

# Миграция возбужденных носителей в ансамблях нанокристаллов кремния, легированных фосфором

© В.А. Беляков<sup>¶</sup>, А.А. Конаков, В.А. Бурдов

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

(Получена 8 апреля 2010 г. Принята к печати 12 апреля 2010 г.)

Выполнен расчет скорости туннельной миграции возбужденных носителей (электронов и дырок) в ансамбле нанокристаллов кремния, легированных фосфором. Показано, что, начиная с некоторых значений концентрации фосфора, зависящих от соотношения между размерами эмиттирующего и принимающего нанокристаллов, скорость туннелирования электронов резко падает (на несколько порядков) и становится меньше скорости излучательной межзонной рекомбинации.

Как показывают эксперименты [1], легирование кремниевых нанокристаллов фосфором при определенных условиях увеличивает в несколько раз интенсивность их люминесценции. Этому эффекту было дано и теоретическое объяснение [2], основанное на возможности эффективного замешивания электронных состояний  $X$ - и  $\Gamma$ -долин за счет короткодействующего потенциала центральной ячейки иона фосфора. Как показали расчеты, скорость излучательной межзонной рекомбинации в нанокристаллах кремния, легированных фосфором, возрастала на 1–3 порядка по сравнению с нелегированными нанокристаллами.

Вместе с тем, в силу непрямоzonности кремния, существенное влияние на излучение оказывают различные безызлучательные процессы. В ансамблях нанокристаллов одним из таких процессов является прямое туннелирование возбужденных носителей из одного нанокристалла (как правило, меньшего размера) в другой (большой).

В данной работе представлены результаты теоретического исследования процесса миграции электронов и дырок в сильно легированных фосфором нанокристаллах кремния. Расчеты были выполнены в рамках приближения огибающей функции для квантовых точек сферической формы. Кроме того, считалось, что примесь равномерно распределена по объему квантовой точки.

Следует заметить, что ранее фотолюминесценция ансамбля нанокристаллов кремния моделировалась с учетом миграционных эффектов [3–5]. Однако непосредственное вычисление скоростей миграции не проводилось. Вместо этого авторы либо адаптировали формулы, полученные для квантовых ям, к квантовым точкам [3,4], либо рассматривали скорость туннелирования как некий случайный параметр, изменяющийся в заданных пределах [5]. Кроме того, в упомянутых выше работах не рассматривались нанокристаллы с примесями, что, как уже было сказано выше, составляет основу нашего исследования.

Рассмотрим два нанокристалла с радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , причем положим для определенности  $R_1 < R_2$ . Расстояние между нанокристаллами, равное минимальному

расстоянию между их краями, обозначим через  $L$ . Обозначим также волновые функции  $k$ -го стационарного состояния в первом и втором изолированных нанокристаллах через  $\Psi_k^{(1)}$  и  $\Psi_k^{(2)}$ . Явные выражения для волновых функций электронов и дырок в изолированных нанокристаллах, однородно легированных примесью, можно найти в работах [3,6,7].

Учитывая слабую туннельную связь между квантовыми точками, запишем волновую функцию электрона в несимметричной двойной квантовой точке как суперпозицию  $\Psi_k^{(1)}$  и  $\Psi_k^{(2)}$ . В частности, волновые функции начального и конечного электронных (или дырочных) состояний можно представить в виде

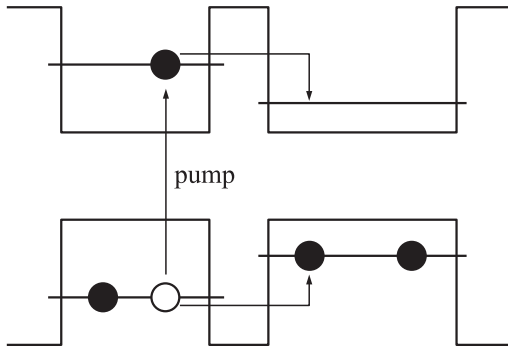
$$\Psi_{I,F} = \sum_k (A_k^{(I,F)} \Psi_k^{(1)} + B_k^{(I,F)} \Psi_k^{(2)}). \quad (1)$$

Здесь  $A_k^{(I,F)}$  и  $B_k^{(I,F)}$  — коэффициенты разложения.

Если нанокристалл не содержит доноров, то после возбуждения лазером накачки электрон, заброшенный из валентной зоны на какой-то высоколежащий уровень в зоне проводимости, быстро безызлучательно релаксирует в основное состояние в зоне проводимости — на самый низколежащий уровень. С этого нижнего уровня электрон уже может перейти либо в валентную зону своего нанокристалла с испусканием фотона, либо протуннелировать в соседнюю квантовую точку (например, с помощью фонона) на близко расположенный по энергии уровень. Переход в валентную зону своей квантовой точки с помощью фотона является непрямым, и потому — затруднен. С другой стороны, перескок электронов в соседнюю квантовую точку происходит фактически в пределах одной зоны — зоны проводимости — и может оказаться более вероятным при условии достаточной близости нанокристаллов. Аналогично дырки могут протуннелировать с верхнего уровня валентной зоны на близко расположенный по энергии уровень в валентной зоне соседнего нанокристалла, как показано на рис. 1.

Если нанокристалл сильно легирован донорами, тогда нижний уровень в зоне проводимости (или даже несколько нижних уровней) может оказаться полностью заселенным электронами, ушедшими с доноров. В этом случае электрон, заброшенный накачкой в зону про-

<sup>¶</sup> E-mail: dragon\_bel@mail.ru



**Рис. 1.** Туннелирование электрона (или дырки) из нанокристалла меньшего размера (слева) в нанокристалл большего размера (справа).

видимости из валентной зоны, будет безызлучательно релаксировать уже не в основное состояние, а в какое-то возбужденное, являющееся незанятым и обладающее минимальной энергией. В этом случае для каждого из электронов, находящихся в зоне проводимости, возможен либо излучательный переход на свободное место в валентной зоне, либо безызлучательный туннельный переход в соседний нанокристалл. При этом, конечно, необходимо, чтобы в принимающем нанокристалле был свободный уровень энергии, лежащий ниже, чем тот, с которого электрон туннелирует.

Заметим, однако, что туннельная миграция нас интересует не сама по себе, а исключительно как процесс, конкурирующий с излучательной межзонной рекомбинацией, осуществляющейся главным образом между основными электронным и дырочным состояниями. Поэтому далее мы будем рассчитывать скорость туннельного перехода только для электронов, находящихся на нижнем уровне энергии зоны проводимости эмитирующего нанокристалла.

Пусть в начальном состоянии (до туннелирования) электрон преимущественно находился в первом нанокристалле (т.е.  $A_k^{(I)} \gg B_k^{(I)}$ ), и его энергия была близка к  $E_0^{(1)}$  — энергии нижнего уровня в зоне проводимости первого изолированного нанокристалла. Напротив, в конечном состоянии (после туннелирования) электрон в основном находится во втором нанокристалле. Соответственно  $A_k^{(F)} \ll B_k^{(F)}$ , а энергия электрона близка к энергии  $E_n^{(2)}$  какого-либо из уровней в зоне проводимости второго изолированного нанокристалла. При этом  $E_0^{(1)}$  должно быть больше  $E_n^{(2)}$ , иначе туннелирование сильно подавлено, как уже отмечалось в [5]. Аналогичные рассуждения могут быть проведены для дырок.

Скорость туннелирования из начального в конечное состояние в рамках теории возмущений можно записать в виде суммы:

$$\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \tau_3^{-1} + \dots, \quad (2)$$

где  $\tau_j^{-1}$  представляет собой вклад в скорость перехода, полученный в  $j$ -м порядке теории возмущений

по электрон-фононному взаимодействию. Так, в 1-м порядке будем иметь

$$\tau_1^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a=1,2} \sum_{l,\mathbf{q}} |\langle \Psi_F | U_{l\mathbf{q}}^{(a)} | \Psi_I \rangle|^2 \Delta(E_0^{(1)} - E_n^{(2)} - \hbar\nu_l(\mathbf{q})), \quad (3)$$

где потенциальная энергия взаимодействия электрона с фононом  $l$ -й ветви с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и частотой  $\nu_l(\mathbf{q})$ , рассчитанная для первого или второго ( $a = 1, 2$ ) нанокристаллов в модели жестких ионов [8,9], имеет вид

$$U_{l\mathbf{q}}^{(a)} = - \sum_{n,s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_0 N^{(a)} \nu_l(\mathbf{q})}} \times \nabla V_{ns}^{(a)} (\mathbf{e}_{\mathbf{q}ls} \exp\{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n\} b_{\mathbf{q}l} + \mathbf{e}_{\mathbf{q}ls}^* \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n\} b_{\mathbf{q}l}^+). \quad (4)$$

Здесь  $N^{(a)}$  представляет собой число элементарных ячеек в  $a$ -м нанокристалле,  $M_0$  — масса атома кремния,  $V_{ns}^{(a)} = V_{at}^{(a)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_s)$  — атомный потенциал, где  $\mathbf{R}_n$  обозначает радиус-вектор  $n$ -й элементарной ячейки, а  $\boldsymbol{\tau}_s$  — радиус-векторы двух атомов внутри элементарной ячейки:  $\boldsymbol{\tau}_1 = 0$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2 = (1, 1, 1) \times a_0/4$ ,  $a_0$  — постоянная решетки кремния,  $b_{\mathbf{q}l}^+$  и  $b_{\mathbf{q}l}$  — операторы рождения и уничтожения фонона с вектором поляризации  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}ls}$ . Вследствие однородного уширения уровней, мы заменили  $\delta$ -функцию в (3), которая определяет закон сохранения энергии при туннелировании на лоренцевскую функцию

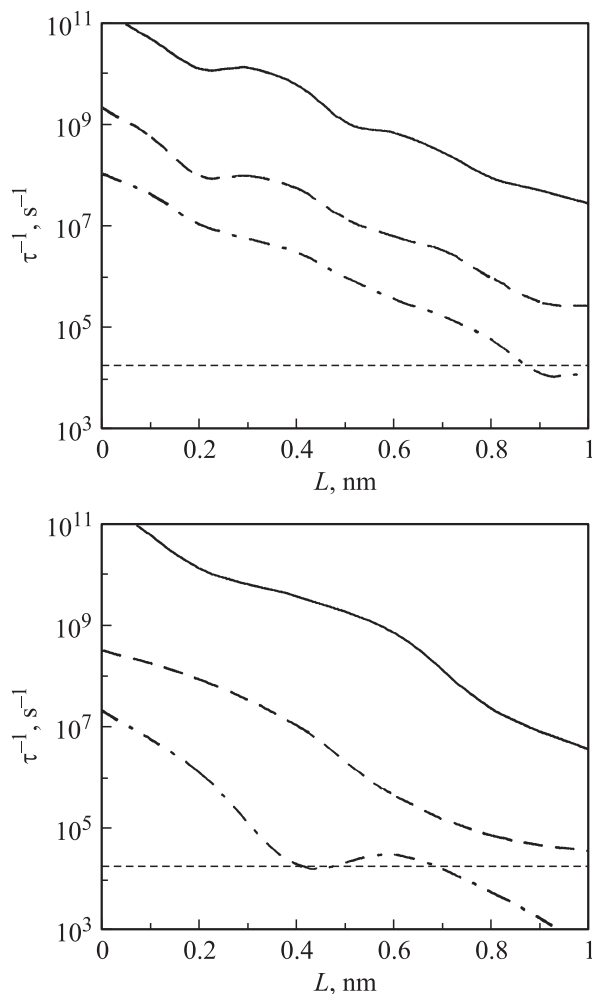
$$\Delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2} \quad (5)$$

с полушириной  $\gamma$ , принятой равной 10 мэВ [10,11]. Наличие этой функции позволяет нарушить сохранение энергии при переходе.

Следует заметить, что разность энергий  $E_0^{(1)} - E_n^{(2)}$  для нанокристаллов, чьи радиусы варьируются в пределах от одного до трех нанометров, может достигать 0.2–0.3 эВ. Чтобы компенсировать эту разницу с точностью до  $\gamma$ , приходится рассматривать электрон-фононное взаимодействие не только в первом (в соответствии с (3)), но также во 2-м и 3-м порядках теории возмущений по времени. При этом, как оказывается, двух- и трехфононные процессы дают существенно больший вклад в вероятность перехода, чем однофононные, описываемые выражением (3). Поправка 2-го порядка к скорости туннелирования дается выражением

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a=1,2} \sum_{b=1,2} \sum_{l',\mathbf{q}'} \sum_{l,\mathbf{q}} \left| \sum_C \frac{\langle \Psi_F | U_{l'\mathbf{q}'}^{(b)} | \Psi_C \rangle \langle \Psi_C | U_{l\mathbf{q}}^{(a)} | \Psi_I \rangle}{E_0^{(1)} - E_C - \hbar\nu_l(\mathbf{q})} \right|^2 \times \Delta(E_0^{(1)} - E_n^{(2)} - \hbar\nu_l(\mathbf{q}) - \hbar\nu_{l'}(\mathbf{q}')). \quad (6)$$

Здесь  $\Psi_C$  — волновая функция какого-либо промежуточного состояния в зоне проводимости, а  $E_C$  — его энергия. Трехфононные процессы, как уже говорилось, также преобладают над однофононными, однако их



**Рис. 2.** Скорость туннелирования для электронов (вверху) и дырок (внизу) как функция расстояния между нанокристаллами. Радиус эмитирующего нанокристалла 1.5 нм. Радиусы принимающих нанокристаллов, нм: 1.6 (сплошная линия), 1.9 (штриховая), 2.2 (штрихпунктирная). Горизонтальная пунктирная линия — скорость излучательной рекомбинации в эмитирующем нанокристалле.

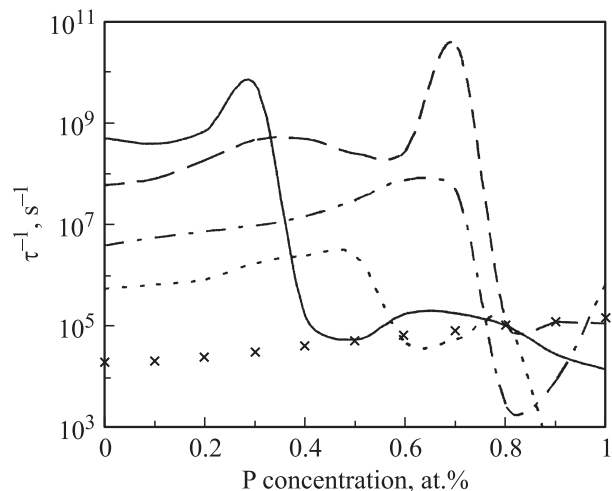
вклад заметно меньше, чем у двухфононных процессов. По этой причине мы не будем здесь приводить явного (и довольно громоздкого) выражения для  $\tau_3^{-1}$ , ограничившись 1-м и 2-м порядками в золотом правиле Ферми. Заметим также, что при вычислении скорости туннелирования мы полагали потенциальные барьеры для электронов и дырок равными 3.2 и 4.5 эВ [12], что соответствует матрице аморфного диоксида кремния.

На рис. 2 представлена скорость туннелирования электронов (вверху) и дырок (внизу) в зависимости от расстояния  $L$  между нанокристаллами для случая нелегированных нанокристаллов. Радиус эмитирующего нанокристалла был выбран равным 1.5 нм, а радиусы принимающих нанокристаллов равнялись 1.6 (сплошная линия), 1.9 (штриховая линия) и 2.2 нм (штрихпунктирная линия). Как показано на рисунке, скорость миграции возбужденных носителей в среднем экспоненциально

спадает с увеличением расстояния между нанокристаллами. При этом наиболее эффективно туннелирование идет в нанокристалл с размером, близким к размеру эмитирующего нанокристалла. Увеличение размера „принимающего“ нанокристалла приводит к резкому спаду вероятности перехода. Тем не менее даже в этом случае видно, что практически во всем интервале значений  $L$ , показанных на рисунке, туннелирование оказывается более эффективным, чем излучательная межзонная рекомбинация (горизонтальная штриховая линия). Также можно заметить, что скорость туннелирования дырок меньше скорости электронов, что связано с более высоким потенциальным барьером для дырок (4.5 эВ), чем для электронов (3.2 эВ).

Легирование нанокристаллов фосфором приводит к снятию вырождения в спектре электронов в зоне проводимости (см., например, [13]) за счет долино-орбитального взаимодействия [14]. В результате уровни энергий располагаются более плотно, что эффективно сокращает расстояния между уровнями в соседних нанокристаллах (в частности, разность  $E_0^{(1)} - E_n^{(2)}$ ). Это в свою очередь приводит к ослаблению роли трехфононных процессов и росту вероятности двухфононных процессов и в целом к вероятности перехода по крайней мере при не слишком сильном легировании, как показано на рис. 3. Действительно, из рисунка видно, что начальный рост концентрации легирующей примеси дает некоторый характерный рост скорости туннельного перехода по отношению к ее значению в нелегированном нанокристалле.

Однако при дальнейшем увеличении концентрации легирующей примеси наблюдается резкий спад вероятности туннельного перехода. Связано это с тем, что



**Рис. 3.** Скорость туннелирования электронов в нанокристаллах, легированных фосфором, в зависимости от концентрации фосфора при  $T = 77$  К. Расстояние между нанокристаллами 0.5 нм. Радиус эмитирующего нанокристалла 1.5 нм. Радиусы принимающих нанокристаллов, нм: 1.6 (сплошная линия), 1.9 (штриховая), 2.2 (штрихпунктирная). Крестиками показана зависимость скорости излучательной рекомбинации в эмитирующем нанокристалле (по данным работы [2]).

в принимающем нанокристалле электроны, отданные донорами, заселяют нижние уровни в зоне проводимости и блокируют переход электрона с нижнего уровня энергии эмитирующего нанокристалла. Как следствие, скорость туннельного перехода резко падает при достижении некоторого критического значения концентрации фосфора. Для сравнения на рис. 3 отмечены также значения скорости межзонной излучательной рекомбинации в нанокристалле с радиусом 1.5 нм, рассчитанные ранее в [2]. Видно, что начиная с некоторого значения концентрации скорость излучательной рекомбинации начинает превышать скорость туннельного переноса.

Влияние легирования фосфором на спектры в валентной зоне сводится по сути лишь к общему сдвигу уровней. Поэтому скорость туннелирования дырок оказывается практически не зависящей от концентрации фосфора — она равна своему значению в нелегированном нанокристалле.

Таким образом, можно заключить, что сильное легирование нанокристаллов кремния фосфором приводит в целом к подавлению процесса туннельной миграции возбужденных носителей по массиву нанокристаллов. С точки зрения повышения квантовой эффективности фотонной генерации в кремниевых нанокристаллах подавление миграции носителей, очевидно, следует расценивать как позитивный фактор, способствующий росту интенсивности излучения. В этом случае можно говорить, что легирование не только повышает эффективность излучательного канала, но и перекрывает один из возможных безызлучательных каналов релаксации.

Работа поддержана АВЦП Министерства образования и науки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проекты 2.1.1.933 и 2.1.1.3778), ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (проект НК-129П/64), РФФИ (проект № 10-02-00995), а также грантом президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук (МК-675.2009.2).

## Список литературы

- [1] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto, K. Murakami. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 206 805 (2002).
- [2] V.A. Belyakov, V.A. Burdov. *Phys. Rev. B.*, **79**, 035 302 (2009).
- [3] V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, A. Meldrum. *Adv. Opt. Tech.*, **2008**, 279 502 (2008).
- [4] A. Meldrum, R. Lockwood, V.A. Belyakov, V.A. Burdov. *Physica E*, **41**, 955 (2009).
- [5] Y.E. Roman, L. Pavesi. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 5161 (1996).
- [6] V.A. Belyakov, V.A. Burdov. *Phys. Rev. B.*, **76**, 345 335 (2007).
- [7] V.A. Belyakov, V.A. Burdov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 025 213 (2008).
- [8] O.J. Glembocki, F.H. Pollak. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 413 (1982).
- [9] O.J. Glembocki, F.H. Pollak. *Phys. Rev. B*, **25**, 1193 (1982).
- [10] I. Mihalcescu, J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. *Phys. Rev. B*, **51**, 17 605 (1995).
- [11] G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. B*, **75**, 195 311 (2007).

- [12] R.M. Wallace, G.D. Wilk. *Semicond. Int.*, **8**, 227 (2001).
- [13] Z. Zhou, M.L. Steigerwald, R.A. Friesner, L. Brus, M.S. Hybertsen. *Phys. Rev. B*, **71**, 245 308 (2005).
- [14] W. Kohn, J.M. Luttinger. *Phys. Rev.*, **97**, 1721 (1955).

*Редактор Т.А. Полянская*

## Tunnel migration of excited carriers in ensembles of phosphorus-doped silicon nanocrystals

*V.A. Belyakov, V.A. Burdov, A.A. Konakov*

Lobachevsky University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** We have calculated the rate of the tunnel migration of excited carriers (both electrons and holes) in ensembles of Si nanocrystals doped with phosphorus. It is shown that, the electron migration rate sharply drops (by several orders of magnitude) as P concentration achieves some critical value depending on the relationship between the sizes of the emitting and accepting nanocrystals. From this value, the migration rate becomes less than the rate of the radiative interband recombination.