Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 2, с. 93 – 97 © 2013 г. 25 января

Излучательная и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона на поверхности кремниевого нанокристалла

А. В. Герт[1], *И. Н. Яссиевич*

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 вызвало 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" экситона 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 одномодовой 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 параболами *1* и *2* определяется энергией экситона $E_{\rm exc}$ в основном состоянии. Взаимодействие между экситоном в нанокристалле и локальным поверхностным колебанием отсутствует. Адиабатический потенциал *3* соответствует автолокализованному экситону с энергией $E_{\rm STE}$. 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: $\varepsilon_T = E_{\rm STE} - E_{\rm exc}$. 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

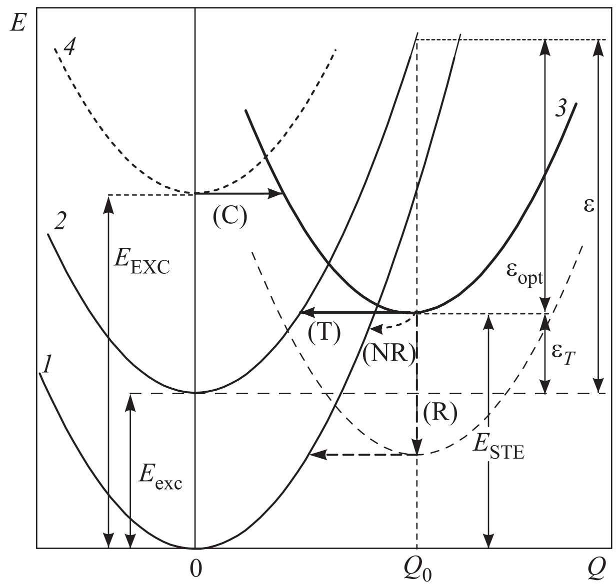

Рис. 1. Адиабатические колебательные потенциалы нанокристалла кремния в модели Хуанга и Рис. Потенциал *1* соответствует отсутствию экситона в системе, *2* и *4* – основному (E_{exc}) и возбужденному (E_{EXC}) состояниям экситона в нанокристалле, *3* автолокализованному экситону с энергией E_{STE}. Стрелкой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

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

$$S_{\mathrm{HR}} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{opt}} + \varepsilon_T}{\hbar\omega} = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}, \tag{1}$$

где ε – энергия взаимодействия автолокализованного экситона с локальным колебанием. Знак “+” в формуле (1) обусловлен тем, что мы имеем дело с метастабильным состоянием с энергией $E_{\mathrm{STE}} > E_{\mathrm{exc}}$. 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

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

Здесь w_e – вероятность чисто электронного перехода (этот процесс может, например, определяться туннелированием электрона, сопровождающимся захватом дырки с образованием связанного экситона). Безразмерный множитель $J(p, S_{\mathrm{HR}}, \Theta)$ 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]:

$$J(p, S_{\mathrm{HR}}, \Theta) = I_p\Big(\frac{S_{\mathrm{HR}}}{\operatorname{sh}\Theta}\Big) \exp\Big(-\frac{S_{\mathrm{HR}}}{\operatorname{th}\Theta} + p\Theta\Big), \tag{3}$$

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:

$$p = \frac{E_{\mathrm{EXC}} - E_{\mathrm{STE}}}{\hbar\omega}. \tag{4}$$

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 $W_{(\mathrm{T})}$ будет справедлива формула, аналогичная (2):

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

где параметр p' определен соотношением

$$p' = \varepsilon_{\mathrm{T}}/\hbar\omega. \tag{6}$$

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

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

Здесь $e\langle f|\mathbf{r}|i\rangle$ – дипольный момент оптического перехода, $\varepsilon_{\mathrm{out}}$ – 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

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

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

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

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

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

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

где $e_i^{(j)}$ – заряд колебательной моды j, участвующей во взаимодействии, r_0^j – расстояние от STE до диполя p_0^j, а $\mathbf{u}_i^{(j)}(\mathrm{t})$ – 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

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

где N – среднее число атомов, участвующих в колебательной моде. Естественно использовать для оценки массы M соотношение $M = (M_{\mathrm{Si}} + 2M_{\mathrm{O}})/3$ (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 $\mathbf{p}_0^j(\mathrm{t})$, основную роль играет взаимодействие с ближайшим к STE диполем. Из формулы (12) получаем

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

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 $E_{\rm STE} \sim 2$ 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 $\varepsilon_{\rm opt}$: (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 $E_{\rm STE} = 1.83$ 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 $S_{\rm HR} = 19.6$. В наших оценках мы будем использовать несколько большее значение, $E_{\rm STE} = 1.93$ эВ, и проведем расчеты для двух значений $\hbar\omega$: 150 мэВ ($S_{\rm HR} = 19.0$) и 140 мэВ ($S_{\rm HR} = 20.4$).

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

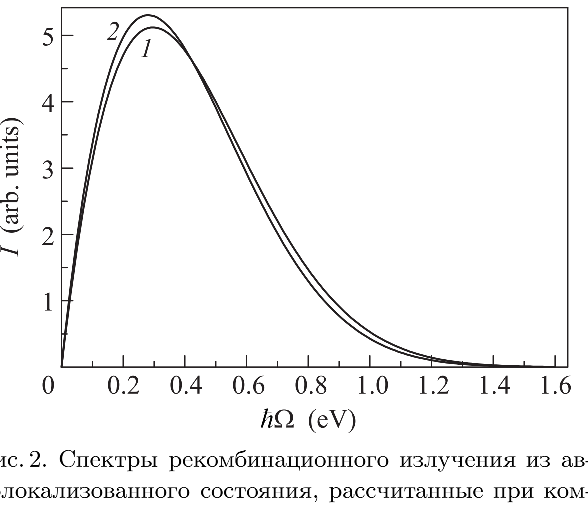

Рис. 2. Спектры рекомбинационного излучения из автолокализованного состояния, рассчитанные при комнатной температуре. Полоса *1* соответствует $\hbar\omega = 150$ мэВ, полоса *2* – $\hbar\omega = 140$ мэВ. Оба спектра лежат в инфракрасной области

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 промотирующего 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 $E_{\rm STE} = 1.93$ 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 $W_{\rm (NR)}$ при низких температурах.

При $T = 300$ K 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 $W_{\rm (R)}/W_{\rm (NR)} \simeq 0.9\cdot 10^{-2}$. В этом случае зависимость от температуры оказывается слабой и время жизни автолокализованного экситона $\tau_l^{\rm STE}$ определяется только многофононной рекомбинацией и процессом туннельного перехода экситона в нанокристалл:

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

При $\hbar\omega = 140$ мэВ, как было указано выше, $W_{\rm (NR)}$ имеет сильную зависимость от температуры. Значения отношения $W_{\rm (R)}/W_{\rm (NR)}$ 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, K	300	77	4
$W_{(\mathrm{R})}/W_{(\mathrm{NR})}$	0.02	0.18	$\gg 1$

В работе [8] для энергии фотовозбуждения 3.6 эВ было найдено, что вероятность захвата "горячих" экситонов составляет $W_{(\mathrm{C})} \approx 10^{11}\,\mathrm{c}^{-1}$ 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

$\hbar\omega$,	d, нм	2	2.5	4	5
мэВ	$E_{\mathrm{exc}}(300\,\mathrm{K})$, эВ	1.88	1.68	1.41	1.33
150	$W_{\mathrm{T}}(300\,\mathrm{K})$, $10^6\,\mathrm{c}^{-1}$	0.18	3.9	90	194
	$W_{\mathrm{T}}(77\,\mathrm{K})$, $10^6\,\mathrm{c}^{-1}$	0.03	1.4	46	106
140	$W_{\mathrm{T}}(300\,\mathrm{K})$, $10^6\,\mathrm{c}^{-1}$	0.08	2.0	56	126
	$W_{\mathrm{T}}(77\,\mathrm{K})$, $10^6\,\mathrm{c}^{-1}$	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 перехода 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. Яссиевич, *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. Poddubnya, 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. Яссиевич, ФТП **47**, 147 (2013).