Процессы возбуждения ионов Er³⁺ в SiO₂ с нанокристаллами Si

© А.А. Прокофьев[¶], А.С. Москаленко^{*}, И.Н. Яссиевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия * Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Nanotechnikum-Weinberg, 06120 Halle, Deutschland

(Получена 6 февраля 2008 г. Принята к печати 11 февраля 2008 г.)

Рассчитаны вероятности возбуждения ионов эрбия нанокристаллами кремния в кварцевом стекле за счет кулоновского взаимодействия с локализованными в квантовых точках носителями при их рекомбинации и внутризонной релаксации.

PACS: 73.22.Lp, 72.80.Ga, 61.72.Yx, 81.07.Ta

1. Введение

Ионы редкоземельных элементов имеют незаполненные *f*-орбитали, которые не являются внешними, поэтому при внедрении в другой материал атомное окружение твердотельной матрицы, с одной стороны, практически не влияет на положение f-уровней, а с другой — расщепляет их, частично снимая запрет на переходы внутри *f*-оболочки [1]. Материалы с ионами эрбия используются как усилители сигнала в волоконнооптических линиях связи благодаря тому, что длина волны перехода между основным и первым возбужденным состояниями равна 1.5 мкм (энергия перехода 0.81 эВ), что соответствует окну прозрачности материала волокна (SiO₂). Единственной проблемой остается накачка она должна быть резонансной, так как, несмотря на расщепление, уровни эрбия узки, а также мощной, потому что оптические переходы запрещены и вероятность поглощения излучения нужной длины волны мала. Одним из возможных решений этой проблемы стало введение в систему $SiO_2 : Er^{3+}$ нанокристаллов (НК) кремния, которые способны поглощать свет более широкого диапазона частот и передавать возбуждение ионам эрбия [2,3]. Такие квантовые точки (КТ) Si/SiO₂ нашли применение и как самостоятельные источники света [4], и даже как среда, позволяющая делить энергию кванта (значительно превышающую ширину запрещенной зоны кремния) при одновременном возбуждении электроннодырочных пар в двух соседних нанокристаллах [5]. Несмотря на бесспорно большой интерес к последним двум явлениям, в этой работе авторы ограничатся рассмотрением процессов передачи энергии возбуждения от нанокристаллов ионам эрбия.

Ранее считалось, что основной вклад в возбуждение эрбия вносит безызлучательная рекомбинация носителей заряда в НК (рис. 1, a) [3,6,7], например, посредством диполь-дипольного взаимодействия [8], но в последнее время появились новые экспериментальные данные, которые не поддаются такому объяснению. Обычно в экспериментах над системой SiO₂ с эрбием и нанокристаллами изучают фотолюминесценцию (ФЛ).

Наибольший интерес, конечно, имеет упомянутая выше ФЛ эрбия с энергией кванта 0.81 эВ. В работе [9] исследовалась ее динамика при импульсной накачке лазером с энергией кванта до 2.75 эВ, значительно превышающей ширину запрещенной зоны кремния с учетом квантования в нанокристалле. Результатом стало обнаружение, помимо обычной динамики интенсивности в микросекундном диапазоне времен, еще одной — "быстрой", состоящей из роста, длящегося буквально наносекунды, и последующего спада за доли микросекунды. Причем было показано, что в эту быструю часть дает вклад необычно большая для таких систем доля ионов эрбия — не менее 30%. Такая скорость передачи энергии объяснима для ионов, находящихся непосредственно внутри кремниевых нанокристаллов. Но параметры системы были таковы, что не более 7% эрбия могло попасть в кремний.

Более того, в эксперименте [9] наблюдалось не просто быстрое возбуждение эрбия, а быстрое возбуждение его ФЛ на длине волны 1.5 мкм, т.е. ионы в течение наносекунд возбуждались в первое возбужденное состояние. Тогда как из рис. 1, *а* становится очевидным, что возбуждение при рекомбинации локализованных носителей должно идти в 2 этапа. Дело в том, что для используемых в эксперименте НК диаметром порядка 3 нм энергия электронно-дырочной пары не может быть меньше 1.5 эВ — суммы ширины запрещенной



Рис. 1. Схема возбуждения иона Er^{3+} : a — при безызлучательной рекомбинации локализованного экситона и b — при внутризонных переходах носителей в нанокристалле Si NC. Стрелками показаны переходы электронов.

[¶] E-mail: LXPRO@mail.ioffe.ru

зоны кремния (1.12 >B) и энергий размерного квантования электрона и дырки за вычетом экситонного сдвига, вызванного их кулоновским взаимодействием. Значит, эрбий при таком процессе переходит в одно из высших состояний и затем требуется время τ_2 (рис. 1, *a*) порядка микросекунд, прежде чем он сможет высветиться на длине волны 1.5 мкм.

Тогда был предложен еще один механизм передачи энергии возбуждения эрбию — за счет внутризонных переходов локализованных электронов и дырок. Структура уровней размерного квантования с шагом в десятки или сотни мэВ позволяет при такой релаксации носителей переводить эрбий прямо в первое возбужденное состояние. На рис. 1, *b* схематически изображен такой переход для электрона.

В данной работе рассмотрены оба процесса: внутризонная релаксация локализованных носителей и их безызлучательная рекомбинация — с передачей энергии иону Er³⁺.

2. Электронные состояния в кремниевых квантовых точках

Ранее была построена теория состояний электронов и дырок в сферических кремниевых квантовых точках в приближении эффективной массы. Величина разрывов зон на границе Si-SiO₂ ($U_e = 3.2$ эВ для зоны проводимости и $U_h = 4.3$ для валентной зоны) велика (относительно полупроводниковых гетероструктур). Поэтому в нашей первой работе [10] энергетические барьеры считались бесконечными, что хорошо подходило для относительно больших квантовых точек диаметром более 4 нм. Но основные эксперименты производятся с НК меньшего размера, для которых учет туннелирования уже существен. В статье [11] была учтена конечность энергетических барьеров. Олнако там же было показано. что, несмотря на важность этого явления для расчета уровней размерного квантования и вида волновых функций, даже из самых мелких НК, для которых еще применимо приближение эффективной массы (порядка 2 нм), лишь не более 10% зарядовой плотности носителей проникает наружу. Поэтому для большинства задач хорошим приближением будет при вычислении различных матричных элементов интегрировать лишь по объему квантовой точки, используя при этом "правильные" волновые функции и уровни энергии, полученные с учетом туннелирования.

Для электронов теория учитывает анизотропию спектра внутри квантовой точки Si $(m_{\parallel} = 0.92m_0, m_{\perp} = 0.19m_0)$, а вне HK (в SiO₂) эффективная масса считается изотропной и равной m_0 (массе свободного электрона). В качестве граничных условий использовались непрерывность огибающей волновой функции и плотности потока. Зона проводимости кремния имеет шесть эквивалентных минимумов вблизи *X*-точек зоны

Бриллюэна. Волновая функция электрона внутри квантовой точки для долины *v* может быть представлена в виде

$$b_{\nu}^{e} = \xi^{e}(\mathbf{r})u_{c\nu}\exp(i\mathbf{k}_{0\nu}\mathbf{r}), \qquad (1)$$

где u_{cv} — блоховская амплитуда в центре долины v ($\mathbf{k}_{0v} = 0.85\mathbf{k}_X$, $k_X = 2\pi/a_{\text{lat}}$ — координата точки X зоны Бриллюэна), а $a_{\text{lat}} = 0.54$ нм — параметр решетки кремния. Огибающая $\xi^e(\mathbf{r})$ находится численным решением уравнения Шредингера после отделения углового множителя $\exp(im\varphi)$, где m — целое число.

Таким образом, состояние электрона с m = 0 без учета спина 6-кратно вырождено, а с |m| > 0 - 12-кратно, так как той же энергии соответствуют два противоположных значения $m = \pm |m|$. Мы обозначаем состояния как $Ne_{|m|}$, где *е* указывает на то, что это состояние электрона, а N — номер уровня размерного квантования (главное квантовое число) для данного значения |m|. Например, основное состояние будет обозначаться как $1e_0$ — первое состояние с m = 0.

Для дырок в [11] используется обобщение гамильтониана Латтинджера в сферическом приближении без учета спин-орбитального взаимодействия [12]:

$$\hat{H} = (A+2B)\hat{p}^2 - 3B(\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{I}})^2, \qquad (2)$$

где $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор импульса, I — оператор единичного момента, действующий на блоховские амплитуды, а *A* и *B* — параметры, связанные с эффективными массами

$$A = -\frac{m_h + m_l}{4m_h m_l}, \quad B = -\frac{m_h - m_l}{4m_h m_l},$$
 (3)

которые для кремния имеют значения: $m_l = 0.16m_0$, $m_h = 0.44m_0$. В объемном кремнии спектр такого оператора состоит из дважды вырожденной подзоны тяжелых дырок и подзоны легких дырок (роль которой играет спин-орбитально отщепленная). Вне квантовой точки использовался гамильтониан того же вида с параметрами, соответствующими эффективным массам $m_l = m_h = 5m_0$, учитывая пологость вершины валентной зоны SiO₂.

Размерное квантование приводит к смешиванию состояний, и собственные функции гамильтониана (2) можно искать в виде собственных функций квадрата \hat{F}^2 полного углового момента $\hat{F} = \hat{L} + \hat{I}$ с собственными значениями F(F + 1) и его проекции \hat{F}_z на ось z с собственными значениями M. Здесь оператор углового момента $\hat{L} = -i\mathbf{r} \times \nabla_r$ действует только на огибающую функцию.

В сферической квантовой точке возможны три типа волновых функций дырок. Для F = 0 волновая функция имеет вид

$$\psi_{00}^1(r,\vartheta,\varphi) = R_0^1(r)\mathbf{Y}_{00}^1(\vartheta,\varphi) \tag{4}$$

и соответствует "легкой" массе. При $F \ge 1$ возможны два типа (2F + 1)-кратно вырожденных по M состояний: отвечающее "тяжелой" массе

$$\psi_{FM}^F(r,\vartheta,\varphi) = R_F^F(r) \mathbf{Y}_{FM}^F(\vartheta,\varphi)$$
(5)

Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 8



Рис. 2. Рассчитанные уровни размерного квантования электронов и дырок в зависимости от размера нанокристалла.

и смешанное, описывающееся суммой двух членов, соответствующих "легкой"и "тяжелой" массам:

$$\psi_{FM}^{F-1,F+1}(r,\vartheta,\varphi) = R_F^{F-1}(r)\mathbf{Y}_{FM}^{F-1}(\vartheta,\varphi) + R_F^{F+1}(r)\mathbf{Y}_{FM}^{F+1}(\vartheta,\varphi).$$
(6)

В формулах (4)-(6): $R_F^{F-1}(r)$, $R_F^{F+1}(r)$, и $R_F^F(r)$ — радиальные части огибающих, а \mathbf{Y}_{FM}^L — векторные сферические функции, которые выражаются через обычные сферические гармоники $Y_{nm}(\vartheta, \varphi)$ и коэффициенты Клебша-Гордона $C_{j_1m_1j_2m_2}^{jm}$ [13]:

$$\mathbf{Y}_{FM}^{L}(\vartheta,\varphi) = \sum_{m_1,m_2} C_{Lm_11m_2}^{FM} Y_{Lm_1}(\vartheta,\varphi) u_{m_2}.$$
(7)

Соответственно мы обозначаем дырочные состояния в виде N_{xx_F} , где xx = hl, hh, hm указывает на тип состояния ("легкое", "тяжелое" или "смешанное" соответственно), F — величина полного момента, которому отвечает функция, а N — главное квантовое число — номер уровня размерного квантования для состояний xx_F . Например, дырочное состояние с минимальной энергией — смешанного типа с моментом F = 1 — обозначается как $1hm_1$. Граничные условия для дырок используются те же, что и для электронов: непрерывность огибающей и плотности потока. Подстановка функций (4)–(6) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (2) приводит к системам дифференциальных уравнений для радиальных функций, решения которых с учетом граничных условий приведены в [11].

На рис. 2 приведены уровни электронов и дырок в НК в интересующем нас диапазоне размеров. По энергии рассмотрение ограничено максимальной энергией электронно-дырочной пары, которая может быть создана накачкой с типичной для эксперимента энергией кванта (до 2.75 эВ).

Возбуждение эрбия при внутризонной релаксации носителей в нанокристалле Si

Рассмотрим переходы иона эрбия, находящегося в SiO₂ на расстоянии *a* от центра кремниевого нанокристалла радиуса *R*, индуцированные переходами локализованного в НК носителя заряда между уровнями размерного квантования. Мы будем рассматривать внутризонные переходы электронов и дырок, энергии которых ближе всего к энергии перехода эрбия в первое возбужденное состояние (0.81 эВ). Вероятность такого процесса, при котором эрбий переходит из состояния *f* в *f*', а носитель — из состояния *i* в *i*', дается золотым правилом Ферми:

$$W_{i'i} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{N_f} \sum_{ff'} |\langle f', i'| e\Phi | f, i \rangle|^2 \delta(E_i - E_{i'} - \Delta_{ff'}),$$
(8)

где Φ — потенциал, создаваемый *f*-электроном иона Er^{3+} , N_f — кратность вырождения *f*-состояния, $\Delta_{ff'}$ — энергия перехода между состояниями эрбия *f* и *f'*. Суммирование идет по вырожденным состояниям иона Er^{3+} .

Известно, что значения диэлектрической проницаемости кремния ($\varepsilon_1 = 12$) и диоксида кремния ($\varepsilon_2 = 2$) сильно отличаются.¹ Таким образом, при малых расстояниях между ионом и НК взаимодействие (потенциал Ф) в (8) будет описываться параметрами кремния, а при больших — параметрами SiO₂. В *Приложении* А получен общий вид кулоновского взаимодействия при учете такой неоднородности среды.

Энергетические уровни являются вырожденными, и, следовательно, нужно произвести усреднение $W_{i'i}$ по начальным состояниям с энергией E_i и просуммировать по состояниям, соответствующим $E_{i'}$. В действительности эти уровни расщеплены в силу несферичности квантовых точек и других факторов, отличающих реальную систему от нашей модели. Этот факт учитывается здесь внесением в аргумент δ -функции в (8) слагаемого δE ,

¹ Приведены высокочастотные значения диэлектрической проницаемости, так как энергия перехода $\Delta_{ff'}$ много больше энергии фононов.

описывающего некое уширение уровней, и дальнейшим усреднением по этому параметру в интервале энергий $\Delta_E = 60$ мэВ, примерно соответствующем энергии оптического фонона в кремнии. Такой ход позволяет выполнить закон сохранения энергии, не учитывая фононные переходы, сопровождающие рассматриваемые процессы.² Таким образом, имеем для $W_{i'i}$:

$$W_{i'i} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\Delta_E} \frac{1}{N_i} \sum_{M,M'} \frac{1}{N_f} \sum_{ff'} |\langle f'; i', M'| e\Phi|f; i, M \rangle|^2,$$
(9)

где N_i — степень вырождения состояния i, а M и M' нумеруют вырожденные состояния соответственно с энергиями E_i и $E_{i'}$, которые в свою очередь связаны выражением

$$E_{i'} \approx E_i - \Delta_{ff'}.$$
 (10)

Под потенциалом Φ в формулах (8), (9) подразумевается тот, что создается f-электроном иона Er^{3+} . Так как энергетические барьеры на границе нанокристалла велики, лишь несколько процентов зарядовой плотности локализованных носителей оказывается в SiO₂ [11]. Следовательно, как упоминалось выше, при вычислении матричных элементов достаточно использовать потенциал внутри НК Φ_1 (см. (А.3)). Заметим, что при этом во всех расчетах используются энергии уровней, вычисленные с учетом туннелирования. Таким образом,

$$\Phi(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \Phi_1(\mathbf{r},\mathbf{r}'). \tag{11}$$

При вычислении матричного элемента интегрирование по **r** производится по объему НК: *r* < *R*.

Формула в Приложении A (А.3) написана для поля точечного заряда, роль которого в рассматриваемой задаче выполняет зарядовая плотность f-электрона. Поэтому интегрирование в матричном элементе по \mathbf{r}' идет по его области локализации, т. е. 4f-оболочке, имеющей размер порядка 0.1 нм. Переопределив координату \mathbf{r}' как отсчитываемую от центра иона в точке \mathbf{a} ($r' \leq r_f$, где r_f — радиус области локализации f-электрона) и учитывая, что $r_f \ll a$, можно разложить потенциал по \mathbf{r}' :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{a} + \mathbf{r}') \approx \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{a}) + \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}} \mathbf{r}'.$$
 (12)

Здесь оставлен только линейный член, дающий дипольный вклад во взаимодействие со стороны эрбия. Произведенные расчеты показали, что следующий, квадрупольный, член дает незначительную прибавку к ответу. Для производной из (12) можно написать

$$\frac{\partial \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}} = \frac{q}{a^2 \varepsilon_2} \mathbf{J},\tag{13}$$

где

$$\mathbf{J} = -\frac{\mathbf{a}}{a}J_1 + \frac{\mathbf{r}}{r}J_2,\tag{14}$$

$$J_{1} = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} b_{l} \left(\frac{r}{a}\right)^{l} \times \left[(l+1)P_{l}(\cos\vartheta) + \cos\vartheta \frac{\partial P_{l}(\cos\vartheta)}{\partial\cos\vartheta} \right], \quad (15)$$

$$J_2 = \sum_{l=1}^{\infty} b_l \left(\frac{r}{a}\right)^l \frac{\partial P_l(\cos\vartheta)}{\partial\cos\vartheta},\tag{16}$$

$$b_l = \frac{(2l+1)\varepsilon_2}{l\varepsilon_1 + (l+1)\varepsilon_2}.$$
(17)

Таким образом, формула (9) принимает вид

$$W_{i'i} = \frac{2\pi e^4}{\hbar \Delta_E \varepsilon_2^2 a^4} \frac{1}{N_i} \sum_{M,M'} \frac{1}{N_f} \sum_{ff'} |\mathbf{d}_{ff'} \langle i', M' | \mathbf{J} | i, M \rangle |^2,$$
(18)

где дипольный момент иона эрбия

а

$$\mathbf{d}_{ff'} = \int \psi_{f'}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$
 (19)

Усредняя (18) по направлениям $\mathbf{d}_{ff'}$, получаем

$$W_{i'i} = \frac{2\pi e^4}{3\epsilon_2^2 \hbar \Delta_E R^4} \frac{1}{N_f} \sum_{ff'} |\mathbf{d}_{ff'}|^2 I_{i'i}(a), \qquad (20)$$

где безразмерный множитель $I_{i'i}(a)$ составляет

$$I_{i'i}(a) = \frac{1}{N_i} \left(\frac{R}{a}\right)^4 \sum_{M,M'} |\langle i', M' | \mathbf{J} | i, M \rangle|^2, \qquad (21)$$

а квадрат модуля матричного элемента не зависит от направления **a** для дырок и предполагается усредненным по направлениям **a** для электронов. Вычисление этого безразмерного множителя для внутризонных электронных переходов обсуждается в *Приложении* C, а для дырочных переходов — в *Приложении* D.

Вводя оптическое время жизни τ_{rad} иона Er^{3+} в первом возбужденном состоянии (${}^{4}I_{13/2}$) [15]

$$\frac{1}{\tau_{\rm rad}} = \frac{1}{N_{f'}} \sum_{ff'} \frac{4}{3} e^2 d_{ff'}^2 \frac{\sqrt{\varepsilon_2} (\Delta_{ff'})^3}{\hbar^4 c^3},$$
 (22)

получаем

$$W_{i'i} = \frac{\pi}{2\sqrt{\varepsilon_2}} \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \frac{1}{R^4} \left(\frac{\hbar c}{\Delta_{ff'}}\right)^3 \frac{e^2}{\varepsilon_2^2 \Delta_E} I_{i'i}(a).$$
(23)

Используя параметры $\tau_{\rm rad} = 2$ мс и R = 1.5 нм, из (23) получаем

$$W_{i'i}[\mathbf{c}^{-1}] = 9.5 \cdot 10^9 \left(\frac{1.5}{R}\right)^4 I_{i'i}(a), \qquad (24)$$

где R — в нанометрах. Необходимо помнить, что формулы (23), (24) действуют только для тех переходов, для которых энергии носителей удовлетворяют неравенству

Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 8

² Ранее было показано [14], что для учета многофононных переходов необходимо ввести в формулу (8) множитель $J_T(N)$, приведенный в *Приложении* В, с N — числом фононов, необходимых для выполнения закона сохранения энергии.



Рис. 3. Рассчитанные зависимости $I_{i'i}(a)$ для нанокристаллов диаметром 3 нм.

 $|E_i - E_{i'} - \Delta_{ff'}| < \Delta_E/2$. В противном случае необходимо поглощение или испускание фононов, что существенно уменьшает вероятность перехода (см. *Приложение* В). Рассчитанные зависимости $I_{i'i}(a)$ для нескольких переходов электронов и дырок приведены на рис. 3.

Было показано, что для дырочных переходов $I_{i'i}$ являются функциями только отношения a/R и не зависят от самого радиуса НК. Для электронов расчеты дают такую слабую зависимость от размера [14], что в рассматриваемом интервале диаметров нанокристалла (от 2.5 до 3.5 нм) $I_{i'i}$ можно с высокой точностью считать функцией только a/R: как для электронов, так и для дырок. Благодаря этому формулу (24) можно легко использовать для расчета вероятности возбуждения эрбия нанокристаллами любого размера (в указанном выше интервале).

Например, в квантовой точке диаметром 3 нм переход $2e_1 \rightarrow 1e_0$ имеет энергию 790 мэВ и взаимодействие с эрбием возможно без участия фонона. Для него $I_{i'i}(R) = 1.02 \cdot 10^{-2}$, т.е. на границе НК эрбий может быть возбужден таким переходом с вероятностью $9.5 \cdot 10^7 c^{-1}$, которая с увеличением расстояния взаимодействия падает степенным образом, пропорционально $I_{i'i}$.

Возбуждение эрбия при безызлучательной рекомбинации носителей в НК

Электронно-дырочная пара в НК с диаметром в рассматриваемом диапазоне может иметь энергию не менее $E_{\rm g} + E_{1e_0} + E_{1hm_0} \approx 1.5$ эВ (сумма ширины запрещенной зоны кремния и минимальных энергий квантования электрона и дырки). Значит, при таком процессе ион эрбия переходит в третье, четвертое или даже более высокие возбужденные состояния.

Здесь будет рассмотрено возбуждение эрбия за счет кулоновского взаимодействия при рекомбинации электрона и дырки, находящихся не выше второго уровня размерного квантования, т.е. в состояниях: 1e₀, 2e₀, 1hm₁, 1hh₁. Тогда, учитывая рассматриваемый размер нанокристалла, можно с уверенностью сказать, что эрбий будет возбуждаться из основного состояния ${}^{4}I_{15/2}$ либо в третье возбужденное $({}^{4}I_{9/2})$ с энергией перехода $\Delta_{03} = 1.55$ эВ, либо в четвертое (${}^4F_{9/2}$) с энергией перехода $\Delta_{04} = 1.9$ эВ. Заметим, что напрямую в первое возбужденное состояние (${}^{4}I_{13/2}$) ион не может быть переведен таким процессом ни при каких размерах НК, т.е. эрбиевая люминесценция на длине волны 1.5 мкм может быть возбуждена лишь после релаксации иона. Время релаксации хорошо известно из эксперимента: например, для перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ оно составляет 2 мкс, что и ограничивает скорость возбуждения люминесценции рекомбинацией носителей в нанокристалле.

Для вычисления вероятности можно использовать ту же формулу (9), учтя теперь, что начальное и конечные состояния частицы в нанокристалле относятся к разным зонам, и разделив результат на степень вырождения конечного состояния.

Для вычисления матричного элемента важно иметь в виду большой импульс $\hbar \Delta k$, который должен быть передан при рекомбинации. Минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны Si разнесены в k-пространстве на величину $k_0 = 0.85k_X$ (k_X — импульс в точке X зоны Бриллюэна), а в работе [16] показано, что передаваемый импульс соответствует даже большему значению: $\hbar\Delta k \approx 1.15\hbar k_X$. Такой большой импульс может быть поглощен f-оболочкой иона эрбия при кулоновском взаимодействии лишь на расстояниях менее постоянной решетки кремния. Такое взаимодействие носит контактный характер и определяется величиной перекрытия волновых функций f-электрона и носителей в квантовой точке, т.е. значением их волновых функций в точке а, где находится эрбий. Благодаря высоким энергетическим барьерам туннелирование слабо и взаимодействие возможно либо внутри нанокристалла, либо на его границе. В таком случае не нужно учитывать экранирование, а следует считать диэлектрическую проницаемость равной единице: $\varepsilon_{\text{eff}} = 1$. Учитывая вышесказанное, квадрат модуля матричного элемента в (9) усредняется по вырожденным состояниям электронов и дырок и вычисляется аналогично случаю объемного кремния [17,18]:

$$\frac{1}{N_{i}N_{i'}}\sum_{M,M'}|\langle f';i',M'|e\Phi|f;i,M\rangle|^{2} = \frac{(2\pi)^{2}e^{4}}{\varepsilon_{\text{eff}}^{2}}$$
$$\times |\langle f|z^{2}|f'\rangle|^{2}|\langle u_{0}|u_{cz}\rangle|^{2}|\xi^{e,i}(\mathbf{a})|^{2}\frac{1}{N_{i'}}\sum_{M'}|\xi^{h,i'}_{M'0}(\mathbf{a})|^{2}, \quad (25)$$

где $\xi^{e,i}(\mathbf{r})$ — огибающая волновой функции электрона в начальном состоянии, а волновая функция дырки записана для краткости в виде $\psi_{FM}^{h,i'}(\mathbf{r}) = \sum_m \xi_{Mm}^{h,i'}(\mathbf{r}) u_m$, где u_m (m = -1, 0, +1) — блоховская амплитуда валентной зоны; $N_{i'} = 2F' + 1$ — степень вырождения дырочного состояния; $|\langle u_0 | u_{cz} \rangle| \approx 0.25$ — интеграл перекрытия блоховских амплитуд: валентной зоны в точке $\Gamma'_{25'}$ и зоны проводимости в точке $\Delta^c_{2'}$ [19]. Используя выражение (25) в правой части (9), деленной на $N_{i'}$, получаем выражение для вероятности перехода с возбуждением эрбия, которая зависит от положения иона Er^{3+} и радиуса HK:

$$W_{\rm tr}(\mathbf{a};R) = \frac{3\pi}{2} \frac{1}{\hbar\Delta_E} \left(\frac{e^2}{\varepsilon_{\rm eff}R}\right)^2 Q(\mathbf{a};R) |\langle u_0 | u_{cz} \rangle|^2 \frac{\gamma_f r_f^4}{R^4}.$$
(26)

Множитель $\gamma_f r_f^4$ — результат суммирования по f и усреднения по f' квадрата модуля матричного элемента $\langle f | z^2 | f' \rangle$, где $r_f \approx 0.43$ Å — радиус 4f-оболочки иона Er^{3+} , а неизвестный коэффициент γ_f имеет значение порядка единицы. Введенный в (26) безразмерный множитель $Q(\mathbf{a}; R)$ определяется следующим выражением:

$$Q(\mathbf{a}; R) = \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)^2 |\xi^{e,i}(\mathbf{a})|^2 \frac{3}{N_{i'}} \sum_{M'} |\xi^{h,i'}_{M'0}(\mathbf{a})|^2.$$
(27)

Если предположить, что распределение ионов эрбия однородно, включая область внутри нанокристаллов, то вероятность передачи возбуждения, усредненная по положению Er^{3+} внутри квантовой точки, дается формулой (26), где вместо $Q(\mathbf{a}; R)$ подставлено

$$Q_{\rm in}(R) = \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)^{-1} \int_{a< R} Q(\mathbf{a}; R) d^3 \mathbf{a}.$$
 (28)

Для расчета средней вероятности перехода на неком расстоянии *D* от границы НК введем

$$Q_{\rm surf}(R) = \frac{1}{4\pi} \int Q(\mathbf{R}; R) d\Omega, \qquad (29)$$

где интеграл взят по всему телесному углу Ω . Тогда искомая вероятность опять дается формулой (26), где вместо $Q(\mathbf{a}; \mathbf{R})$ подставлено

$$Q_{\rm surf}(R) \exp\left[-2(\tilde{\kappa}_e + \tilde{\kappa}_h) \frac{D}{R}\right].$$
 (30)

Здесь безразмерные множители $\tilde{\kappa}_e$ и $\tilde{\kappa}_h$ описывают спад соответственно электронной и дырочной волновых функций в барьере:

$$\tilde{\kappa}_{e(h)} = \sqrt{\frac{2m_{e(h)}^{0}[U_{e(h)} - E_{e(h)}]R^{2}}{\hbar^{2}}},$$
(31)

где E_e и E_h — энергии размерного квантования электрона и дырки, m_e^0 и m_h^0 — их эффективные массы вне НК, а $U_e = 3.2$ эВ и $U_h = 4.3$ эВ — соответствующие барьеры (разрывы зон). Для рассматриваемых размеров НК значение величины $2(\tilde{\kappa}_e + \tilde{\kappa}_h)$ порядка 10^2 (табл. 1). Очевидно, что вероятность возбуждения эрбия вне НК становится пренебрежимо малой уже на расстояниях в десятые доли нанометра.

Для оценки вероятности перехода было использовано значение $\gamma_f = 1$. Тогда формула (26) может быть переписана как

$$W_{\rm tr}[{\rm c}^{-1}] = 0.8 \cdot 10^{11} Q.$$
 (32)

Значения коэффициентов Q_{in} и Q_{surf} для трех различных размеров НК приведены в табл. 1 вместе со значениями для суммы $2(\tilde{\kappa}_e + \tilde{\kappa}_h)$. Необходимо помнить, что формулы (26), (32) действительны только для переходов, для которых энергия электронно-дырочной пары находится в резонансе с энергией эрбиевого перехода с точностью до Δ_E . Иначе, необходимо также учитывать фононный фактор (см. *Приложение* В). На рис. 4 приведены зависимости энергий электронно-дырочных пар в зависимости от размера НК. Построены графики

Рис. 4. Энергии электронно-дырочных пар в зависимости от размера нанокристалла. Полосы шириной $\Delta_E = 60$ мэВ показывают интервал энергий, в котором возможно бесфононное возбуждение эрбия в состояния ${}^{4}I_{9/2}$ и ${}^{4}F_{9/2}$ (энергии перехода $\Delta_{03} = 1.55$ эВ и $\Delta_{04} = 1.9$ эВ соответственно).

Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 8



Переход

 $1e_0 \rightarrow 1hm_1$

 $2e_0 \rightarrow hm_1$

 $1e_0 \rightarrow 1hh_1$

 $2e_0 \rightarrow 1hh_1$

Таблица 1	. Результаты	расчетов	чис	ленных	параметр	ов дл	ля
нескольких	межзонных	переходов	B	нанокр	исталлах	ради	y-
сом 1.25, 1.5	5 и 1.75 нм						

 $Q_{\rm in}$

1.22

1.32

1.40

1.15

1.23

1.30

0.98

1.04

1.11

0.72

0.76

0.80

 Q_{surf}

0.065

0.046

0.033

0.14

0.10

0.077

0.28

0.20

0.15

0.29

0.21

0.15

 $2(\tilde{\kappa}_e + \tilde{\kappa}_h)$

78.8

95.5

111.2

77.7

94.6

111.4

77.6

94.3

111.0

76.5

93.4

110.2

R, HM

1.25

1.50

1.75

1.25

1.50

1.75

1.25

1.50

1.75

1.25

1.50

1.75

для четырех возможных пар, состоящих из электрона и дырки, находящихся на нижних двух уровнях размерного квантования. Полосы шириной Δ_E наглядно демонстрируют возможные бесфононные переходы для любого размера НК.

Из приведенных результатов следует, что рекомбинация электронно-дырочной пары способна эффективно возбудить ион Er^{3+} , находящийся внутри НК или у самой его границы, за время порядка наносекунд (или даже быстрее). Но, как было отмечено выше, это не приводит к быстрой эрбиевой люминесценции на длине волны 1.5 мкм из первого возбужденного состояния, так как многофононная релаксация эрбия длится микросекунды (2 мкс для перехода из третьего в первое возбужденное состояние).

5. Заключение

Таким образом, рассмотрены основные процессы обмена энергией возбуждения между кремниевыми точками и ионами Er^{3+} в SiO₂. Показано, что внутризонные переходы носителей могут эффективно возбуждать эрбиевую люминесценцию на длине волны 1.5 мкм в наносекундном масштабе времен. Аналогичные времена получены для процесса безызлучательной рекомбинации, основное отличие которой заключается в малых расстояниях взаимодействия, а также в том, что ион эрбия возбуждается в состояние не ниже третьего возбужденного, т.е. вычислена вероятность, определяющая время τ_1 на рис. 1, *а*. Но, как видно из того же рисунка, требуется еще время $\tau_2 \approx 2$ мкс для того, чтобы эрбий был готов излучить на длине волны 1.5 мкм.

В данной работе не рассматриваются процессы, обратные упомянутым. Их вероятности нетрудно посчитать, используя практически те же формулы (что было сделано), но они не будут характеризовать реальный темп гашения фотолюминесценции (ФЛ) эрбия. Здесь рассмотрена модель, в которой предполагается, что есть нанокристалл с носителями, возбужденными в нужные состояния, а также ион эрбия в основном состоянии на некотором расстоянии от него. Это в неком приближении верно лишь в первые моменты времени после импульса накачки, т.е. вероятности возбуждения действительно характеризуют время возбуждения эрбиевой ФЛ. В последующие моменты времени динамика ФЛ сильно усложняется. Для того чтобы рассчитать реальную скорость возбуждения и гашения люминесценции эрбия, необходимо рассматривать не только процессы, обратные рассмотренным в этой работе, но и другие механизмы энергетической релаксации в системе. Реальная система характеризуется концентрацией ионов, а также размером и концентрацией нанокристаллов. Поэтому реалистичная модель динамики эрбиевой ФЛ должна учитывать статистические свойства, следующие из пространственного распределения ионов эрбия и НК. Решение такой задачи в будущем чрезвычайно важно для выяснения потенциала данной системы в оптоэлектронных приложениях.

Приложение А

Кулоновское взаимодействие в неоднородной по *є* среде

Чтобы определить кулоновское взаимодействие f-электрона иона Er^{3+} в SiO₂ с носителем заряда, локализованным в сферическом кремниевом нанокристалле, рассмотрим следующую модельную задачу. Пусть сфера радиуса R с диэлектрической проницаемостью ε_1 , находящаяся в начале отсчета, окружена средой с диэлектрической проницаемостью ε_2 . Найдем потенциал Φ , создаваемый точечным зарядом q, находящимся в точке **а** вне сферы (a > R). Для этого нужно решить уравнение Пуассона со следующими граничными условиями:

$$\Phi_1|_{r=R} = \Phi_2|_{r=R}, \tag{A.1}$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \Big|_{r=R} = \varepsilon_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \Big|_{r=R},$$
 (A.2)

где Φ_1 — искомый потенциал внутри сферы $(r \le R)$, а Φ_2 — снаружи (r > R). Ответ может быть записан в следующем виде:

$$\Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{a}) = \frac{q}{\varepsilon_2 a} \left[1 + \sum_{l=1}^{\infty} b_l \left(\frac{r}{a} \right)^l P_l(\cos \vartheta) \right], \quad (A.3)$$

$$\Phi_{2}(\mathbf{r}, \mathbf{a}) = \frac{q}{\varepsilon_{2}|\mathbf{r} - \mathbf{a}|} - \frac{1}{\varepsilon_{2}r} \sum_{l=1}^{\infty} c_{l} \left(\frac{R}{a}\right)^{l+1} \left(\frac{R}{r}\right)^{l} P_{l}(\cos\vartheta),$$
(A.4)

где

$$c_l = \frac{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{l\varepsilon_1 + (l+1)\varepsilon_2},\tag{A.5}$$

а ϑ — угол между векторами **r** и **a**:

$$\cos\vartheta = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}}{ra}.\tag{A.6}$$

Заметим, что в общем случае кулоновское взаимодействие дается формулой $0.5[\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{a}) + \Phi(\mathbf{a}, \mathbf{r})]$, но в данном случае легко показать, что $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{a}) = \Phi(\mathbf{a}, \mathbf{r})$.

Приложение В

Многофононные переходы

Для описания взаимодействия носителей с фононами мы используем модель Хуанга и Рис [12]. С хорошей точностью оптические фононы можно считать бездисперсионными. В таком приближении модель Хуанга и Рис сводится к модели двух смещенных осцилляторов с .

Таблица 2. Значения фононного множителя $J_T(N)$ для испускания N фононов, вычисленные для двух значений энергии фонона $\hbar \omega_{\rm ph}$, при S = 0.1 и комнатной температуре. Отрицательные значения N соответствуют поглощению |N| фононов

N	$\hbar\omega_{ m ph},$ мэ $ m B$				
1 V	60	140			
-1	0.0096	0.0004			
0	0.87	0.90			
+1	0.098	0.091			
+2	0.0054	0.0046			
+3	0.0020	0.0015			

одной частотой [12]. Фактор $J_T(N)$ в таком случае имеет вид [20]

$$I_T(N) = \exp\left[-2S\left(N_T + \frac{1}{2}\right)\right] \exp\left[\frac{N}{2} \frac{\hbar\omega_{\rm ph}}{kT}\right] \\ \times I_N \left[2S\sqrt{N_T(N_T + 1)}\right], \tag{B.1}$$

где *S* — параметр Хуанга и Рис, который в одномодовой модели равен

$$S = \frac{\varepsilon_{\rm opt} - \varepsilon_{\rm th}}{\hbar \omega_{\rm ph}},\tag{B.2}$$

где ε_{opt} и ε_{th} — энергия оптической и термической ионизации соответственно, N_T — функция Бозе–Эйнштейна:

$$N_T = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rm ph}}{kT}\right) - 1},\tag{B.3}$$

а $I_N(x)$ — модифицированная функция Бесселя *N*-го порядка.

Необходимо отметить, что в кремнии отсутствуют полярные фононы, а симметрия запрещает взаимодействие электронов с деформационными оптическими фононами. Таким образом, взаимодействие с оптическими фононами (с $\hbar \omega_{ph} = 56 \text{ мэB}$) можно рассматривать только для дырок. Для электронов обычно рассматривают возможность взаимодействия с локальными фононами, связанными с колебаниями кислорода, энергия которых оценивается как $\hbar \omega_{ph} = 140 \text{ мэB}$. В табл. 2 приведены значения фононного фактора $J_T(N)$ для двух упомянутых выше значений $\hbar \omega_{ph}$ и S = 0.1.

Приложение С

Матричные элементы внутризонных переходов локализованных в нанокристалле электронов

Рассмотрим матричный элемент оператора **J** между начальным $\xi^{e,i}(\mathbf{r}_e) = (2\pi)^{-1/2} e^{im_i \varphi_e} f_i(\rho_e, z_e)$ и конечным $\xi^{e,i'}(\mathbf{r}_e) = (2\pi)^{-1/2} e^{im_{i'} \varphi_e} f_{i'}(\rho_e, z_e)$ состояниями локализованного электрона. Он зависит от расстояния *a* и

угла ϑ_a между **a** и осью *z*. Так как ориентация нанокристаллов по отношению к ионам эрбия случайна, можно считать распределение однородным и вычислять усредненный по углам матричный элемент как

$$I_{i,i'}^{\rm av} = \frac{1}{4\pi} \int d^3 \Omega_a \left| \int d^3 r_e(\xi^{e,i'})^* \xi^{e,i} \mathbf{J} \right|^2.$$
(C.1)

Подставляя формулу (14) для **J** в (С.1) и используя разложение полиномов Лежандра

$$P_l(\cos\vartheta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\vartheta_e, \varphi_e) Y_{lm}^*(\vartheta_a, \varphi_a), \quad (C.2)$$

получаем

$$I_{i,i'}^{\text{av}} = 4\pi \sum_{l=\max\{1,|m_{i'}-m_i|\}}^{\infty} \left[\frac{\varepsilon_2}{l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1} \right]^2 \times (2l+1)(l+1) \left(\frac{R}{a}\right)^2 |\mathscr{Y}_l^{i,i'}|^2, \quad (C.3)$$

где

И

$$\mathscr{Y}_{l}^{i,i'} = \int_{-1}^{1} d\tilde{z}_{e} \int_{0}^{1} \tilde{\rho}_{e} d\tilde{\rho}_{e} \tilde{f}_{i'}^{*} \tilde{f}_{i} \tilde{r}^{\prime} \widecheck{Y}_{l,m_{i'}-m_{i}}(\vartheta_{e}) \qquad (C.4)$$

$$\widetilde{Y}_{lm}(\vartheta) \equiv Y_{lm}(\vartheta, \varphi) e^{-im\varphi}.$$
 (C.5)

Здесь помеченные тильдой координаты нормированы на радиус НК, а помеченные тильдой волновые функции представлены через эти координаты и соответственно нормированы. Интегралы (С.4) считаются численно. Сумма в (С.3) быстро сходится при любых $a \ge R$, и приходится считать лишь несколько интегралов (С.4). В зависимости от четности электронных волновых функций по z для каждого перехода выпадают члены с четными либо нечетными l. С ростом l вклад каждого конкретного члена уменьшается, и, так как эрбиевая часть взаимодействия носит дипольный характер, взаимодействия дипольных взаимодействий.

В случае перехода электрона между состояниями $2e_1$ и $1e_0$ в ответе доминирует квадрупольный вклад (l = 2) локализованного электрона. А, например, для переходов между $5e_0$ и $1e_0$ на малых расстояниях главным является член с l = 5, а на больших, конечно, доминирует дипольный вклад (l = 1).

Приложение D

Матричные элементы внутризонных переходов локализованных в нанокристалле дырок

В сферическом приближении, которое выбрано для описания валентной зоны, дырочные волновые функции можно выписать аналитически (численно рассчитываются только энергии размерного квантования). Таким образом, существуют четкие правила отбора. Переходы между "легкими" и "тяжелыми" состояниями запрещены, а для всех остальных матричный элемент оператора **J** представляет собой ряд по l. При этом ненулевой вклад дает только одна компонента, J_z :

$$J_z(z,\vartheta,\varphi) = -1 - \sum_{l=1}^{\infty} (l+1) \left(\frac{R}{a}\right)^l b_l x^l P_l(\cos\vartheta), \quad (D.1)$$

где x = r/R — безразмерная координата. Учитывая (C.2), при интегрировании по углам возникают менее явные правила отбора и из всего ряда по *l* остаются один или два члена, которые имеют вид

$$C_l \int_0^R r^{l+2} R_1 R_2 dr,$$
 (D.2)

где C_l — результат интегрирования по углам, а сам интеграл от радиальных функций берется численно.

Для примера приведем ответ для матричного элемента перехода между "легким" и "смешанным" дырочными состояниями, который можно выписать в явном виде:

$$\begin{aligned} \left| \langle \psi_{00}^{1} | J_{z} | \psi_{FM}^{F-1,F+1} \rangle \right|^{2} &= \delta_{M,0} b_{F}^{2} \left(\frac{R}{a} \right)^{2F} \left(\frac{F+1}{2F+1} \right)^{2} \\ &\times \left(-\sqrt{F} \int_{0}^{1} x^{F+2} R_{0}^{1}(x) R_{F}^{F-1}(x) dx + \sqrt{F+1} \right) \\ &\times \int_{0}^{1} x^{F+2} R_{0}^{1}(x) R_{F}^{F+1}(x) dx \right)^{2}. \end{aligned}$$
(D.3)

Здесь зависимость от номера уровня размерного квантования входит только через соответствующие радиальные компоненты волновых функций.

Список литературы

- [1] A.J. Kenyon. Prog. Quant. Electron., 26, 225 (2002).
- [2] C.E. Chryssou, A.J. Kenyon, T.S. Iwayama, C.W. Pitt, D.E. Hole. Appl. Phys. Lett., **75**, 2011 (1999).
- [3] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro. Phys. Rev. B, 67, 245 301 (2003).
- [4] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzolini, G. Franzo, F. Priolo. Nature, 408, 440 (2000).
- [5] D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I.N. Yassievich, T. Gregorkiewicz. Nature Photonics, 2, 105 (2008).
- [6] G. Franzo, V. Vinciguerra, F. Priolo. Appl. Phys. A, 69, 3 (1999).
- [7] A.J. Kenyon, C.E. Chryssou, C.W. Pitt, T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, N. Sharma, C.J. Humphreys. J. Appl. Phys., 91, 367 (2002).
- [8] I.N. Yassievich, A.S. Moskalenko, O.B. Gusev, M.S. Bresler. In: *Towards the First Silicon Laser*, ed. by L. Pavesi, S. Gaponenko and L. Dal Negro [Nato Sci. Ser., 93, 421 (2002)].
- [9] I. Izeddin, A.S. Moskalenko, I.N. Yassievich, M. Fujii, T. Gregorkiewicz. Phys. Rev. Lett., 97, 207401 (2006).
- 7 Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 8

- [10] А.С. Москаленко, И.Н. Яссиевич. ФТТ, 46, 1465 (2004).
- [11] A.S. Moskalenko, J. Berakdar, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. Phys. Rev. B, 76, 085 427 (2007).
- [12] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках (СПб., Изд-во "Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН", 1997).
- [13] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента (М., Наука, 1988).
- [14] A.A. Prokofiev, A.S. Moskalenko, I.N. Yassievich. Mater. Sci. Eng. B, 146, 121 (2008).
- [15] A. Suchocki, J.M. Langer. Phys. Rev. B, 39, 7905 (1989).
- [16] A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, H. Vrielinck, T. Gregorkiewicz. Phys. Rev. B, 72, 045 214 (2005).
- [17] I.N. Yassievich, L.C. Kimerling. Semicond. Sci. Technol., 8, 718 (1993).
- [18] A.S. Moskalenko, I.N. Yassievich, M. Forcales, M. Klik, T. Gregorkiewicz. Phys. Rev. B, 70, 155 201 (2004).
- [19] M. Cardona, F.H. Pollak. Phys. Rev., 142, 530 (1966).
- [20] B.K. Ridley. Quantum Processes in Semiconductors (Oxford, Clarendon, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Excitation of Er^{3+} ions by Si nanocrystals in SiO₂

A.A. Prokofiev, A.S. Moskalenko*, I.N. Yassievich

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia * Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Nanotechnikum-Weinberg, 06120 Halle, Deutschland

Abstract The probabilities of erbium excitation by silicon nanocrystals in SiO_2 , induced by localized carriers intraband transitions and recombination via Coulomb interaction, have been calculated.