

Излучательная электронно-дырочная рекомбинация в кремниевых квантовых точках с участием фононов

© В.А. Беляков, В.А. Бурдов, Д.М. Гапонова*, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, С.А. Трушин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: burdov@phys.unn.ru

Экспериментально и теоретически изучается температурная зависимость спектра фотолюминесценции и рассчитывается время электронно-дырочной излучательной рекомбинации в кремниевых квантовых точках. Обсуждается зависимость времени рекомбинации от размера квантовой точки. Экспериментально показано, что интенсивность фотолюминесценции уменьшается примерно на 60% с ростом температуры от 77 до 293 К. Теоретические расчеты показывают слабую зависимость характерного времени рекомбинации от температуры, поэтому уменьшение интенсивности фотолюминесценции связывается в основном с безызлучательными переходами. Также показано, что излучение с участием фононов идет гораздо более эффективно, чем в их отсутствие. При этом зависимость времени рекомбинации от размера квантовой точки изменяется с R^8 (для бесфононного перехода) на R^3 .

Работа поддержана программой „Университеты России“ (грант № УР.01.01.057).

В последнее десятилетие большое внимание уделяется исследованию наноструктур, содержащих кремниевые квантовые точки. Интерес к этим структурам вызван, в частности, способностью кремниевых нанокристаллов интенсивно излучать электромагнитную энергию при комнатной температуре. Экспериментально получаемые спектры фотолюминесценции (ФЛ) демонстрируют наличие максимума интенсивности в области энергий излучаемых фотонов примерно от 1.4 до 1.8 eV в зависимости от размеров квантовых точек. Сама фотолюминесценция связывается при этом либо с прямой электронно-дырочной межзонной рекомбинацией, либо с межзонами переходами, идущими через интерфейсные состояния. Наряду с излучательными переходами имеют место также и безызлучательные (например, Оже-процессы), в связи с чем интенсивность ФЛ, пропорциональная квантовой эффективности процесса генерации фотона, обычно определяется следующим соотношением (см., например, [1]):

$$I \propto \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r}, \quad (1)$$

где τ_r и τ_{nr} — характерные времена излучательных и безызлучательных переходов соответственно. Отношение (1) определяет, в частности, температурную зависимость ФЛ, а также зависимость интенсивности от размеров нанокристалла, для чего необходимо знание τ_r и τ_{nr} .

Экспериментальному исследованию температурных зависимостей ФЛ и зависимости ФЛ от размера квантовых точек посвящено большое количество работ (см., например, [1–7]). В большинстве из них сообщалось о незначительном (в 2–3 раза) уменьшении интенсивности излучения с увеличением температуры от ~ 10 К до комнатной. Однако имеет место некоторый разброс в экспериментальных данных у разных авторов, что

связано, по-видимому, с различными условиями формирования нанокристаллов и проведения эксперимента.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектра ФЛ и времени излучательной электронно-дырочной рекомбинации в системе nc-Si:SiO₂, созданной путем имплантации ионов кремния с последующим отжигом. Слои SiO₂, термически выращенные на подложке Si в режиме „сухой–влажный–сухой“, были облучены ионами Si⁺ (150 keV, 10¹⁷ cm⁻²) и подвергнуты отжигу при 1000°C в течение двух часов в потоке осушенного азота. ФЛ возбуждалась аргоновым лазером ($\lambda = 488$ nm). Спектры ФЛ были измерены при 293 и 77 К. Как видно из рис. 1, максимум интенсивности ФЛ при ~ 1.6 eV (обычно связываемый с nc-Si) для 77 К примерно в 1.6 раза выше, чем для 293 К.

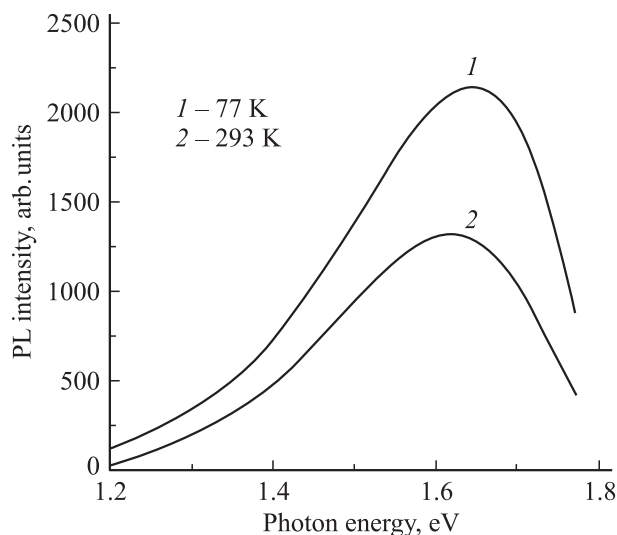


Рис. 1. Спектр ФЛ слоев SiO₂, облученных ионами Si⁺. Доза облучения 10¹⁷ cm⁻². Температура отжига 1000°C (2 h).

В соответствии с (1), интенсивность ФЛ не должна зависеть от температуры в случае, если $\tau_r \ll \tau_{nr}$. Полученное различие между интенсивностями для разных температур показывает, что условие $\tau_r \ll \tau_{nr}$ не выполняется в интервале от 77 до 293 К. Следовательно, времена τ_r и τ_{nr} либо одного порядка, либо безызлучательные переходы происходят с гораздо большей вероятностью, чем излучательные.

Выяснению этого вопроса может помочь теоретический анализ. С этой целью был выполнен аналитический расчет вероятности излучательной межзонной рекомбинации в квантовой точке. Как было показано ранее [8,9], вероятность перехода электрона из зоны проводимости в валентную с излучением одного фотона в квантовой точке оказывается хотя и отличной от нуля, но все-таки достаточно малой ($\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ для размеров $\sim 4 \text{ nm}$) по сравнению с вероятностью безызлучательных переходов. Гораздо большей вероятностью, как будет показано далее, обладают переходы, идущие с участием фононов, т.е. такие, в которых излучение фотона сопровождается излучением или поглощением хотя бы одного фонона.

Рассмотрим нанокристалл кремния (квантовую точку) радиуса R , внедренный в аморфный слой SiO_2 , и предположим, что его электронная подсистема может взаимодействовать с электромагнитным полем и колебаниями решетки. Полная вероятность электронно-дырочной рекомбинации с участием фононов в единицу времени, равная обратному времени излучательного перехода, определяется во втором порядке теории возмущений следующим выражением:

$$\tau_{cv}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q}, \gamma} \left| \sum_a \frac{W_{ia} U_{af} + U_{ia} W_{af}}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \right|^2 \times \left[\delta(E_f + \hbar\omega_\sigma(\mathbf{k}) + \hbar\nu_\gamma(\mathbf{q}) - E_e) + \delta(E_f + \hbar\omega_\sigma(\mathbf{k}) - \hbar\nu_\gamma(\mathbf{q}) - E_e) \right]. \quad (2)$$

Матричные элементы операторов электрон-фотонного \hat{W} и электрон-фононного \hat{U} взаимодействия вычислены между начальным i (конечным f) и промежуточным состоянием a ; E_h и E_e — энергии верхнего уровня валентной зоны и нижнего уровня зоны проводимости соответственно, которые будут далее определены из решения уравнения Шредингера. Полные энергии промежуточного и начального состояний (ε_a и ε_i) включают в себя не только энергии электронов, но также энергии фотонов и фононов. Частоты фотонов и фононов обозначены как $\omega_\sigma(\mathbf{k})$ и $\nu_\gamma(\mathbf{q})$. Сами операторы \hat{W} и \hat{U} имеют вид

$$\hat{W} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2}{m_0^2 \omega_\sigma(\mathbf{k}) V}} (\hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma} + \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^+) (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma} \hat{\mathbf{p}}), \quad (3)$$

$$\hat{U} = - \sum_{\mathbf{q}, \gamma} \sum_{n, m} (S_{nm}(\mathbf{q}, \gamma) \hat{a}_n^+ \hat{a}_m \hat{b}_{\mathbf{q}, \gamma} + S_{nm}(-\mathbf{q}, \gamma) \hat{a}_n^+ \hat{a}_m \hat{b}_{\mathbf{q}, \gamma}^+). \quad (4)$$

Здесь $\hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^+$, $\hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}$; $\hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma}$; $\hat{b}_{\mathbf{k}, \sigma}^+$, $\hat{b}_{\mathbf{k}, \sigma}$ — операторы рождения и уничтожения фотонов, электронов и фононов

соответственно; $-e$ и m_0 — заряд и масса свободного электрона; $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор электронного импульса; V — объем фотонного резонатора. $S_{nm}(\mathbf{q}, \gamma)$ определяется согласно выражению

$$S_{nm}(\mathbf{q}, \gamma) = \mathbf{e}_{\mathbf{q}, \gamma} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\nu_\gamma(\mathbf{q})}} \int d\mathbf{r} \Psi_n^* \Psi_m \exp(i(\mathbf{q}\mathbf{r})) \nabla U_0, \quad (5)$$

где M — масса атома кремния, N — число элементарных ячеек в нанокристалле, Ψ_m — электронная волновая функция в состоянии m , U_0 — потенциал решетки. Векторы $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{q}, \gamma}$ определяют направление колебаний электрического поля и атомов решетки.

Начальное состояние соответствует одной электронно-дырочной паре в ее основном состоянии в совокупности с газом фотонов и фононов, распределение которых по \mathbf{k} , σ и \mathbf{q} , γ подчиняется статистике Бозе-Энштейна. В конечном состоянии валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости — свободна. Число фотонов в конечном состоянии всегда увеличивается на единицу, в то время как число фононов может быть как на единицу больше, так и на единицу меньше, чем в начальном состоянии.

Для нахождения электронных волновых функций в приближении огибающей решается уравнение

$$\hat{H}_{ij} F_j(\mathbf{r}) = E F_i(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где \hat{H}_{ij} — матричный дифференциальный оператор, $F_j(\mathbf{r})$ — огибающая функция, а E — энергия. Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие (в кремнии оно слабое), оператор \hat{H}_{ij} в валентной зоне имеет размерность 3×3 и определяется следующим выражением [10]:

$$\hat{H}_{ij}^{(h)} = \delta_{ij} \left(\hat{H}_{0h} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{L-M}{3} (\hat{\mathbf{k}}^2 - 3\hat{k}_j^2) \right) + (\delta_{ij} - 1) \frac{\hbar^2}{2m_0} N \hat{k}_i \hat{k}_j, \quad (7)$$

где числа L, M, N равны соответственно 6,8, 4,43 и 8,61 [11], а \hat{H}_{0h} — изотропный оператор, полученный усреднением гамильтониана (7) по углам

$$\hat{H}_{0h} = - \frac{\hbar^2}{2m_h} \hat{\mathbf{k}}^2. \quad (8)$$

Здесь введена изотропная дырочная эффективная масса $m_h = 3m_0/(L+2M)$, численно равная $0.19m_0$. Значения волнового вектора и энергии отсчитываются от Γ -точки.

В зоне проводимости, в соответствии с [12], гамильтониан \hat{H}_{ij} должен быть записан в виде матрицы 2×2 в окрестности одной из трех физически неэквивалентных X -точек зоны Бриллюэна. Так, для направления $[001]$ его элементы будут иметь вид (здесь уже волновой

вектор отсчитывается от X -точки)

$$\hat{H}_{11}^{(e)} = \hat{H}_{22}^{(e)} = \hat{H}_{0e} + \frac{\hbar^2}{6} \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l} \right) \hat{k}_x \hat{k}_y + \frac{i\hbar^2 k_0}{m_l} \hat{k}_z,$$

$$\hat{H}_{12}^{(e)} = (\hat{H}_{21}^{(e)})^+ = \hbar^2 \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_0} \right) \hat{k}_x \hat{k}_y + \frac{i\hbar^2 k_0}{m_l} \hat{k}_z, \quad (9)$$

где m_t и m_l — „поперечная“ и „продольная“ эффективные массы, $k_0 \approx 0.144 \times 2\pi/a_0$ — расстояние в \mathbf{k} -пространстве от X -точки до точки ближайшего минимума энергии, a_0 — постоянная решетки. Изотропный усредненный гамильтониан \hat{H}_{0e} есть

$$\hat{H}_{0e} = \Delta_{X\Gamma} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}^2. \quad (10)$$

Здесь $m_e = 3m_t m_l / (2m_l + m_t)$ — изотропная эффективная масса для электронов, а $\Delta_{X\Gamma} = 1.215 \text{ eV}$ [12] — разность энергий в X -точке зоны проводимости и в Γ -точке валентной зоны.

Решение уравнения (6) с использованием операторов (7)–(10) в приближении бесконечно глубокой потенциальной ямы было выполнено в [13], что позволило получить волновые функции и энергии для основных дырочных и электронных состояний (далее они приведены без вывода). В валентной зоне энергия основного состояния есть

$$E_h = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h R^2}. \quad (11)$$

Этот уровень остается трижды вырожденным (без учета спина), и ему соответствуют волновые функции

$$\Psi_{h1} = v_x(\mathbf{r})|0\rangle, \quad \Psi_{h2} = v_y(\mathbf{r})|0\rangle, \quad \Psi_{h3} = v_z(\mathbf{r})|0\rangle, \quad (12)$$

где $v_x(\mathbf{r})$, $v_y(\mathbf{r})$, $v_z(\mathbf{r})$ — блоховские функции объемного кристалла в Γ -точке, а $|0\rangle$ — огибающая функция s -типа, одинаковая для всех трех состояний. Она получается в виде решения уравнения Шредингера с изотропным гамильтонианом (8) и отвечает его основному состоянию.

В зоне проводимости нижний уровень является шестикратно вырожденным (без учета спина) и имеет энергию

$$E_e = \Delta_{X\Gamma} + \frac{E_0 + E_1 - Q}{2} - \sqrt{\frac{(E_1 - E_0 - Q)^2}{4} + J^2}, \quad (13)$$

где E_0 и E_1 — соответствуют энергиям s - и p -состояний изотропного гамильтониана (10) и равны $\hbar^2 \pi^2 / 2m_e R^2$ и $\hbar^2 \mu^2 / 2m_e$, μ — первый корень уравнения $x \cos x = \sin x$, а J и Q есть

$$J = \frac{\hbar^2 k_0}{\sqrt{3} m_l R} \frac{2\pi\mu}{\mu^2 - \pi^2}, \quad Q = \frac{\hbar^2}{R^2} \frac{2\mu^2}{15} \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l} \right).$$

Волновые функции могут быть выбраны в виде (приведем только две из шести, соответствующих X -точке в

направлении $[001]$, остальные четыре строятся аналогично)

$$\Psi_{e1} = \cos(\lambda) u_{1z}(\mathbf{r})|0\rangle + \sin(\lambda) u_{2z}(\mathbf{r})|z\rangle,$$

$$\Psi_{e2} = \cos(\lambda) u_{2z}(\mathbf{r})|0\rangle - \sin(\lambda) u_{1z}(\mathbf{r})|z\rangle, \quad (14)$$

где $u_{1z}(\mathbf{r})$ и $u_{2z}(\mathbf{r})$ — блоховские функции объемного кристалла в X -точке, а параметр λ определяется соотношениями

$$\cos 2\lambda = \frac{E_1 - E_0 - Q}{\sqrt{(E_1 - E_0 - Q)^2 + 4J^2}},$$

$$\sin 2\lambda = \frac{2J}{\sqrt{(E_1 - E_0 - Q)^2 + 4J^2}}.$$

Заметим, что попытка расчета вероятности межзонного перехода с участием фононов предпринималась ранее в [14]. Однако огибающие функции и электронные энергии были там определены неверно, что привело к более чем на порядок завышенным значениям времени рекомбинации по сравнению с найденными нами.

Вычисление обратного времени электронно-дырочной рекомбинации (2) с участием фононов и волновыми функциями (12), (14) дает

$$\tau_{cv}^{-1} = \frac{\Lambda e^2 \varepsilon^{3/2} \hbar k_0^2 \cos^2 \lambda}{24\pi^2 m_l^2 M c^3 (E_e - E_h)} \left(\frac{a_0}{R} \right)^3 \frac{\text{cth}(\hbar\nu/2k_B T)}{\nu}, \quad (15)$$

где $a_0 = 0.543 \text{ nm}$ — постоянная решетки кремния, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, $\varepsilon \approx 12$ — диэлектрическая проницаемость, ν — частота поперечных оптических (ТО) фононов на границе зоны Бриллюэна в X -точке (энергия $\hbar\nu \approx 57.5 \text{ meV}$ [15]), а параметр Λ — определяет интенсивность электрон-фононного взаимодействия и равен

$$\Lambda = \frac{53}{6} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{s=x,y} \left| \frac{2\pi}{m_0 a_0} (P_z P_s)_{ij} + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2\pi}{a_0} \right)^2 - \Delta_{X\Gamma} \right) \frac{(P_s)_{ij}}{\hbar} \right|. \quad (16)$$

Числовой коэффициент 53 получается в результате интегрирования в (2) по волновым векторам фононов, а шестая часть двойной суммы (по i и j) представляет собой среднее по всем возможным вырожденным начальным и конечным состояниям. Матричные элементы определяются согласно соотношению

$$B_{ij} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} d\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r}) \hat{B} v_j(\mathbf{r}),$$

где интегрирование ведется по объему V_0 элементарной ячейки ($V_0 = a_0^3/4$), функции $v_j(\mathbf{r})$ были введены ранее в (12), а функции $u_i(\mathbf{r})$ отличаются от введенных в (14) функций $u_{iz}(\mathbf{r})$ отсутствием в них экспоненциального множителя, т.е. представляют собой периодическую часть блоховской функции в X -точке. Далее при численных оценках будем полагать, что оба слагаемых под знаком модуля в (16) одинаковы, а $(P_s)_{ij}^2 / 2m_0 = 4/3 \text{ eV}$ для любых i и j [14].

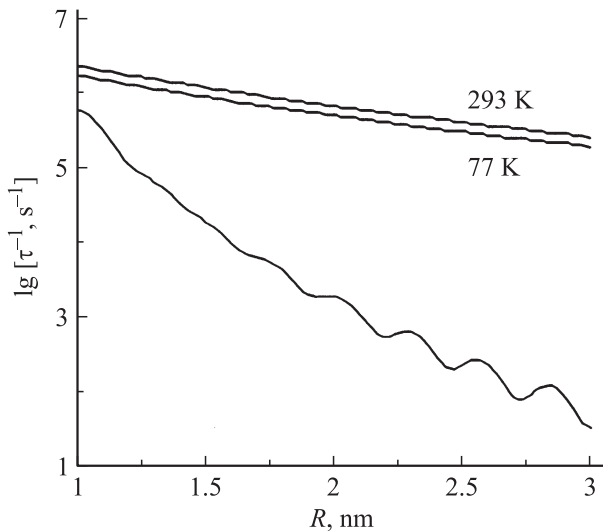


Рис. 2. Вероятность электронно-дырочной рекомбинации в зависимости от радиуса квантовой точки. Верхние кривые соответствуют переходу с участием фононов. Нижняя кривая — бесфононный переход.

Заметим, что в объемном кремнии наряду с ТО-фононами возбуждаются также продольные оптические (ЛО) и поперечные акустические (ТА) колебания. Однако интенсивность их взаимодействия с электронами по данным, приведенным в [14,15], меньше на один и два порядка соответственно, чем с ТО-фононами. Полагая, что конечность размеров квантовых точек не изменит ситуацию радикально, мы учли в (15) только ТО-фононы.

В случае бесфононной излучательной электронно-дырочной рекомбинации для обратного времени рекомбинации можно получить следующее выражение:

$$\tau_0^{-1} = \frac{e^2 \varepsilon^{3/2} P^2 (E_e - E_h)}{12 \pi^4 m_0^2 \hbar^2 c^3} \left(\frac{a_0}{R} \right)^8 \left(\cos^2(\lambda) \cos^2(2\pi R/a) + 3\mu^2 / \pi^2 \sin^2(\lambda) \sin^2(2\pi R/a) \right), \quad (17)$$

где параметр P определяется Фурье-амплитудами блоховских функций и его значение близко к $(P_s)_{ij}$. Сравнение выражений (15) и (17) обнаруживает два важных различия в характере фотонной эмиссии, происходящей с участием и без участия фононов.

Во-первых, зависимость времени рекомбинации от размера квантовой точки для переходов идущих с участием фононов, оказывается гораздо более медленной, чем в случае бесфононных переходов: R^3 вместо R^8 . Как следствие, $\tau_{cv}^{-1} \gg \tau_0^{-1}$, и это неравенство резко усиливается по мере увеличения R , как это видно из рис. 2. Во-вторых, время рекомбинации с участием фононов, хотя и не очень сильно, но все-таки зависит от температуры (рис. 2). При изменении T от 77 до 293 К величина τ_{cv} уменьшается примерно на 20–25%.

Поскольку $\tau_{cv} \ll \tau_0$ в широком диапазоне размеров квантовых точек ($R \geq 1$ nm), очевидно, что ФЛ в них происходит в основном с участием фононов. В связи с этим в выражение (1), определяющее квантовый выход и интенсивность ФЛ, вместо τ_r следует, скорее всего, подставить τ_{cv} , а не τ_0 . При этом, в соответствии с (1), спад интенсивности в 1.6 раза, имеющий место в эксперименте может быть достигнут лишь в том случае, если время безызлучательных переходов τ_{nr} уменьшится еще более существенно. Это означает, что безызлучательные переходы играют, по-видимому, доминирующую роль в процессе электронно-дырочной рекомбинации.

Список литературы

- [1] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Phys. Rev. B **62**, 24, 16 820 (2000).
- [2] Y. Kanemitsu, S. Okamoto. Phys. Rev. B **56**, 24, 15 561 (1997).
- [3] Y. Kanemitsu. Phys. Rev. B **53**, 20, 13 515 (1996).
- [4] Y. Kanemitsu, N. Shimizu, T. Komoda et al. Phys. Rev. B **54**, 20, 14 329 (1996).
- [5] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. Appl. Phys. Lett. **65**, 14, 1814 (1994).
- [6] G.A. Kachurin, I.E. Tischenko, K.S. Zhuravlev et al. Nucl. Instr. Meth. B **122**, 571 (1997).
- [7] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, V.A. Burdov et al. Nucl. Instr. Meth. B **174**, 123 (2001).
- [8] T. Takagahara, K. Takeda. Phys. Rev. B **46**, 23, 15 578 (1992).
- [9] D.I. Tetelbaum, V.A. Burdov, S.A. Trushin, A.N. Mikhaylov. Proc. of 10th International Symposium „Nanostructures: Physics and technology“. St.Petersburg (2002). P. 206.
- [10] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978).
- [11] M. Voos, Ph. Uzan, C. Delalande et al. Appl. Phys. Lett. **61**, 10, 1213 (1992).
- [12] А.А. Копылов. ФТП **16**, 12, 2141 (1982).
- [13] В.А. Бурдов. ЖЭТФ **121**, 2, 480 (2002).
- [14] M.S. Hybertsen. Phys. Rev. Lett. **72**, 10, 1514 (1994).
- [15] O.J. Glembocki, F.H. Pollak. Phys. Rev. B **25**, 6, 1193 (1982).