

# Роль поверхностных автолокализованных экситонов в энергетической релаксации фотовозбужденных кремниевых нанокристаллов

© А.В. Герт<sup>†</sup>, И.Н. Ясиевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 октября 2014 г. Принята к печати 24 октября 2014 г.)

В работе представлен новый механизм релаксации „горячих“ носителей заряда в нанокристаллах кремния в матрице SiO<sub>2</sub>. Эффективный энергетический обмен между „горячими“ экситонами в нанокристалле и поверхностным состоянием автолокализованного экситона (self-trapped exciton, STE) приводит к возбуждению колебаний поверхностного дефекта Si–O. Колебательная энергия релаксирует с испусканием локальных фононов, которые, в свою очередь, передают энергию в матрицу SiO<sub>2</sub>, распадаясь на более низкоэнергетические фононы вследствие ангармонизма. Моделирование методом Монте-Карло показало, что за счет этого механизма „горячие“ локализованные носители теряют свою энергию за время ~ 100 пс. Также в работе показано, что после возбуждения нанокристалла быстро (в течение 5–10 пс) формируется широкая полоса энергетического распределения „горячих“ носителей заряда. Максимум полосы смещается в процессе релаксации

## 1. Введение

В настоящее время кремниевые нанокристаллы являются популярным объектом исследований ввиду возможности их использования в электронике, оптоэлектронике и медицинских приложениях [1–3]. Впервые эффективная фотолюминесценция нанокристаллов кремния в видимом диапазоне наблюдалась в [4].

Фотовозбуждение нанокристаллов кремния приводит к образованию „горячих“ экситонов из-за того, что энергия кванта возбуждения существенно превосходит эффективную ширину запрещенной зоны. При этом обычно преимущественно рождаются „горячий“ электрон и холодная дырка [5]. Однако эффективное кулоновское взаимодействие между возбужденным электроном и дыркой приводит к интенсивному обмену энергией между электроном и дыркой. Полная энергия пары при этом не меняется. Если энергия одного из носителей велика, то он может потратить часть своей энергии на возбуждение второй электронно-дырочной пары. Если вторая электронно-дырочная пара рождается в том же нанокристалле (multiplication) [6,7] и процесс ее генерации не сопровождается эмиссией фононов из нанокристалла, то энергия системы остается неизменной и с большой вероятностью будет иметь место обратный процесс за счет оже-рекомбинации одной из электронно-дырочных пар.

Следует отметить, что существует вероятность рождения второй электронно-дырочной пары в соседнем нанокристалле (cutting) [8]. Такой процесс наблюдался экспериментально и привлек большой интерес из-за возможности использования этого эффекта для увеличения квантового выхода фотолюминесценции нанокристаллов кремния [9,10].

Электрон-фононное взаимодействие является основным механизмом, определяющим энергетическую релаксацию „горячих“ экситонов. Прежде всего такое взаимодействие осуществляется между локализованным носителем заряда и фононными модами кремниевого нанокристалла. В работе [11] было показано, что темп релаксации „горячих“ носителей, связанный с эмиссией фононов, существенно замедлен из-за затрудненности выхода фононов из нанокристалла. Это приводит к накоплению фононов в нанокристалле и эффектам перепоглощения. Проведенное с учетом процессов перепоглощения моделирование [11] показало, что для потери горячими электронами энергии ~ 1 эВ требуется время ~ 10<sup>-11</sup> с.

В работе [12] представлен еще один возможный механизм релаксации для нанокристаллов кремния в полярной матрице SiO<sub>2</sub>. Неравновесные носители заряда в нанокристалле теряют свою энергию за счет диполь-дипольного взаимодействия с колебаниями электрического поля, создаваемого локальными колебаниями в окружающей аморфной матрице. Однако этот процесс достаточно медленный: время релаксации составляет величину порядка нескольких наносекунд.

В работе предложен новый механизм релаксации „горячих“ носителей заряда, локализованных в нанокристаллах кремния в матрице SiO<sub>2</sub>. Эффективный энергетический обмен между „горячими“ экситонами в нанокристалле и состоянием автолокализованного поверхностного экситона (self-trapped exciton, STE) приводит к возбуждению колебательной системы дефекта на поверхности нанокристалла. Энергия колебаний релаксирует за счет ангармонизма поверхностных локальных фононов, которые передают энергию в матрицу SiO<sub>2</sub>, распадаясь на низкоэнергетические (акустические) фононы. Мы покажем, что этот процесс играет существенную роль в релаксации горячих носителей в нанокристалле кремния.

<sup>†</sup> E-mail: anton.gert@mail.ioffe.ru

В данной работе представлено моделирование методом Монте-Карло релаксации горячих экситонов за счет вышеописанного механизма. Вычисления показали, что возникает широкое энергетическое распределение „горячих“ носителей заряда, приводящее к формированию широкого спектра излучения „горячих“ носителей в течение десятков пикосекунд после возбуждения нанокристалла.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 кратко изложена модель поверхностного автолокализованного экситона. В разд. 3 рассматривается процесс энергетической релаксации нанокристалла. В заключительной части сформулированы результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования.

## 2. Автолокализованное поверхностное состояние

При исследовании фотолюминесценции была выдвинута идея о существовании автолокализованных экситонов на поверхности кремниевых нанокристаллов. Существуют две модели таких поверхностных состояний: экситон, автолокализованный на межатомной связи Si–O и на димере Si=Si [13–15]. При исследовании динамики горячих носителей, локализованных в нанокристаллах кремния, методом фемтосекундной двулучевой спектроскопии (femtosecond pump–probe spectroscopy) было установлено существование поверхностных автолокализованных состояний (STE), связанных с Si–O связью [16]. Для описания физических процессов, обусловленных такими автолокализованными экситонами, используется одномодовая модель Хуанга и Рис, основные параметры которой для описания автолокализованных состояний на поверхности кремниевого нанокристалла были экспериментально определены в [16,17].

В рамках этой модели рассматривается взаимодействие автолокализованного экситона только с одной модой локальных колебаний с фиксированной частотой, соответствующей колебанию связи Si–O. На рис. 1 представлена схема адиабатических термов для системы экситон + локальное колебание, соответствующая присутствию дефекта Si–O на поверхности нанокристалла. Адиабатический потенциал 1 соответствует отсутствию экситона в системе, адиабатический потенциал 2 — „свободному“ экситону в нанокристалле в основном состоянии. Расстояние по вертикали между параболой 1 и 2 определяется энергией экситона  $E_{exc}$  в основном состоянии. Между экситоном в нанокристалле и локальным поверхностным колебанием взаимодействие отсутствует. Адиабатический потенциал 3 соответствует автолокализованному экситону с энергией  $E_{STE}$ . Мы имеем дело с метастабильным состоянием, его энергия больше или равна (для нанокристалла 2.5 нм) энергии основного состояния. Разница в энергиях определяет энергию термического возбуждения  $\varepsilon_T$  для

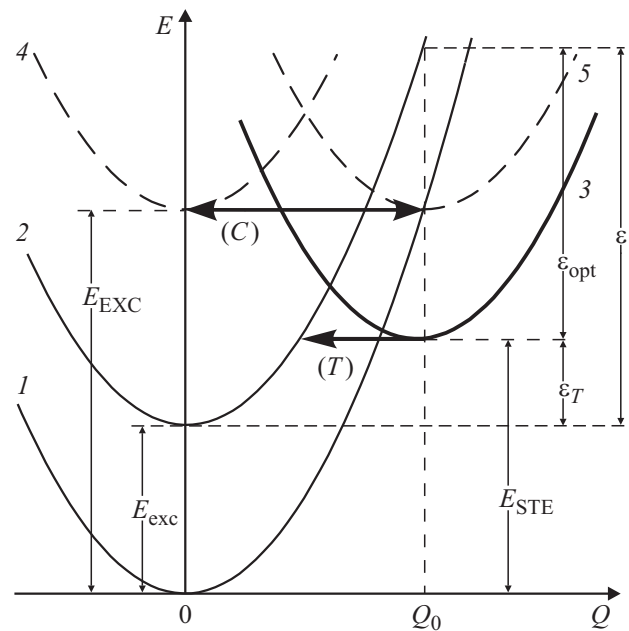


Рис. 1. Конфигурационная схема адиабатических потенциалов для нанокристалла диаметром 5 нм: STE-модель.

перехода из основного в автолокализованное состояние:  $\varepsilon_T = E_{STE} - E_{exc}$ . Взаимодействие между автолокализованным экситоном и локальной колебательной модой приводит к сдвигу адиабатического потенциала 3 по горизонтали в конфигурационную координату  $Q_0$ . Экспериментальные данные [16] показали, что энергия  $E_{STE}$  не меняется с изменением размера нанокристалла, т.е.  $E_{STE} = \varepsilon_T + E_{exc} = const$ . Основной параметр модели Хуанга и Рис в нашем случае

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

где  $\varepsilon_{opt}$  — энергия оптической ионизации (см. рис. 1),  $\varepsilon$  — энергия взаимодействия автолокализованного экситона с локальным колебанием,  $\omega$  — частота локального колебания. В наших расчетах мы будем использовать для энергии  $\hbar\omega$  значение 140 мэВ, что соответствует наиболее вероятному значению энергии основной колебательной моды связи Si–O. Знак „+“ в формуле (1) обусловлен тем, что мы имеем дело с метастабильным состоянием с энергией  $E_{STE} \geq E_{exc}$  для нанокристаллов с размером  $> 2.5$  нм. На рис. 1 штриховой линией представлены адиабатический потенциал 4 для возбужденного экситона при энергии возбуждения  $E_{exc}$  и потенциал 5: пример возбужденного состояния STE. Стрелкой (C) показан процесс перехода „свободного“ экситона из невозбужденного колебательного состояния с энергией  $E_{exc}$  на высокоэнергетический колебательный уровень автолокализованного экситонного состояния. Этот переход затем сопровождается релаксацией в основное состояние с энергией  $E_{STE}$  за счет последовательного испускания локальных фононов. Обратный переход

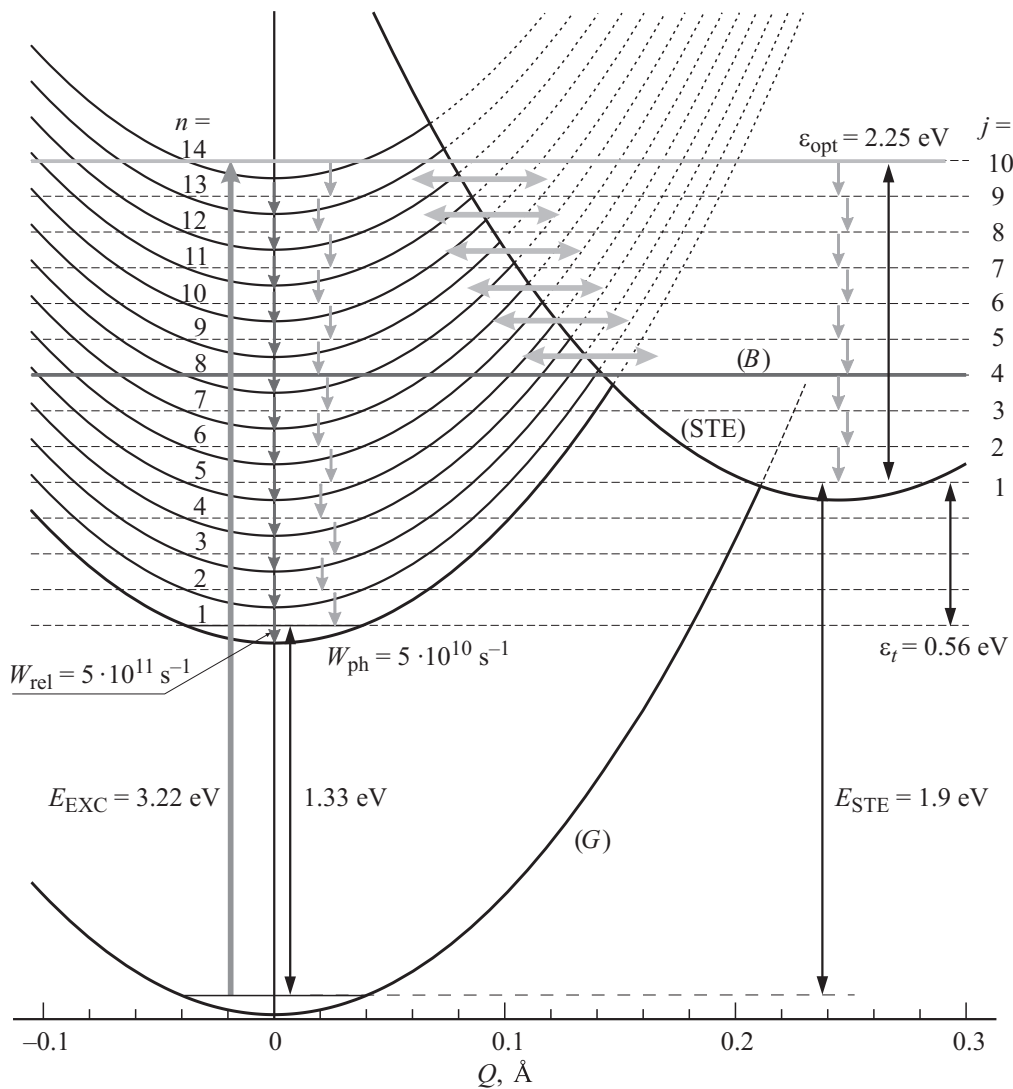


Рис. 2. Конфигурационная схема адиабатических потенциалов для нанокристалла диаметром 5 нм: релаксация горячих носителей.

из состояния STE в „свободное“ экситонное состояние в нанокристалле идет за счет термостимулированного туннелирования. Этот процесс показан на рис. 1 стрелкой (Т). Захват свободного высоковозбужденного экситона в состояние STE, обратный термостимулированный выброс из основного состояния STE, а также безызлучательная рекомбинация STE рассмотрены в [18].

### 3. Энергетическая релаксация

При поглощении кванта света с энергией, большей эффективной ширины запрещенной зоны, в кремниевом нанокристалле образуется экситон в высоковозбужденном состоянии. Как показано в [16], такой экситон для нанокристалла в матрице диоксида кремния эффективно захватывается в состояние STE. В этом процессе часть энергии экситона переходит в колебательную энергию

дефекта Si–O на поверхности нанокристалла, при этом полная энергия экситона не меняется.

Вероятность захвата „свободного“ возбужденного экситона в автолокализованное состояние (см. рис. 2) на высокий колебательный уровень определяется выражением

$$W_C = w_e |I(i, j)|^2, \tag{2}$$

где  $w_e$  — вероятность чисто электронного перехода. Этот процесс может, например, определяться туннелированием горячего электрона и локализацией „холодной“ дырки у поверхности нанокристалла вблизи дефекта. Интеграл перекрытия  $I(i, j)$  колебательных волновых функций  $\Psi_{NC}^{i,n}(Q)$  и  $\Psi_{STE}^j(Q)$ , соответствующих уровню  $i$  в адиабатическом потенциале „свободного“ экситона и колебательному уровню  $j$  в адиабатическом потенциале для STE, есть

$$I(i, j) = \int \Psi_{NC}^{i,n}(Q) \Psi_{STE}^j(Q) dQ, \tag{3}$$

$$\Psi_{\text{NC}}^{i,n}(Q) = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^i i!}} e^{-(M\omega/2\hbar)Q^2} H_i\left(\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}}Q\right), \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{STE}}^j(Q) = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^j j!}} e^{-(M\omega/2\hbar)(Q-Q_0)^2} \times H_j\left(\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}}(Q-Q_0)\right), \quad (5)$$

где  $n$  — номер колебательного адиабатического потенциала (см. рис. 2), определяемого энергией свободного экситона в нанокристалле  $E_{\text{exc}}^n$  (рис. 2),  $Q$  — конфигурационная координата,  $Q_0$  — координата сдвинутого положения равновесия адиабатического потенциала при автолокализации экситона на поверхностном дефекте,  $H_i$  и  $H_j$  — полиномы Эрмита. В силу закона сохранения энергии  $i = j + p - n$ , где  $p$  определяется разницей в энергетическом положении дна потенциалов для свободного экситона в основном состоянии ( $n = 0$ ) и положением адиабатического потенциала для STE:  $p = (E_{\text{STE}} - E_{\text{exc}})/\hbar\omega$ .

Релаксация колебательной энергии STE идет путем последовательного перехода на нижние колебательные уровни. В ходе этого процесса возможны туннельные переходы между STE и свободным экситоном. В ходе таких переходов всегда сохраняется полная энергия, а часть колебательной энергии переходит в электронную энергию и наоборот. Естественно предполагать, что при обратном туннельном переходе из метастабильного состояния в нанокристалл, вероятность  $w_e$ , определяющая чисто электронный переход, будет такой же, как при прямом переходе. Для вероятности этого перехода  $W_T$  будет справедлива формула, аналогичная (2):

$$W_T = \nu(n) w_e |I(i, j)|^2, \quad (6)$$

где  $\nu$  — плотность состояния, на которое переходит экситон.

Для примера на рис. 2 изображена конфигурационная схема адиабатических потенциалов для кремниевого нанокристалла диаметром 2.5 нм. Кривая ( $G$ ) соответствует адиабатическому потенциалу  $U_G(Q)$  при отсутствии экситона в системе, 1 — потенциал, соответствующий экситону в основном состоянии, 2–14 — экситон в различных возбужденных состояниях в нанокристалле, (STE) — адиабатический потенциал поверхностного автолокализованного экситона.

Колебательная энергия поверхностного STE-состояния может быть выведена из системы путем эмиссии локального фонона с вероятностью  $W_{\text{ph}}$ . Потерянная при этом энергия  $\hbar\omega$  уходит в матрицу  $\text{SiO}_2$ . Экситон таким образом переходит на более низкоэнергетическое колебательное состояние, экситонная энергия при этом не изменяется. С другой стороны, часть „свободных“ экситонов может терять энергию за счет взаимодействия с фононами кремниевого нанокристалла. Такой процесс

может быть описан как переход из одного параболического потенциала в другой с положением дна параболы, смещенным вниз по энергии. Полагаем, что вероятность такого процесса определяется величиной  $W_{\text{rel}}$ .

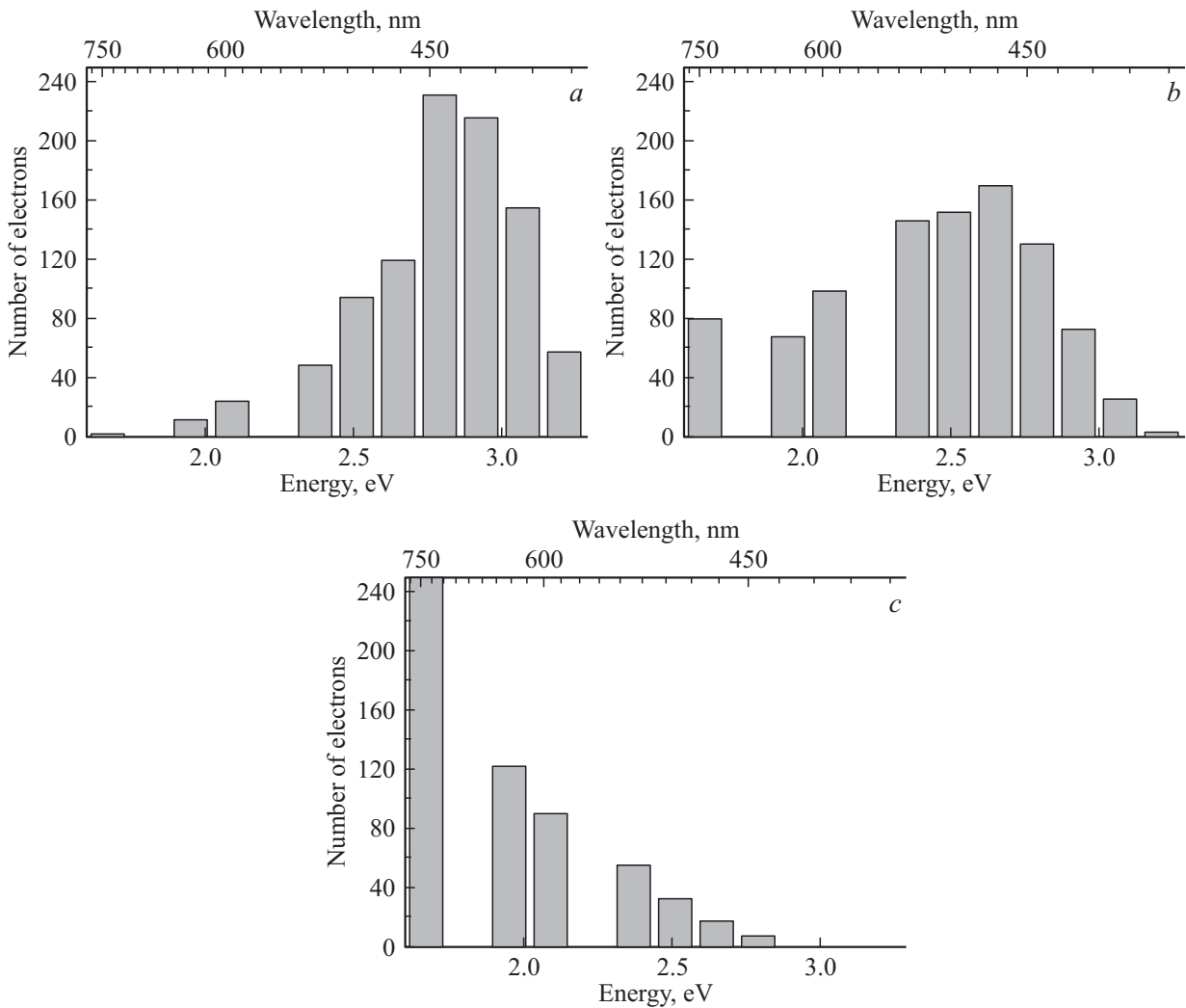
Мы провели моделирование процесса энергетической релаксации горячих экситонов, используя метод Монте-Карло, для двух размеров нанокристаллов, с диаметрами 5 и 2.5 нм. В рамках нашего приближения, перемещение каждого экситона было рассмотрено отдельно. В расчетах было принято, что в первый момент после возбуждения экситон образуется внутри нанокристалла с энергией 3.22 эВ, при этом колебания поверхностного дефекта не возбуждены (см. рис. 2).

Для моделирования мы выбрали следующие параметры. Для каждого возможного состояния экситонов вводится численный интервал от 0 до 1, который делится пропорционально вероятностям изменения состояния экситона. Интервал времени, за который один раз вычисляется шанс изменения состояния экситона мы приняли равным  $10^{-14}$  с. На каждом шаге генерируется случайное число от 0 до 1 и электрон имеет шанс остаться в изначальном состоянии или перейти в другое в соответствии с положением этого числа в численном интервале. Таким образом, с помощью генератора случайных чисел, выбрав значения параметров, мы нашли положение электрона по истечении заданного времени.

Каждое повторение означает появление нового электрона в системе, и процесс начинается заново. Мы выбрали следующие параметры для вероятностей переходов в наших расчетах, которые нам представляются вполне правдоподобными: вероятность спуска на следующий колебательный уровень  $W_{\text{ph}} = 5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , вероятность экситонной релаксации, при которой на  $\hbar\omega$  понижается дно адиабатического потенциала, равна  $W_{\text{rel}} = 5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Уточнение этих параметров требует сравнения полученных результатов с экспериментом.

Плотность электронных и дырочных состояний в нанокристаллах кремния различных размеров рассчитывалась в [11]. Туннелирование дырки существенно затруднено [19]. Поэтому в наших расчетах мы предполагали, что переход экситона между состояниями происходит благодаря электронному туннелированию горячего электрона, а дырка при этом находится в основном состоянии. В этом приближении плотность экситонного состояния равна плотности электронного + плотность основного дырочного состояния.

Мы учли, что вероятность переходов из STE в нанокристалл становится маловероятной для энергий ниже линии ( $B$ ) на рис. 2, которая определяется энергетическим положением точки пересечения парабол основного состояния свободного экситона и STE-состояния. Ниже этой линии перекрытие осцилляторных волновых функций определяется уже только их экспоненциальными хвостами. Вероятность  $w_e$  в наших расчетах — линейная функция от энергии, которая принимает значения от  $10^{11} \text{ с}^{-1}$  для 3.28 эВ до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$  для 1.75 эВ (энергия STE-состояния).



**Рис. 3.** Энергетическое распределение электронов в нанокристалле диаметром 2.5 нм в различные моменты времени после возбуждения:  $\Delta t = 30$  (a), 50 (b), 70 пс (c).

В результате моделирования было получено спектральное распределение горячих экситонов в нанокристалле в разные моменты времени. Результаты расчетов для 1000 электронов в нанокристалле диаметром 2.5 нм представлены на рис. 3 для моментов времени  $\Delta t = 30$ , 50 и 70 пс после возбуждения нанокристалла. Число экситонов, которые находятся в возбужденных состояниях в нанокристалле, указано на оси ординат, а энергия экситонов и соответствующая длина волны — на оси абсцисс.

Через 30 пс после возбуждения, наибольшее количество экситонов находится в сильно возбужденных состояниях, но уже через 50 пс появляется широкая полоса спектрального распределения с пиком около 3 эВ и после 100 пс большинство экситонов уже срелаксировало в основное состояние.

Таким образом, процесс обмена между поверхностным состоянием STE и состояниями в нанокристалле является эффективным процессом релаксации энергии

горячих носителей заряда, локализованных в кремниевых нанокристаллах в матрице диоксида кремния. Полученные широкие полосы распределения экситонов по энергии, формируемые за времена порядка десятков пикосекунд, и динамика их изменения со временем должны формировать специфическую широкую полосу рекомбинационного излучения горячих носителей заряда, локализованных в нанокристаллах кремния. Естественно, что максимум распределения экситонов по энергии смещается со временем в сторону меньших энергий.

#### 4. Заключение

Мы рассмотрели новый эффективный механизм релаксации энергии горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния в матрице SiO<sub>2</sub>, приводящий к релаксации горячих экситонов за времена  $\sim 100$  пс. В основе этого механизма лежит эффективный туннельный обмен

между поверхностным состоянием автолокализованного экситона и состояниями горячего свободного экситона в нанокристалле. В ходе этого обмена существенная часть энергии теряется за счет эмиссии колебательной энергии дефекта Si–O на поверхности нанокристалла.

Используя метод Монте-Карло, мы показали, как обмен между нанокристаллом и возбужденным автолокализованным состоянием приводит к широкому энергетическому спектру распределения „горячих“ носителей в нанокристаллах кремния за несколько десятков пикосекунд после возбуждения.

Работа поддержана грантами РФФИ № 13-02-00017, 13-02-90411 и НШ-1085.2014.2.

## Список литературы

- [1] A. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T.F. Krauss. *Nature Nanotech.*, **9**, 19 (2014).
- [2] A.P. Sviridov, V.G. Andreev, E.M. Ivanova, L.A. Osminkina, K.P. Tamarov, V.Yu. Timoshenko. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 193 110 (2013).
- [3] D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137 401 (2002).
- [4] S. Furukawa, T. Miyasato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2207 (1988).
- [5] A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 231 116 (2010).
- [6] M.C. Beard, K.P. Knutsen, P. Yu, M.J. Luther, Q. Song, W.K. Metzger, R.J. Ellingson, A.J. Nozik. *Nano Lett.*, **7**, 2506 (2007).
- [7] R.D. Schaller, M. Sykora, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. *Nano Lett.*, **6**, 424 (2006).
- [8] D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I.N. Yassievich, T. Gregorkiewicz. *Nature Photonics*, **2**, 105 (2008).
- [9] D. Timmerman, J. Valenta, K. Dohnalova, W.D.A.M. de Boer, T. Gregorkiewicz. *Nature Nanotech.*, **6**, 710 (2011).
- [10] R. Guerra, E. Degoli, S. Ossicini. *Phys. Rev. B*, **80**, 155 332 (2009).
- [11] A.A. Prokofiev, A.N. Poddubny, I.N. Yassievich. *Prok. Phys. Rev. B*, **89**, 125 409 (2014).
- [12] A.N. Poddubny, S.V. Goupalov, V.I. Kozub, I.N. Yassievich. *Письма ЖТФ*, **90** (10), 756 (2009) [*JETP Lett.*, **90** (10), 683 (2010)].
- [13] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2961 (1996).
- [14] M. Lannoo, C.J. Delerue. *Nanostructures* (Springer, 2004).
- [15] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 197 (1999).
- [16] W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, H. Zhang, W.J. Buma, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **85**, 161 409 (2012).
- [17] W.D.A.M. de Boer, E.M.L.D. de Jong, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, H. Zhang, W.J. Buma, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **88**, 155 304 (2013).
- [18] А.В. Герт, И.Н. Ясиевич. *Письма ЖЭТФ*, **97** (2), 93 (2013).
- [19] A.S. Moskalenko, J. Berakdar, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **76**, 085 427 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

## Role of the surface self-trapped excitons in energy relaxation of photoexcited silicon nanocrystals

A.V. Gert, I.N. Yassievich

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The new mechanism of the energy relaxation of „hot“ carriers in silicon nanocrystals in the SiO<sub>2</sub> matrix is presented. Effective energy exchange between „hot“ excitons in a nanocrystal and surface self-trapped exciton state (STE) lead to excitation of the vibration of the Si–O surface defect. Vibration energy relaxation is accompanied by emission of local phonons, which transmit the energy to the SiO<sub>2</sub> matrix. Modeling by the Monte-Carlo method has shown that the mechanism leads to the relaxation of the „hot“ excitons during 100 ps after excitation. It is also shown, that wide energy distribution is formed very fast (5–10 ps) after nanocrystal excitation.