

Синглет-триплетные излучательные переходы в кремниевых нанокристаллах с мелкими донорами

© С.А. Фомичев, В.А. Бурдов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия

E-mail: serg.foms@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 26 июня 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

В рамках приближения огибающей рассчитываются скорости внутризонных излучательных переходов в нанокристаллах кремния с донорами. Показано, что для нанокристаллов достаточно малых размеров (~ 2 нм в диаметре) отщепление синглетного уровня от всего остального спектра в зоне проводимости, возникающее за счет короткодействующего потенциала иона донора, может быть достаточно сильным (> 1 эВ для атома висмута), что делает возможным излучение в видимом диапазоне. Скорости излучательных переходов оказываются порядка обратных микросекунд. При этом в случае внутризонных переходов может быть полностью исключена оже-рекомбинация и тем самым существенно увеличена квантовая эффективность процесса люминесценции.

Ключевые слова: кремниевый нанокристалл, донор, излучательная рекомбинация, внутризонный переход, скорость рекомбинации.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56792.5070C

Оптические свойства кремниевых наноструктур и, в частности, нанокристаллов остаются предметом пристального внимания исследователей. Ранее было показано, что увеличения скоростей межзонной излучательной рекомбинации в них можно добиться за счет внедрения в нанокристалл мелкой донорной примеси, например лития или фосфора [1–3]. Однако в случае межзонных переходов присутствие донора в нанокристалле проявляется двояко. С одной стороны, ион донора модифицирует электронные волновые функции, что может приводить к увеличению вероятности излучательных переходов. С другой стороны, наличие „лишнего“ электрона в зоне проводимости, пришедшего с донора, фактически открывает канал безызлучательной релаксации через оже-процесс, который, как правило, является гораздо более быстрым, чем радиационный межзонный переход. Включение быстрого оже-процесса ведет к эффективному гашению фотолюминесценции.

В данной работе рассматривается альтернативный вариант использования доноров в кремниевых нанокристаллах для получения в них световой эмиссии. Как хорошо известно [4], в объемном кремнии основное (синглетное) состояние для доноров V группы является сильно отщепленным от всего остального спектра в зоне проводимости, что обусловлено короткодействующим потенциалом донора, индуцирующим долино-орбитальное взаимодействие. В нанокристаллах этот эффект значительно усиливается за счет размерного квантования — величина энергетической щели между уровнями основного (синглетного) и первого возбужденного (триплетного) состояний может составлять десятки доли электронвольта или даже более электрон-

вольта, в зависимости от введенного в нанокристалл донора. Вместе с тем фундаментальная оптическая щель нанокристалла кремния, как правило, имеет значения, в несколько раз большие.

Синглет-триплетные излучательные переходы, идущие внутри зоны проводимости, т.е. являющиеся внутризонными, не запрещены тетраэдрической симметрией системы. При этом всегда можно подобрать энергию кванта фотовозбуждения так, чтобы она была больше энергии синглет–триплетного расщепления, но существенно меньше ширины оптической щели. В результате поглощения кванта света электрон с синглетного уровня переходит на какой-то более высокий уровень в зоне проводимости, после чего может безызлучательно срелаксировать на триплетный уровень и совершить излучательный синглет-триплетный переход, как показано схематически на рис. 1. В этом случае в системе не возникают дополнительные электронно-дырочные пары, инициирующие оже-процесс. Как следствие, квантовая эффективность фотонной генерации в нанокристалле может существенно возрасти. В связи с этим представляет интерес оценка скоростей внутризонных синглет–триплетных переходов в нанокристаллах кремния с донорами.

Кремниевый нанокристалл в матрице широкозонного диэлектрика будем моделировать бесконечно глубокой сферической потенциальной ямой радиуса R , в центре которой расположен донор. Задача о расщеплении уровня энергии основного состояния в зоне проводимости нанокристалла, который в отсутствие долино-орбитального взаимодействия и короткодействующего потенциала иона донора является шестикратно вырожденным, была решена в работе [5] с помощью приближения

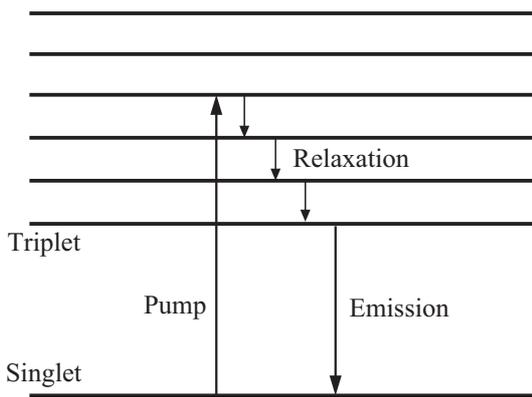


Рис. 1. Схема уровней в зоне проводимости нанокристалла кремния с донором. Стрелками показаны процессы: возбуждение электрона с синглетного уровня в зону; безызлучательная релаксация на триплетный уровень; излучательный переход триплет–синглет.

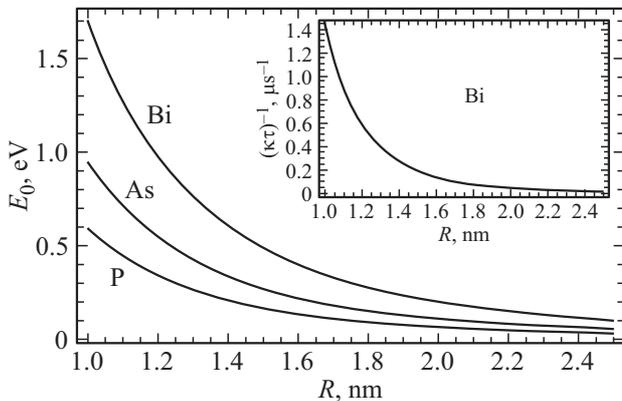


Рис. 2. Энергия синглет–триплетного расщепления в зависимости от радиуса нанокристалла для трех доноров — P, As, Bi. На вставке — скорость излучательного синглет–триплетного перехода, отнесенная к параметру κ , как функция радиуса для нанокристалла с атомом висмута.

огибающей. Как и в объемном кремнии [6], уровень расщепляется на синглет, дублет и триплет, волновые функции которых, в силу тетраэдрической симметрии системы, преобразуются по трем неприводимым представлениям группы тетраэдра: A_1 , E и T_2 .

Энергия синглет–триплетного расщепления получается равной [5]

$$E_0 = -\frac{W}{2} + \sqrt{\left(\frac{\delta E - W}{2} - H_{pp}\right)^2 + H_{sp}^2} - \sqrt{\left(\frac{\delta E}{2} - H_{pp}\right)^2 + H_{sp}^2}. \quad (1)$$

Здесь

$$H_{sp} = \frac{2\hbar p_0}{\sqrt{3}m_i R} \frac{\pi\mu}{\mu^2 - \pi^2}, \quad H_{pp} = \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l}\right) \frac{\hbar^2 \mu^2}{15R^2},$$

$$\delta E = \frac{\hbar^2(\mu^2 - \pi^2)}{2m_e R^2},$$

где $m_l \approx 0.92m_0$ и $m_t \approx 0.19m_0$ [7] (m_0 — масса свободного электрона), $p_0 = \hbar k_0 \approx 0.152\pi\hbar/a_0$ (a_0 — постоянная решетки кремния) — расстояние в импульсном пространстве между одной из X-точек и ближайшим к ней минимумом зоны проводимости [8], а $\mu = 4.4934$ — первый корень сферической функции Бесселя $j_1(x)$. Параметр W представляет собой матричный элемент короткодействующего потенциала иона донора и может быть выражен через величину сдвига Δ синглетного уровня в объемном кремнии относительно расчетного значения уровня энергии основного состояния водородоподобного донора, равного 31.3 мэВ [9], как [5]

$$W = -\frac{\pi^2 a^2 b \Delta}{2R^3}, \quad (2)$$

где $a = 1.02\hbar^2\epsilon/(m_e e^2)$, $b = 0.58\hbar^2\epsilon/(m_e e^2)$ — вариационные параметры [6].

Зависимость E_0 от радиуса нанокристалла для трех доноров V группы — P, As и Bi — показана на рис. 2. Значения сдвига Δ для этих трех доноров есть [4]: 14.2 мэВ для фосфора; 22.4 мэВ для мышьяка; 40 мэВ для висмута. Согласно (2) и (1), наибольшее значение E_0 достигается в случае введения в нанокристалл атома Bi. При этом, как видно из рис. 2, для малых нанокристаллов с радиусами ~ 1 нм значение энергии расщепления достигает значений ~ 1.5 эВ.

Вероятность синглет–триплетного внутризонного перехода, происходящего в единицу времени за счет поглощения фотона (скорость перехода), определяется с помощью „золотого правила“ квантовой механики, которое после суммирования по всем возможным волновым векторам и поляризациям фотона приобретает вид

$$\tau^{-1} = \frac{4e^2\kappa\sqrt{\epsilon_0}E_0}{3m_0^2\hbar^2c^3} |\mathbf{p}_{st}|^2, \quad (3)$$

где \mathbf{p}_{st} — матричный элемент оператора импульса для синглет–триплетного излучательного перехода, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость матрицы, окружающей нанокристалл, а параметр $\kappa = (3\epsilon_0/(2\epsilon_0 + \epsilon))^2$ учитывает различие диэлектрических проницаемостей в нанокристалле и диэлектрике [10].

Для квадрата матричного элемента оператора импульса получается выражение

$$|\mathbf{p}_{st}|^2 = \sin^2(\lambda_s + \lambda_t) \left(\frac{2\pi\hbar}{3R}\right)^2 \left(\frac{\mu}{\mu^2 - \pi^2}\right)^2, \quad (4)$$

где λ_s и λ_t для синглета и триплета, соответственно, задаются соотношениями вида

$$\cos(2\lambda_s) = \frac{\delta E - 2H_{pp} - W}{\sqrt{(\delta E - 2H_{pp} - W)^2 + 4H_{sp}^2}},$$

$$\cos(2\lambda_t) = \frac{\delta E - 2H_{pp}}{\sqrt{(\delta E - 2H_{pp})^2 + 4H_{sp}^2}}$$

и изменяются в пределах $0 \leq \lambda_{s,t} \leq \pi/2$.

Вставка на рис. 2 иллюстрирует зависимость скорости внутризонного излучательного перехода от радиуса нанокристалла с атомом Bi . Так как точное значение диэлектрической проницаемости нанокристалла неизвестно, параметр κ в (3) также не может быть вычислен строго. По этой причине на графике приведена зависимость отношения скорости к параметру κ , что фактически эквивалентно скорости при максимально возможном значении $\kappa = 1$. Как видно из рисунка, для нанокристаллов с радиусами порядка одного-полутора нанометров скорость перехода оказывается $\sim 10^5 - 10^6 \text{ с}^{-1}$. Полученные значения достаточно высоки. Если сравнить их с расчетными значениями скоростей межзонных излучательных переходов в нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников (см., например, работу [11], где вычислялись скорости излучательной рекомбинации для нанокристаллов CdSe , или обзоры [12,13]), то они будут уступать последним лишь два-три порядка. Следует при этом заметить, что реальным параметром, определяющим малость скорости внутризонного перехода в кремниевом нанокристалле по сравнению со скоростью межзонного перехода в нанокристалле на основе прямозонного полупроводника, является квадрат отношения постоянной решетки к размеру нанокристалла: $(a_0/R)^2$. Соответственно, в нанокристаллах кремния с диаметрами меньше нанометра скорости внутризонных переходов могут оказаться сопоставимыми со скоростями межзонных переходов в нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников. Для столь малых нанокристаллов, однако, модель сферической потенциальной ямы и приближение огибающей будут уже плохо обоснованы — в этом случае лучше использовать, например, расчеты из первых принципов.

Сопоставляя внутризонные и прямые межзонные переходы в нанокристаллах, обратим также внимание на то, что скорости прямых межзонных переходов слабо зависят от размера нанокристалла. Их зависимость определяется только шириной оптической щели, которая стремится к ширине запрещенной зоны объемного материала при увеличении радиуса нанокристалла. Скорости внутризонных переходов, напротив, достаточно сильно зависят от размера. Эта зависимость определяется квадратом матричного элемента (4), обратно пропорционального квадрату радиуса, а также энергией перехода E_0 , которая убывает до нуля при увеличении размера нанокристалла. По этой причине, как уже отмечалось выше, процесс фотонной генерации будет обладать наибольшей эффективностью именно для малых нанокристаллов, в которых при этом можно (в случае введения в нанокристалл атома висмута) получать излучение видимого диапазона.

В заключение сделаем также небольшое замечание относительно случая нецентрального расположения донора в нанокристалле. Как было показано ранее (см. работу [5]), в этом случае дублет и триплет расщепляются на два и три уровня соответственно. Однако

это расщепление оказывается незначительным (сотые доли эВ), в то время как энергия синглет–триплетного расщепления остается примерно такой же, как и для центрально расположенного донора, вплоть до смещений донора, равных примерно половине радиуса нанокристалла. Волновые функции электронов при этом также не претерпевают существенных изменений, что говорит о сохранении (по крайней мере по порядку величины) значений скоростей излучательных внутризонных переходов. Таким образом, результаты, полученные выше для центросимметричного случая, могут быть, хотя бы на качественном уровне, применены и к нанокристаллам, в которых донор сдвинут относительно центра на величину менее или порядка половины радиуса нанокристалла.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-79-00281.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 184 (1999).
- [2] E. Klimesova, K. Kusova, J. Vacik, V. Holy, I. Pelant. *J. Appl. Phys.*, **112**, 064322 (2012).
- [3] V.A. Belyakov, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, V.A. Burdov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 045803 (2009).
- [4] R.L. Aggarwal, A.K. Ramdas. *Phys. Rev.*, **140**, A1246 (1965).
- [5] V.A. Belyakov, V.A. Burdov. *Phys. Rev. B*, **76**, 045335 (2007).
- [6] W. Kohn, J.M. Luttinger. *Phys. Rev.*, **98**, 915 (1955).
- [7] J.C. Hensel, H. Hasegawa, M. Nakayama. *Phys. Rev.*, **138**, A225 (1965).
- [8] J.L. Ivey, R.L. Micher. *Phys. Rev. B*, **11**, 822 (1975).
- [9] R.A. Faulkner. *Phys. Rev.*, **184**, 713 (1969).
- [10] A. Thranhardt, C. Ell, G. Khitrova, H.M. Gibbs. *Phys. Rev. B*, **65**, 035327 (2002).
- [11] A.L. Efros. *Phys. Rev. B*, **46**, 7448 (1992).
- [12] V.A. Burdov. M.I. Vasilevskiy. *Appl. Sci.*, **11**, 497 (2021).
- [13] N.V. Derbenyova, A.A. Konakov, V.A. Burdov. *J. Luminesc.*, **233**, 117904 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов

Singlet-triplet radiative transitions in silicon nanocrystals with shallow donors

S.A. Fomichev, V.A. Burdov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603022 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Within the framework of the envelope function approximation, the rates of intraband radiative transitions in silicon nanocrystals with donors are calculated. It is shown that for nanocrystals of sufficiently small sizes (about two nanometers in diameter), the singlet level splitting off from the rest of the spectrum in the conduction band, arising due to the short-range potential of the donor ion, can be sufficiently strong (more than eV for a bismuth atom), which makes emission in the visible range possible. The rates of radiative transitions turn out to be on the order of inverse microseconds. At the same time, in the case of intraband transitions, Auger recombination can be completely eliminated and, thereby, the quantum efficiency of the luminescence process is significantly increased.