].

Вероятность такого многофононного процесса определяется формулой

$$W_{(\text{NR})} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\hbar\omega_j} |\langle 0|\hat{V}_J|j\rangle|^2 \times \delta(E_{\text{STE}} - \hbar\omega_j - p_2\hbar\omega) J(p_2, S_{\text{NR}}, \Theta), \quad (9)$$

где $\hbar\omega_j$ – энергия локальных оптических колебаний матрицы SiO_2 . В формуле (9) матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия STE с локальным и оптическими колебаниями j полярной аморфной матрицы SiO_2 дается выражением

$$\langle 0|\hat{V}_J|j\rangle = \frac{(e\langle f|\mathbf{r}|i\rangle \times \mathbf{p}_0^j)}{\varepsilon_{\text{out}}(r_0^j)^3} - \frac{(e\langle f|\mathbf{r}|i\rangle \times \mathbf{r}_0^j)(\mathbf{p}_0^j \times \mathbf{r}_0^j)}{\varepsilon_{\text{out}}(r_0^j)^5}, \quad (10)$$

$$\mathbf{p}_0^j(t) = \sum_i e_i^{(j)} \mathbf{u}_i^{(j)}(t), \quad (11)$$

где $e_i^{(j)}$ – заряд колебательной моды j , участвующей во взаимодействии, r_0^j – расстояние от STE до диполя p_0^j , а $\mathbf{u}_i^{(j)}(t)$ – смещение иона i из положения равновесия. Для оценки скорости безызлучательной рекомбинации нам следует установить среднюю величину дипольного момента $\langle \mathbf{p}_0^j \rangle$. Средняя величина

квадрата смещения $\langle \mathbf{u}_i^{(j)} \rangle^2$ может быть найдена из соотношения

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_i^N M_i (\mathbf{u}_i^{(j)})^2 (\omega_j)^2 &\approx \\ &\approx \frac{1}{2} N M \langle \mathbf{u}_i^{(j)} \rangle^2 (\omega_j)^2 \approx \hbar\omega_j, \end{aligned} \quad (12)$$

где N – среднее число атомов, участвующих в колебательной моде. Естественно использовать для оценки массы M соотношение $M = (M_{\text{Si}} + 2M_{\text{O}})/3$ (где M_{Si} и M_{O} – массы атомов кремния и кислорода). При оценке средней величины диполя $\langle \mathbf{p}_0^j \rangle$ мы учтем, что смещение ионов может быть направлено в разные стороны. При случайном распределении направлений среднее число ионов, колеблющихся в одном направлении, пропорционально \sqrt{N} . Тогда с учетом (12) получаем оценку

$$\langle |\mathbf{p}_0^j| \rangle \approx e \sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega_j}}. \quad (13)$$

Так как диполь-дипольное взаимодействие падает пропорционально кубу расстояния до диполя $\mathbf{p}_0^j(t)$, основную роль играет взаимодействие с ближайшим к STE диполем. Из формулы (12) получаем

$$\begin{aligned} W_{(\text{NR})} &\approx \frac{4\pi}{3\hbar\varepsilon_{\text{out}}^2} \frac{e^2 |\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2 \langle |\mathbf{p}_0^j| \rangle^2}{l^6} \times \\ &\times \frac{0.2}{\hbar\omega_j} J(p_2, S_{\text{NR}}, \Theta), \end{aligned} \quad (14)$$

где l – среднее расстояние до ближайшего диполя. Здесь мы воспользовались тем же приближением, что и в [11], полагая, что средняя плотность высокочастотных колебаний $\approx 0.2/\hbar\omega_j$.

В рассматриваемом случае диполей, больших по сравнению со средним расстоянием между соседними диполями, согласно [12] расстояние до ближайшего соседа $l \cong 1.2\sigma$ (где σ – средний диаметр диполя). При оценке σ мы, следуя работе [11], будем предполагать, что средний диполь включает 15 колеблющихся ионов.

Проведем численные оценки. Прежде всего обратим внимание на то, что вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации STE не зависят от размера нанокристалла и определяются только энергией локальной моды $\hbar\omega$ и энергетическим положением автолокализованного экситона (E_{STE}). Обе эти величины неизвестны и могут рассматриваться как параметры теории, подлежащие определению из последующих экспериментов. Ниже мы покажем, в каком диапазоне лежат их наиболее вероятные значения.

Эксперименты показали, что для нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния пик полосы фотолюминесценции перестает сдвигаться в голубую сторону при уменьшении размера нанокристаллов после того, как он достигает величины порядка 2 эВ [6, 7]. Если предположить, что для таких нанокристаллов положение STE оказывается ниже запрещенной зоны, то естественно выбрать энергию $E_{\text{STE}} \sim 2$ эВ. В работе [8] проводились оценки вероятности туннельного перехода из STE для нанокристаллов с диаметрами 5, 4 и 2.5 нм, для которых были экспериментально определены энергии оптической ионизации автолокализованного экситона ε_{opt} : (2.25, 2.45 и 2.75 соответственно). Заключение о том, что положение уровня энергии STE не зависит от размера нанокристалла, было сделано в [8] на основании того факта, что разница в энергии оптической ионизации автолокализованных экситонов совпадала с изменением эффективной ширины запрещенной зоны нанокристаллов. В качестве энергии связи с локальным колебанием использовалось значение $\varepsilon = 2.75$ эВ. В этом случае $E_{\text{STE}} = 1.83$ эВ. Энергия локальной моды $\hbar\omega$ принималась равной 140 мэВ, что соответствует наиболее вероятной энергии колебаний для связи кремний – кислород. Тогда параметр Хуанга и Рис $S_{\text{HR}} = 19.6$. В наших оценках мы будем использовать несколько большее значение, $E_{\text{STE}} = 1.93$ эВ, и проведем расчеты для двух значений $\hbar\omega$: 150 мэВ ($S_{\text{HR}} = 19.0$) и 140 мэВ ($S_{\text{HR}} = 20.4$).

Спектры рекомбинационного излучения, рассчитанные при выбранных параметрах для $T = 300$ К,

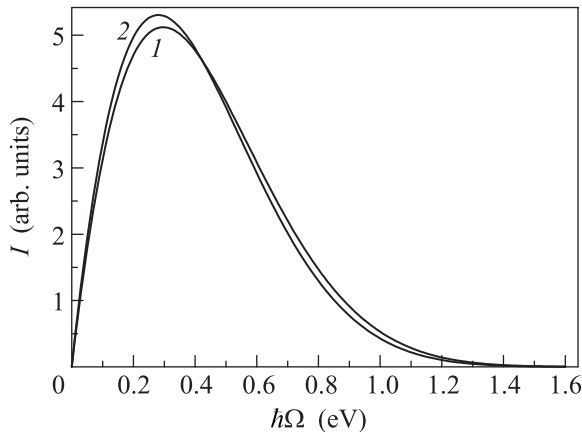


Рис. 2. Спектры рекомбинационного излучения из автолокализованного состояния, рассчитанные при комнатной температуре. Полоса 1 соответствует $\hbar\omega = 150$ мэВ, полоса 2 – $\hbar\omega = 140$ мэВ. Оба спектра лежат в инфракрасной области

представлены на рис. 2. Полоса 1 соответствует $\hbar\omega = 150$ мэВ, а полоса 2 – $\hbar\omega = 140$ мэВ. Пики

спектров излучения находятся при значении $\hbar\Omega \approx 0.3$ эВ. В работе [13] излучение в инфракрасной области для кремниевых нанокристаллов с диаметрами 4.2–9 нм наблюдалось при гелиевой температуре. При этом экспериментальные значения для пика инфракрасной полосы фотолюминесценции находились при энергии ≈ 0.8 эВ.

Отметим, что вероятности (7) и (14) излучательной и многофононной рекомбинации автолокализованного экситона содержат один и тот же множитель – квадрат матричного элемента дипольного оптического перехода $e^2|\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2$. Его можно рассматривать как параметр при сравнении с экспериментом. Число p фононов, участвовавших в многофононном переходе, принимает целые значения. При расчете спектра излучения это приводит к его дискретности. На рис. 2 приведены сглаженные спектры. Однако тот факт, что p – целое число, может существенно сказаться на температурной зависимости многофононной безызлучательной рекомбинации. Это связано с тем, что энергия прототирующего фонона $\hbar\omega_j$ должна лежать внутри диапазона энергий оптических колебательных мод в SiO_2 : $120 < \hbar\omega_j < 160$ мэВ [14]. При выборе $\hbar\omega = 150$ мэВ и $E_{\text{STE}} = 1.93$ эВ из (9) мы приходим к значениям $p_2 = 13$ и $\hbar\omega_j = 130$ мэВ, что удовлетворяет данному условию. Однако при $\hbar\omega = 140$ мэВ многофононный безызлучательный переход с целочисленным p невозможен при любом значении $\hbar\omega_j$ из указанного интервала. Тогда для безызлучательного перехода становится необходимой термическая ионизация на энергию $\Delta = (10-20)$ мэВ. Это приводит к появлению дополнительного множителя $\exp(-\Delta/kT)$, который существенно уменьшает вероятность многофононной рекомбинации $W_{(\text{NR})}$ при низких температурах.

При $T = 300$ К и $\hbar\omega = 150$ мэВ из (7) и (14) для отношения вероятностей излучательной и многофононной рекомбинации в пике спектра рекомбинационного излучения ($\hbar\Omega = 0.3$ эВ) имеем $W_{(\text{R})}/W_{(\text{NR})} \approx 0.9 \cdot 10^{-2}$. В этом случае зависимость от температуры оказывается слабой и время жизни автолокализованного экситона τ_i^{STE} определяется только многофононной рекомбинацией и процессом туннельного перехода экситона в нанокристалл:

$$1/\tau_i^{\text{STE}} = W_{(\text{NR})} + W_{(\text{T})}. \quad (15)$$

При $\hbar\omega = 140$ мэВ, как было указано выше, $W_{(\text{NR})}$ имеет сильную зависимость от температуры. Значения отношения $W_{(\text{R})}/W_{(\text{NR})}$ вероятности излучательной рекомбинации в пике полосы фотолюминесценции к вероятности многофононной рекомбинации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Отношение вероятностей излучательной и многофононной безызлучательной рекомбинации в случае $\hbar\omega = 140$ мэВ при трех значениях температуры

| | | | |
|--------------------|------|------|---------|
| $T, \text{ K}$ | 300 | 77 | 4 |
| $W_{(R)}/W_{(NR)}$ | 0.02 | 0.18 | $\gg 1$ |

В работе [8] для энергии фотовозбуждения 3.6 эВ было найдено, что вероятность захвата “горячих” экситонов составляет $W_{(C)} \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$ при комнатной температуре. Используя эту величину, формулы (2), (5) и значения E_{exc} из обзора [15], мы вычислили вероятность туннельного перехода автолокализованного экситона для нанокристаллов различных размеров при $\hbar\omega = 150$ и 140 мэВ для комнатной и азотной температур. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вероятность туннельного перехода из STE-состояния

| $\hbar\omega$, мэВ | d , нм | 2 | 2.5 | 4 | 5 |
|------------------------|--|---|------|------|------|
| | | $E_{\text{exc}}(300 \text{ K}), \text{ эВ}$ | 1.88 | 1.68 | 1.41 |
| 150 | $W_{\text{T}}(300 \text{ K}), 10^6 \text{ c}^{-1}$ | 0.18 | 3.9 | 90 | 194 |
| | $W_{\text{T}}(77 \text{ K}), 10^6 \text{ c}^{-1}$ | 0.03 | 1.4 | 46 | 106 |
| 140 | $W_{\text{T}}(300 \text{ K}), 10^6 \text{ c}^{-1}$ | 0.08 | 2.0 | 56 | 126 |
| | $W_{\text{T}}(77 \text{ K}), 10^6 \text{ c}^{-1}$ | 0.01 | 0.6 | 25 | 62 |

Итак, в настоящей работе представлена модель автолокализованного экситона на поверхности кремниевого нанокристалла в матрице диоксида кремния. Построена теория многофононной и излучательной рекомбинации автолокализованного экситона. Проведены численные оценки отношения вероятностей излучательной и многофононной рекомбинации. Рассчитаны вероятности туннельного перехо-

да экситона из автолокализованного состояния в нанокристалл при комнатной и азотной температурах для различных размеров нанокристаллов. Получен спектр излучения автолокализованного экситона, лежащий в инфракрасной области.

Авторы благодарят О.Б. Гусева за полезное обсуждение. Работа поддержана грантами РФФИ # 10-02-00438-а, 13-02-90411, 11-02-00576-а и 13-02-00017.

1. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni et al., *Nature* **408**, 440 (2000).
2. A. Polman, *Nat. Mater.* **1**, 10 (2002).
3. W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova et al., *Nat. Nanotechnology* **5**, 878 (2010).
4. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
5. G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2961 (1996).
6. D. J. Lockwood, *Solid State Commun.* **92**, 101 (1994).
7. D. J. Lockwood and A. G. Wang, *Solid State Commun.* **94**, 905 (1995).
8. W. D. A. M. de Boer, H. Zhang, and A. N. Poddubny, *Phys. Rev. B* **85**, 161409 (2012).
9. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич, *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках*, С.-Петербург, Петербургский институт ядерной физики, 1997, с. 144.
10. K. Huang and A. Rhys, *Proc. R. Soc. A* **204**, 406 (1950).
11. A. N. Poddubny, S. V. Goupalov, and V. I. Kozub, *JETP Lett.* **90**(10), 683 (2009).
12. S. Torquato, B. Lu, and J. Rubinstein, *Phys. Rev. A* **41**, 2059 (1990).
13. H. J. Hrostowski and R. H. Kaiser, *Phys. Rev.* **107**, 966 (1957).
14. S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, *Phys. Rev. B* **62** (24), 16820 (2000).
15. О. Б. Гусев, А. Н. Поддубный, А. А. Прокофьев, И. Н. Ясиевич, *ФТП* **47**, 147 (2013).