

Многофононная релаксация состояний $1s(T_2)$ однократно ионизованного донора селена в кремнии

© Н.А. Бекин

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

E-mail: nbekin@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Сделана оценка темпа многофононной релаксации уровня $1s(T_2)$ в донорах Se^+ в кремнии. Расчет представляет собой начальный подход к проблеме, в котором используется максимально упрощенный вид волновых функций. Для вероятности перехода использовалось известное из литературы выражение Р. Песлера [R. Pässler. Czech. J. Phys. B, **24**, 322 (1974)], полученное в рамках так называемого статического приближения. Деформационные потенциалы оптических и акустических фононов были определены путем подгоночной процедуры с использованием опубликованных данных по спектру люминесценции доноров Se^+ на переходе $1s(T_2) - 1s(A_1)$ и принципа Франка–Кондона. Полученная оценка для темпа релаксации, 10^3 c^{-1} , оказалась на 5 порядков меньше темпа, соответствующего экспериментально измеренному времени жизни. Причиной рассогласования с экспериментом является чрезмерно упрощенная модель, не учитывающая несколько факторов, главный из которых — наличие квазилокальных колебательных мод. Анализ спектра люминесценции на указанном переходе приводит к заключению, что энергии такого рода колебательных мод лежат в интервале от 26 до 61 мэВ. Для удовлетворительного согласия с экспериментом необходимо усложнить модель, учтя взаимодействие с этими модами.

Ключевые слова: глубокие примеси, доноры селена в кремнии, многофононная релаксация, принцип Франка–Кондона.

DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49833.25

1. Введение

Изолированные атомы селена в кремнии являются глубокими двухзарядными донорами. В зависимости от своего зарядового состояния они выступают аналогами либо атома водорода (Se^+), либо атома гелия (Se^0). Энергия связи однократно заряженного донора Se^+ составляет 593 мэВ [1]. Короткодействующий потенциал ячейки расщепляет шестикратно вырожденный (без учета спина) уровень $1s$ основного состояния донора на синглет $1s(A_1)$ и два возбужденных уровня — триплет $1s(T_2)$ и дублет $1s(E)$. С учетом спина триплет $1s(T_2)$ расщеплен на два близко расположенных уровня — $1s(T_2) : \Gamma_8$ и $1s(T_2) : \Gamma_7$ [1], расщепление составляет 2.3 мэВ. Уровни $1s(T_2) : \Gamma_8$ и $1s(T_2) : \Gamma_7$ являются первыми возбужденными уровнями, в которые разрешен оптический переход из основного состояния [1]. Они могут представлять интерес, например, с точки зрения оптической записи и считывания информации в схемах квантовых вычислений на основе $^{28}\text{Si} : ^{77}\text{Se}^+$ [2,3]. В частности, поэтому характеристики состояний $1s(T_2)$, в том числе их время жизни, представляют несомненный интерес.

Энергия связи нижнего отщепленного уровня $1s(T_2) : \Gamma_7$ составляет ~ 166 мэВ. Разность энергий между этим уровнем и основным состоянием в несколько раз превышает энергию оптического фонона, поэтому релаксация триплета $1s(T_2)$ является многофононной. Одной из главных проблем при оценке

вероятностей многофононной релаксации в глубоких центрах являются корректный расчет волновых функций примесных состояний, одновременно с этим высокая чувствительность результата к деталям волновых функций и, следовательно, высокая погрешность расчетов.

Эту проблему хотя бы частично может решить полумпирический подход, основанный на сопоставлении некоторых модельных представлений с экспериментальными данными, позволяющий определить параметры теории. В данной работе в качестве основы такого подхода выбран принцип Франка–Кондона. В своей количественной форме [4] он связывает характеристики спектра поглощения или люминесценции на рассматриваемом переходе с некоторыми интегральными характеристиками волновых функций вовлеченных в переход состояний и электрон-фононного взаимодействия. Это и позволяет некоторым образом учесть в параметрах теории неизвестные характеристики примесных состояний и электрон-фононного взаимодействия.

При внутрицентровой оптической накачке доноров Se^+ в состоянии $2p_{\pm}$ на переходе $1s(T_2) - 1s(A_1)$ наблюдалась люминесценция, спектр которой удалось измерить [3]. Поскольку этот спектр содержит колебательную часть (phonon band), он представляет ценность в указанном выше смысле.

Для расчетов темпа релаксации была выбрана простейшая модель, которую можно рассматривать в качестве начального подхода к проблеме, а именно волновые функции донорных состояний находились методом

квантового дефекта. Эффективная масса полагалась изотропной, а многодолинный характер волновых функций игнорировался.

В процессах релаксации были учтены оптические и акустические фононы (по одной ветви закона дисперсии). Закон дисперсии выбран изотропным, а его параметры определялись с учетом плотности состояний фононов. Энергия электрон-фононного взаимодействия предполагалась линейно зависящей от нормальных координат решеточных осцилляторов. Последнее предположение позволяет использовать при подгонке параметров (деформационных потенциалов) выражения Лэкса [4] и формулы для вероятности многофононных безызлучательных переходов [5,6].

Расчеты, выполненные в рамках указанной простой модели, все же не позволили добиться удовлетворительного согласия с экспериментом. Измеренное время жизни уровня $1s(T_2)$ составляет ~ 7.7 нс [3], что на 5 порядков меньше теоретической оценки времени релаксации. Необходимое усовершенствование модели связано прежде всего с корректным учетом квазилокальных колебательных мод, признаки которых имеются в спектре люминесценции. С этой проблемой связана необходимость учета многодолинного характера волновых функций донорных состояний. Эти и другие корректировки теории позволят, как ожидается, хотя бы качественно описать как процессы Франка–Кондона (оптические переходы с участием фононов), так и безызлучательные переходы.

2. Метод расчета

За основу расчетов взято выражение для вероятности многофононных переходов Песлера [5], полученное в рамках так называемого статического приближения (static coupling scheme) в теории безызлучательных переходов. В этом приближении в гамильтониан нулевого приближения включено диагональное по квантовым числам электронов электрон-фононное взаимодействие, а недиагональные вклады рассматриваются как возмущение, вызывающее переходы. В первом порядке теории возмущений этот подход эквивалентен адиабатическому приближению в его продвинутом варианте — некондоновскому приближению (non-Condon approach) [7,8]. Конечные формулы для вероятности безызлучательных переходов в этих подходах можно записать в идентичной форме.

2.1. Волновые функции доноров

Для нахождения волновых функций состояний $1s(T_2)$ ($|a\rangle$) и $1s(A_1)$ ($|b\rangle$) использован изотропный гамильтониан эффективной массы. Масса полагалась равной эффективной массе плотности состояний $m = 0.32m_0$, m_0 — масса свободного электрона. Отличие экспериментально наблюдаемых энергий от получаемых в рамках метода эффективной массы учитывалось методом квантового

дефекта. Для обоих состояний типа $1s$ использовался вид волновых функций [9]

$$|i\rangle = A_i(r/r_0)^{v_i-1} \exp[-r/(v_i r_0)],$$

$$A_i = [4\pi r_0^3 (v_i/2)^{2v_i+1} \Gamma(2v_i+1)]^{-1/2},$$

$r_0 = \hbar^2 \epsilon / (e^2 m)$, $v_i = (E_H/E_i)^{1/2}$, E_i — энергия связи состояния i ($i = a, b$), $E_H = e^4 m / (2\hbar^2 \epsilon^2)$ — энергия связи в приближении эффективной массы, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Вырождение уровней и многодолинный характер волновых функций в расчетах игнорировались.

2.2. Фононы и электрон-фононное взаимодействие

При выводе формулы для вероятности переходов [5] предполагалась линейная электрон-фононная связь, т.е. линейная зависимость энергии электрон-фононного взаимодействия от координат решеточных осцилляторов. Мы использовали модельный вид оператора, который зависит от нормальных координат, отвечающих объемным модам:

$$H_{e-L} = \sum_{\sigma, \lambda, \mathbf{q}} u_{\sigma\lambda\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}, \quad (1)$$

\mathbf{r} — радиус-вектор электрона; индекс σ нумерует ветви закона дисперсии фононов, λ — тип стоячей волны (см. далее), \mathbf{q} — волновой вектор фонона; нормальные координаты $\eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}$ полагались вещественными и безразмерными — измеряемыми в единицах $[\hbar/(M_\sigma \omega_{\sigma\mathbf{q}})]^{1/2}$, $\omega_{\sigma\mathbf{q}}$ — частота фонона, M_σ — масса решеточного осциллятора.

В расчетах учитывалась одна ветвь оптических ($\sigma = 1$) и одна ветвь акустических фононов ($\sigma = 2$). Для энергии взаимодействия с оптическими фононами использовался модельный оператор [9], который записан из соображений, что энергия взаимодействия пропорциональна относительным смещениям атомов элементарной ячейки, принадлежащим двум подрешеткам. Энергия взаимодействия с акустическими фононами считалась пропорциональной дивергенции смещений атомов в одной из подрешеток; различие смещений атомов в разных подрешетках пренебрегалось (длинноволновый предел). Чтобы нормальные координаты в операторе (1) были вещественными, использовалось разложение поля смещений атомов по стоячим волнам [10]. В итоге для функций $u_{\sigma\lambda\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ можно получить выражения, аналогичные приводимым в [9,11]. Для оптических фононов

$$u_{11\mathbf{q}} = D_{1\mathbf{q}} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad u_{12\mathbf{q}} = -D_{1\mathbf{q}} \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (2)$$

для акустических фононов

$$u_{21\mathbf{q}} = -q D_{2\mathbf{q}} \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad u_{22\mathbf{q}} = -q D_{2\mathbf{q}} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$D_{\sigma\mathbf{q}} = \frac{\sqrt{2} D_\sigma}{\sqrt{N M_\sigma \omega_{\sigma\mathbf{q}} / \hbar}},$$

$M_1 = M/2$ — приведенная масса ячейки, M — масса атома кремния, $M_2 = M$; D_1 и D_2 — деформационные

потенциалы соответственно оптических и акустических фононов; N — число элементарных ячеек в кристалле. Во всех суммах по \mathbf{q} здесь и далее суммирование идет по половине зоны Бриллюэна [10].

При получении выражений (2) и (3) использовались дополнительные приближения относительно векторов поляризации фононов и фаз колебаний. В частности, пренебрегалось их зависимостью от \mathbf{q} . Поскольку речь идет о взаимодействии фононов с сильно локализованными электронами, такое приближение предполагает, что константы деформационного потенциала в этих выражениях представляют собой некоторый продукт усреднения по зоне Бриллюэна. Их величину целесообразно определять из эксперимента.

Закон дисперсии фононов предполагался изотропным, $\omega_{\sigma\mathbf{q}} = \omega_{\sigma}(q)$. Для оптических фононов:

$$\omega_1(q) = \omega_{1\Gamma} \left(1 - \frac{q^2}{q_0^2} \right), \quad (4)$$

$q_0^2 = q_D^2 / (1 - \omega_{1D} / \omega_{1\Gamma})$, $\omega_{1\Gamma}$ и ω_{1D} — частоты оптического фонона соответственно в центре зоны Бриллюэна и на ее границе. Зона Бриллюэна предполагалась сферически симметричной; $q_D = (6\pi^2 N / V)^{1/3}$ — ее радиус, V — объем кристалла, $V / N = a_0^3 / 4$ [12], a_0 — постоянная решетки. Для акустических фононов:

$$\omega_2(q) = \omega_{2D} \left[\alpha \frac{q}{q_D} \left(1 - \frac{q}{q_D} \right) + \frac{q^2}{q_D^2} \right], \quad (5)$$

ω_{2D} — частота акустического фонона на границе зоны Бриллюэна, α — параметр, определяющий скорость звука v на участке закона дисперсии при $q \rightarrow 0$, $v = \alpha \omega_{2D} / q_D$.

Поскольку вероятность релаксации чувствительна к зависимости плотности состояний фононов от частоты, параметры модельных законов дисперсии (4) и (5) выбирались с учетом данных по плотности состояний. Использовались теоретические расчеты [13]. В области больших энергий фононов имеется полоса с высокой плотностью состояний от ~ 57 до ~ 64 мэВ. Границы этой области были взяты в качестве частот оптических фононов ω_{1D} и $\omega_{1\Gamma}$ в (4). Для акустических фононов имеется область со сравнительно высокой плотностью состояний с границами от ~ 13 до ~ 26 мэВ. Верхняя граница была использована в качестве ω_{2D} в (5). Фононные моды, соответствующие энергиям от 26 до 57 мэВ, игнорировались.

Параметр α в (5) является свободным и может выступать в роли подгоночного параметра. Для $\alpha \leq 2$ функция $\omega_2(q)$ монотонно возрастает внутри зоны Бриллюэна ($q \leq q_D$). Для закона дисперсии (5) и скорости звука, соответствующего поперечным волнам вдоль направления [111], $v = v_T^{[111]} \approx 5.1 \cdot 10^5$ см/с [14] ($\alpha \approx 1.5$), в интервале энергий 13–26 мэВ содержится $\sim 94\%$ мод акустических фононов.

2.3. Вероятность многофононного перехода

Приведем выражение Песлера [5] в низкотемпературном пределе, т.е. пренебрегая числами заполнения фононов в начальном состоянии:

$$\begin{aligned} w = \frac{2\pi}{\hbar} & \left[|a_N|^2 R(E_0) - 2a_N \sum_{\sigma,\lambda,\mathbf{q}} B_{\sigma\lambda\mathbf{q}} R(E_0 - \hbar\omega_{\sigma\mathbf{q}}) \right. \\ & + \sum_{\sigma,\lambda,\mathbf{q}} \sum_{\mu,\nu,\mathbf{k}} B_{\sigma\lambda\mathbf{q}} B_{\mu\nu\mathbf{k}} R(E_0 - \hbar\omega_{\sigma\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mu\mathbf{k}}) \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\lambda,\mathbf{q}} V_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^2 R(E_0 - \hbar\omega_{\sigma\mathbf{q}}) \right], \quad (6) \end{aligned}$$

$$a_N = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\lambda,\mathbf{q}} V_{\sigma\lambda\mathbf{q}} \left(\eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(b)} + \eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(a)} \right),$$

$$B_{\sigma\lambda\mathbf{q}} = \frac{1}{2} V_{\sigma\lambda\mathbf{q}} \left(\eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(b)} - \eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(a)} \right),$$

$$V_{\sigma\lambda\mathbf{q}} = \langle b | u_{\sigma\lambda\mathbf{q}} | a \rangle,$$

$\eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(i)}$ — смещение положения равновесия решеточного осциллятора $|\sigma, \lambda, \mathbf{q}\rangle$, обусловленное взаимодействием с электроном, находящимся в донорном состоянии i ($i = a, b$),

$$\eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(i)} = - \frac{\langle i | u_{\sigma\lambda\mathbf{q}} | i \rangle}{\hbar\omega_{\sigma}(q)}.$$

Здесь E_0 — энергия бесфононного оптического перехода между состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$, $R(E)$ — фактор Франка–Кондона, приближенное выражение для которого приведено далее.

2.4. Эффективная частота фонона

Для функции $R(E)$ можно записать приближенное аналитическое выражение [6], введя обусловленную переходом эффективную (среднюю) частоту фонона $\hbar\omega_{ba}$. Мы воспользуемся приближением, подходящим для рассматриваемого перехода в Si:Se⁺, когда для энергии перехода E_0 ($E_0 \approx 427$ мэВ [1]) справедливо приближенное равенство $E_0 \approx (1 - 10) \cdot F$, F — сдвиг Франка–Кондона ($F \approx 40.7$ мэВ, см. далее).

В низкотемпературном пределе

$$\hbar\omega_{ba} = (S^{(3)} / S^{(1)})^{1/2}, \quad (7)$$

где моменты $S^{(m)}$ выражаются через парциальные вклады в фактор Хуанга–Рис $S_{\sigma\lambda\mathbf{q}}$:

$$S^{(m)} = \sum_{\sigma,\lambda\mathbf{q}} (\hbar\omega_{\sigma\mathbf{q}})^m S_{\sigma\lambda\mathbf{q}},$$

$$S_{\sigma\lambda\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \left(\eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(b)} - \eta_{\sigma\lambda\mathbf{q}}^{(a)} \right)^2.$$

Функция $R(E)$ в указанном приближении зависит от величин $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ и $\hbar\omega_{ba}$ как от параметров. Для моментов нулевого и первого порядков имеются специальные

названия: $S^{(0)} \equiv S$ — фактор Хуанга–Рис (безразмерные стоковские потери), $S^{(1)} \equiv F$ — сдвиг Франка–Кондона.

Фактор $R(E)$ следующим образом выражается через указанные параметры ($E > 0$):

$$R(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\omega_{ba}}} (E^2 + d^2 - c^2)^{-1/4} \times \exp\left(\frac{\sqrt{E^2 + d^2 - c^2} - d}{\hbar\omega_{ba}} - \frac{E}{\hbar\omega_{ba}} \ln\left|\frac{E + \sqrt{E^2 + d^2 - c^2}}{c + d}\right|\right), \quad (8)$$

$$c = S^{(1)}, \quad d = S^{(2)}/(\hbar\omega_{ba}).$$

2.5. Подгонка параметров

Для определения деформационных потенциалов воспользуемся полумпирическим методом, основанным на связи между спектральными характеристиками люминесценции (или поглощения излучения) на переходах между двумя уровнями и моментами $S^{(m)}$, именно имеет в виду связь между величинами $S^{(m)}$ и спектральными моментами $M^{(m)}$. В низкотемпературном пределе для первых нормированных моментов [4]

$$M^{(0)} = \int g(E)dE = 1,$$

$$M^{(1)} = \int E g(E)dE = E_0 \pm S^{(1)}, \quad (9)$$

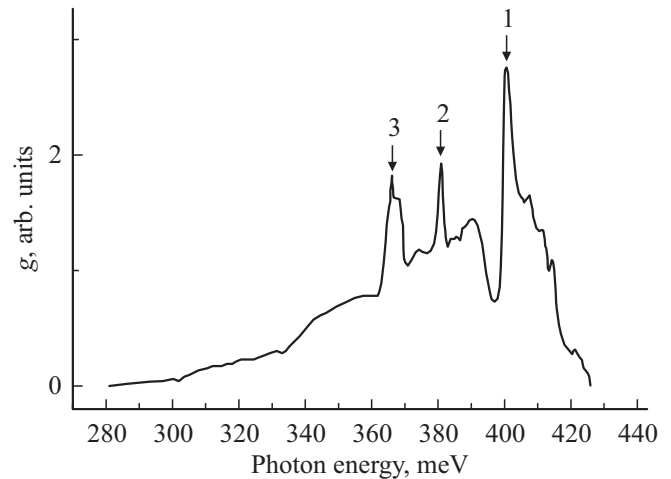
$$M^{(2)} = \int (E - M^{(1)})^2 g(E)dE = S^{(2)}, \quad (10)$$

$$M^{(3)} = \int (E - M^{(1)})^3 g(E)dE = \pm S^{(3)}, \quad (11)$$

где $g(E)$ — нормированный спектр поглощения излучения (верхний знак) или люминесценции (нижний знак), E — энергия фотона, E_0 — энергия бесфононной линии в спектре для перехода между рассматриваемыми уровнями примеси. Приведенные формулы являются количественным выражением принципа Франка–Кондона и получены в предположении линейной электрон-фононной связи (аналогично (1)). Нулевой момент, $S^{(0)} = S$, определяет отношение между интегральной интенсивностью бесфононной линии, I_0 , и интегральной интенсивностью всего электронно-колебательного спектра, I , на переходе [15]:

$$I_0/I = \exp(-S). \quad (12)$$

Мы воспользуемся экспериментально измеренным низкотемпературным (температура $T = 1.4$ К) спектром люминесценции доноров Se^+ в кремнии на переходе $1s(T_2) \rightarrow 1s(A_1)$ [3]. Спектр люминесценции Se^+



Функция спектральной плотности $g(E)$ люминесценции доноров Se^+ на переходе $1s(T_2) - 1s(A_1)$ по результатам обработки спектра из работы [3], $T = 1.4$ К. Из спектра вырезана бесфононная линия, центр которой находится при энергии $E_0 \approx 427$ мэВ. Стрелками показаны максимумы, которые, предположительно, отвечают повторениям электронной линии, возникающим благодаря взаимодействию электрона при оптическом переходе с квазилокальными колебательными модами. Номера стрелок 1, 2, 3 отвечают энергиям квазилокальных колебаний $\hbar\Omega_1 \approx 26$ мэВ, $\hbar\Omega_2 \approx 46$ мэВ и $\hbar\Omega_3 \approx 61$ мэВ.

довольно типичен для глубоких дефектов с умеренной электрон-фононной связью ($S \approx 1$): в длинноволновой области спектра в сторону от бесфононной линии ($E_0 \approx 427$ мэВ) имеется характерная колебательная часть (phonon band) — см. рисунок.¹

Заметим также, что характерной чертой спектров поглощения и люминесценции глубоких дефектов, которую отражают также и формулы (9)–(11), является их симметрия относительно положения бесфононной линии. (Строго говоря, в спектрах имеется некоторая асимметрия, характеризуемая моментом $M^{(3)}$, что является выражением правила Стокса.) В однократно ионизованных центрах халькогенов в кремнии уровень $1s(T_2)$ достаточно глубок, поэтому колебательная часть спектра поглощения должна находиться заведомо ниже границы, соответствующей ионизации центров и переходам в другие возбужденные состояния. Это благоприятствует регистрации колебательной части спектра поглощения, однако фононные повторения, соответствующие оптическим переходам на уровень $1s(T_2)$, обнаружить не удалось [16]. В статье отмечается, что причиной этого могут быть либо их слабость, либо то, что они находятся в широкой полосе спектра. Недавняя попытка зарегистрировать фононные повторения в спектрах поглощения [2] также оказалась неудачной. Мы будем игнорировать это обстоятельство, опираясь исключительно на спектр люминесценции.

¹ Данные статьи [3], в том числе в обработанном виде, допускаются к повторной публикации на условиях международной лицензии „Creative Commons Attribution 4.0“ при ссылке на источник.

Характеристики оптического и безызлучательного переходов между уровнями $1s(T_2)$ и $1s(A_1)$ в $Si:Se^+$: эксперимент и теория

Характеристика →	F , мэВ	$ M^{(2)} ^{1/2}$, мэВ	$ M^{(3)} ^{1/3}$, мэВ	S	S_1	S_2	D_1 , эВ/см	D_2 , эВ	w , c^{-1}	
Эксперимент	40.7	30.3	24.5	1.83	—	—	—	—	$1.3 \cdot 10^8$	
v , 10^5 см/с	5.1	40.7	36.6	39.5	1.83	0.22	1.61	$2.33 \cdot 10^8$	2.04	$1.7 \cdot 10^7$
	5.4	40.7	36.0	38.6	1.83	0.20	1.63	$2.22 \cdot 10^8$	2.13	$1.1 \cdot 10^7$
	6.9	40.7	32.7	32.7	1.83	0.07	1.76	$1.35 \cdot 10^8$	2.71	$2.5 \cdot 10^5$
	7.9	40.7	30.7	28.2	1.83	0	1.83	0	3.05	$1.6 \cdot 10^3$
	5.1	50.0	40.6	42.3	2.25	0.27	1.98	$2.58 \cdot 10^8$	2.26	$1.3 \cdot 10^8$

Примечание F — сдвиг Франка–Кондона; $M^{(2)}$ и $M^{(3)}$ — нормированные центральные моменты 2-го и 3-го порядка спектра люминесценции; S , S_1 и S_2 — соответственно фактор Хуанга–Рис и парциальные вклады в него оптических и акустических фононов; D_1 и D_2 — деформационные потенциалы оптических и акустических фононов соответственно; w — темп многофононной релаксации. В строке „Эксперимент“ величины являются результатом обработки спектра люминесценции [3] в данной работе, а для w приведены по данным этой публикации. Результаты теоретических расчетов приведены в зависимости от скорости звука v как параметра. Последняя строка таблицы получена путем коррекции полученных из подгонки деформационных потенциалов на 11%, чтобы добиться согласия с экспериментом по темпу релаксации.

Для фиксированных параметров закона дисперсии фононов деформационные потенциалы D_1 и D_2 определяются однозначно по двум известным моментам — $S^{(0)} = S$ и $S^{(1)} = F$. По отношению интенсивностей (12), $I_0/I \approx 0.16$, измеренному в работе [3], получаем величину фактора Хуанга–Рис: $S \approx 1.83$. Для определения моментов более высокого порядка необходимо оцифровать спектр, приводимый в цитированной работе. На рисунке приведена функция спектральной плотности $g(E)$, являющаяся результатом обработки графических данных [3]. Для вычисления интегралов (9)–(11) область спектра, соответствующая бесфононной линии, моделировалась δ -функцией с весом, дающим правильное отношение I_0/I . Погрешность указанной процедуры при определении величины $|M^{(1)} - E_0| = S^{(1)}$ составляет $\sim 5\%$. Полученные при обработке спектра величины F , $M^{(2)}$ и $M^{(3)}$, а также деформационные потенциалы приведены в таблице.

3. Результаты и обсуждение

Темп многофононной релаксации w чрезвычайно чувствителен к параметрам модели. Особенно сильную зависимость от параметров привносит в результат фактор перекрытия $R(E)$. Использованное нами выражение для него хотя и является приближенным, но имеет достоинство, заключающееся в том, что эта функция зависит от параметров ($S^{(1)}$, $S^{(2)}$ и $\hbar\omega_{ba}$), каждый из которых может быть в принципе выражен через экспериментально измеренные величины — моменты $M^{(m)}$. При этом исчезает необходимость знания волновых функций донора, детальных характеристик фононной подсистемы (например, закона дисперсии) и электрон-фононного взаимодействия. Разумеется, необходимо только одно-временное соблюдение условий, при которых выражение для вероятности (6) и связь между моментами (9)–(11) были получены. Главные из этих допущений — гармоническое приближение и линейная электрон-фононная связь. Кроме того, в случае если для электрона, локали-

зованного на доноре, существенно взаимодействие с локальными и квазилокальными колебательными модами, то для подгонки параметров необходимо использовать более сложный вариант процедуры и саму формулу Песлера также необходимо модифицировать.

Остальные величины, входящие в выражение (6) для темпа релаксации w , явно не зависят от величин $S^{(m)}$, поэтому для их вычисления использовались полученные из подгонки деформационные потенциалы. Вычисление дает для темпа релаксации величину $\sim 10^3$ c^{-1} , для скорости звука $v \approx 5.1 \cdot 10^5$ см/с. Последняя величина соответствует скорости поперечных звуковых волн вдоль направления [111] — минимальному значению среди справочных данных [14] для скорости звука в кремнии. Вероятность w чувствительна к скорости звука: при увеличении v до $7.9 \cdot 10^5$ см/с вероятность w уменьшается на порядок.

В таблице для справки приведены значения w , при вычислении которых использовались величины $S^{(m)}$, найденные не напрямую из спектральных моментов (формулы (9)–(11)), а при использовании полученных из подгонки деформационных потенциалов. Соответствующие величины $S^{(m)}$ и w приведены в строках таблицы, отвечающих различным скоростям звука.

Разумеется, более последовательно пользоваться величинами $S^{(m)}$, полученными непосредственно из спектральных моментов. В этом случае, как отмечалось, максимальное значение темпа релаксации (при $v \approx 5.1 \cdot 10^5$ см/с) имеет порядок 10^3 c^{-1} . Этот темп не согласуется с величиной $1.3 \cdot 10^8$ c^{-1} , соответствующей экспериментально измеренному времени жизни ~ 7.7 нс [3].

Порядок величины темпа релаксации в расчетах определяется прежде всего функцией $R(E)$. В свою очередь эта функция зависит от параметров, определяемых из экспериментальных характеристик, — спектральных моментов. Отсюда следует, что для описания излучательных и безызлучательных переходов между уровнями $1s(T_2)$ и $1s(A_1)$ в Se^+ по меньшей мере отдельные использованные приближения и предположения являются неадекватными.

Примером такого недостаточно обоснованного приближения может быть линейная электрон-фононная связь, поскольку вовлеченные в переход состояния $1s(A_1)$ и $1s(T_2)$ в Se^+ сильно локализованы. По этой причине в энергии электрон-фононного взаимодействия могут оказаться существенными вклады, которые нелинейно зависят от нормальных координат. Кроме усложнения теоретического рассмотрения, это приводит к несправедливости соотношений (9)–(11), использованных при подгонке параметров.

Другим неучтенным обстоятельством является участие в переходах квазилокальных колебательных мод. В длинноволновой части спектра люминесценции имеются признаки их участия в излучательных переходах. В этом участке спектра идентифицируются особенно острые максимумы, отстоящие от бесфононной линии на ~ 26 , ~ 46 и ~ 61 мэВ. Эти максимумы являются, по видимому, повторениями чисто электронной линии по закону подобия [15], что обусловлено взаимодействием электронов, локализованных на донорах, с квазилокальными колебательными модами.

При наличии достаточно выраженных квазилокальных колебаний, соответствующих одной или нескольким частотам (энергиям) колебаний (например, трем энергиям: $\hbar\Omega_1 \approx 26$ мэВ, $\hbar\Omega_2 \approx 46$ мэВ и $\hbar\Omega_3 \approx 61$ мэВ, см. рисунок), в спектрах люминесценции или поглощения должны быть повторения „основного контура“ (т. е. контура, состоящего из электронной линии и колебательного фона, обусловленного взаимодействием с колебательными модами кристалла), отстоящие от бесфононной линии в спектре (427 мэВ) на расстояния $n_1\hbar\Omega_1$, $n_2\hbar\Omega_2$ и $n_3\hbar\Omega_3$ ($n_1 = 0, 1, 2, \dots$; $n_2 = 0, 1, 2, \dots$; $n_3 = 0, 1, 2, \dots$). (Поскольку энергии квантов 26, 46 и 61 мэВ попадают в разрешенные участки спектра фононов, речь идет именно о квазилокальных, а не о локальных модах.) Степень выраженности повторений зависит от многих факторов, в том числе от соотношения между стоксовыми потерями, соответствующими каждому квазилокальному колебанию, и потерями, соответствующими колебательным модам кристаллической матрицы. Заметим, что максимум, отмеченный на рисунке цифрой 3, является частью составного (неразрешенного) максимума. Природа каждой из составных частей этого максимума, строго говоря, требует исследования.

При наличии квазилокальных мод интерпретация спектра и его количественный анализ усложняются, особенно если в спектре происходит наложение повторений основных контуров, как это имеет место для рассматриваемого спектра. При выводе формул (9)–(11) предполагалось, что все моды являются объемными: каждое из слагаемых в энергии H_{e-L} (1) стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$. Вклады в H_{e-L} , соответствующие локальным модам, конечны при $N \rightarrow \infty$, что требует существенного изменения выражений для правых частей в формулах (9)–(11). Электронно-колебательные спектры при наличии локальных и квазилокальных мод

качественно схожи [15], поэтому необходимость модификации выражений относится не только к случаю локальных, но и к случаю квазилокальных мод.

Действительно, поскольку моменты $M^{(m)}$ отвечают всему спектру люминесценции на переходе $1s(T_2) \rightarrow 1s(A_1)$, включая повторения основного контура по закону подобия, правые части указанных формул также должны отражать этот закон, причем для каждого квазилокального колебания. Выражения (9)–(11) при условии их модификации в принципе позволяют определить характеристики взаимодействия электронов как с локальными или квазилокальными колебаниями, так и с объемными модами. Очевидно, однако, что учет квазилокальных мод скорректирует, в частности, величины деформационных потенциалов для объемных мод, приведенные в таблице. О чувствительности темпа релаксации к этим деформационным потенциалам можно судить по данным таблицы: их коррекция всего на 11% приводит к изменению вероятности безызлучательного перехода на порядок (ср. две строки таблицы, отвечающие скорости звука $5.1 \cdot 10^5$ см/с и отличающиеся значениями деформационных потенциалов).

Степень влияния локальных мод на скорость релаксации w можно косвенно оценить по ее чувствительности к параметрам $S^{(1)}$ и $S^{(3)}$, которые определяют среднюю энергию фонона $\hbar\omega_{ba}$ (7) и, следовательно, характерное число фононов, испускаемых при безызлучательном переходе. При изменении $\hbar\omega_{ba}$ от 38.9 мэВ ($v = 5.1 \cdot 10^5$ см/с) до 23.5 мэВ ($v = 7.9 \cdot 10^5$ см/с) w уменьшается на 4 порядка (см. таблицу). Одновременный учет как объемных мод с энергиями колебаний до 64 мэВ, так и квазилокальных мод с энергиями колебаний от 26 до 61 мэВ может дать эффективную величину энергии фонона в довольно широком интервале в зависимости от степени взаимодействия тех и других колебательных мод с электронами. Поэтому соответствующая коррекция величины темпа релаксации вполне может составлять несколько порядков. Если использовать для ее оценки метод подгонки параметров по спектральным моментам, необходима более последовательная процедура с учетом наличия квазилокальных мод.

На характер взаимодействия с квазилокальными модами, скорее всего, существенно влияет многодолинный характер волновых функций доноров. Для количественного анализа взаимодействия электронов с такого рода колебательными модами полезна функция стоксовых потерь $p(\omega)$ [15], ω — частота фонона. Из качественных соображений следует, что эта функция может иметь максимумы вблизи фононных частот, соответствующих волновым векторам фононов, соединяющих эквивалентные долины. Достаточная выраженность и узость такого рода максимумов может отвечать квазилокальным колебаниям. Учет многодолинного характера волновых функций требует соответствующего усложнения модели.

4. Заключение

Сделана оценка многофононной релаксации уровня $1s(T_2)$ в донорах Se^+ в кремнии. В расчетах использовались простые модельные представления, относящиеся как к волновым функциям электронов, так и к виду электрон-фононного взаимодействия. В частности, для электрон-фононного взаимодействия предполагалась линейная зависимость его энергии от нормальных координат и отсутствие локальных и квазилокальных колебательных мод, взаимодействующих с электронами. Полученная оценка для темпа релаксации, 10^3 с^{-1} , на 5 порядков меньше темпа, соответствующего экспериментально измеренному времени жизни [3]. Главная причина расхождения теории и эксперимента состоит в игнорировании квазилокальных мод, взаимодействующих с донорными состояниями. Анализ спектра люминесценции доноров Se^+ на переходе $1s(T_2) - 1s(A_1)$ дает основания считать, что такого рода колебательные моды имеют энергии, находящиеся в интервале от ~ 26 до ~ 61 мэВ. Для корректного расчета темпа релаксации эти моды необходимо учесть.

Финансирование работы

Работа поддержана в рамках совместного Российско-Германского проекта РФФИ-ННИО (№ 389056032 и 18-502-12077-ННИО).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.G. Grimmeiss, E. Janzen, K. Larsson. *Phys. Rev. B*, **25**, 2627 (1982).
- [2] K.J. Morse, R.J.S. Abraham, A. DeAbreu, C. Bowness, T.S. Richards, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, S. Simmons. *Sci. Adv.*, **3**, e1700930 (2017).
- [3] A. DeAbreu, C. Bowness, R.J.S. Abraham, A. Medvedova, K.J. Morse, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, S. Simmons. *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 044036 (2019).
- [4] M. Lax. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1752 (1952).
- [5] R. Pässler. *Czech. J. Phys. B*, **24**, 322 (1974).
- [6] R. Pässler. *Czech. J. Phys. B*, **25**, 219 (1974).
- [7] Huang Kun. *Scientia Sinica*, **24**, 27 (1981).
- [8] E. Gutsche. *Phys. Status Solidi B*, **109**, 583 (1982).
- [9] Н.А. Бекин. *ФТП*, **53**, 1378 (2019).
- [10] Макс Борн, Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток* (М., Изд-во иностр. лит., 1958). [Пер. с англ.: Max Born, Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, Clarendon Press, 1954)].
- [11] R. Kubo, Y. Toyozawa. *Progr. Theor. Phys.*, **13**, 160 (1955).
- [12] B.K. Ridley. *Solid State Electron.*, **21**, 1319 (1978).
- [13] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B*, **43**, 7231 (1991).
- [14] A. Dargys, J. Kundrotas. *Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Vilnius, 1994).
- [15] К.К. Ребане. *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов* (М., Наука, 1968). [Пер. на англ.: K.K. Rebane. *Impurity Spectra of Solids: Elementary Theory of Vibrational Structure* (Plenum Press, N.Y.–London, 1970)].
- [16] E. Janzén, G. Grossmann, R. Stedman, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B*, **31**, 8000 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Multiphonon relaxation of $1s(T_2)$ states of a single ionized selenium donor in silicon

N.A. Bekin

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The rate of multiphonon relaxation of $1s(T_2)$ level in Se^+ donors in silicon was estimated. The calculation is an initial approach to the problem, which uses the most simplified form of wave functions. For the probability of transition we used a well-known expression by R. Pässler [R. Pässler. *Czech. J. Phys. B*, **24**, 322 (1974)], obtained in the framework of the so-called „static coupling scheme“. The deformation potentials of optical and acoustic phonons were determined by a fitting procedure using published data on the luminescence spectrum of Se^+ donors at the $1s(T_2) - 1s(A_1)$ transition and the Franck–Condon principle. The resulting estimate for the relaxation rate, 10^3 s^{-1} , was 5 orders of magnitude less than the rate corresponding to the experimentally measured lifetime. The reason for the discrepancy with the experiment is an oversimplified model that does not take into account several factors, the main of which is the presence of quasi-local vibrational modes. Analysis of the luminescence spectrum at this transition leads to the conclusion that the energies of such vibrational modes lie in the range from 26 to 61 meV. For a satisfactory agreement with the experiment, it is necessary to complicate the model, taking into account the interaction with these modes.