

## Резонансная структура скорости оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния

© Н.В. Курова, В.А. Бурдов<sup>¶</sup>

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

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

В рамках приближения огибающей выполнен расчет скорости оже-рекомбинации в кремниевых нанокристаллах. Показано, что скорость, как функция радиуса кристаллита, оказывается функцией существенно немонотонной, с характерными изменениями своей величины на 3–4 порядка. Максимальные значения скорости оже-рекомбинации достигаются при некоторых „резонансных“ размерах нанокристаллов, отвечающих совпадению энергий основного межзонного и какого-либо внутризонного переходов.

Как известно, эффективность генерации фотонов в излучающих системах, в том числе и в нанокристаллах на основе полупроводников или полупроводниковых соединений, определяется соотношением между скоростями излучательных и безызлучательных процессов. В нанокристаллах на основе непрямозонных полупроводников (в частности, в кремниевых нанокристаллах, рассматриваемых в данной работе) безызлучательные процессы играют наиболее существенную роль, поскольку являются, как правило, гораздо более быстрыми, чем излучательная межзонная рекомбинация.

Одним из наиболее эффективных механизмов энергетической релаксации в кремниевых нанокристаллах является оже-рекомбинация, при условии, что общее количество возбужденных носителей в обеих зонах (проводимости и валентной) превышает двойку. Самыми простыми примерами оже-процесса являются так называемые *eeh*- и *ehh*-процессы. В первом случае предполагается, что в зоне проводимости есть два электрона, а в валентной зоне — одно пустое место, как показано на рис. 1. Во втором случае наоборот — один электрон в зоне проводимости и два свободных места в валентной зоне.

Как показали расчеты, выполненные с помощью метода сильной связи [1], эмпирического псевдопотенциала [2] или приближения огибающей [3], характерные значения скорости оже-процесса могут варьироваться в пределах от  $10^6$  до  $10^{11}$  с<sup>-1</sup> в нанокристаллах с размерами 1.5–4 нм. К сожалению, все эти расчеты выполнялись для некоторого ограниченного (и, что наиболее существенно, дискретного) набора значений радиусов кристаллитов, отделенных друг от друга достаточно большими интервалами, что не дает полного представления о зависимости скорости от размера.

В данной работе будет выполнен расчет скорости (обратного времени  $\tau^{-1}$ ) оже-рекомбинации в кремниевом нанокристалле как функции его радиуса  $R$  для случая *eeh*-процесса. При этом будет показано, что скорость, как функция радиуса, обладает некоторой характерной резонансной структурой, возникающей из-за дискретности спектра носителей в нанокристаллах.

Действительно, в силу дискретности спектра оже-процесс будет возможен только в том случае, когда

энергия межзонного перехода, передаваемая одним электроном другому (в случае, например, *eeh*-процесса), совпадет с энергией какого-либо внутризонного перехода в зоне проводимости (рис. 1). Если же совпадения не будет, вероятность такого процесса должна быть существенно ослаблена.

Изменение радиуса нанокристалла приводит к изменению энергий носителей в обеих зонах и, как следствие, к изменению энергий как межзонных, так и внутризонных переходов. В дальнейшем при расчете скорости оже-рекомбинации для *eeh*-процесса мы будем предполагать, что два возбужденных электрона в зоне проводимости находятся на нижнем уровне энергии и дырка в валентной зоне также находится в своем основном состоянии, т. е. занимает верхний уровень. Тогда в качестве энергии межзонного перехода примем разность энергий основных состояний электрона и дырки в зоне проводимости и валентной соответственно, что определяет оптическую щель нанокристалла в одночастичном приближении.

Как уже было сказано выше, для осуществления оже-процесса необходимо, чтобы энергия основного межзонного перехода совпала с энергией внутризонного перехода в зоне проводимости. Эта энергия определяется как разность энергий какого-либо  $n$ -го уровня и энергии основного состояния электрона в зоне проводимости  $E_n - E_0$ . На рис. 2 сплошными линиями показаны разности энергий  $E_n - E_0$  в зоне проводимости для нескольких электронных состояний, обладающих

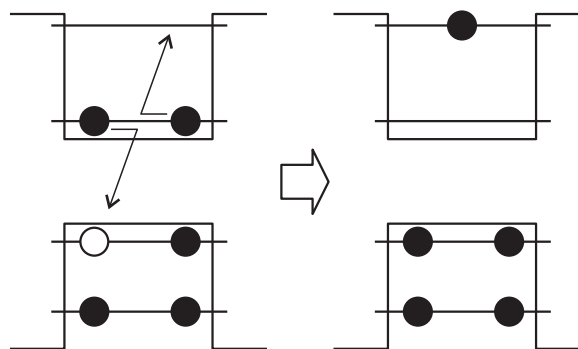
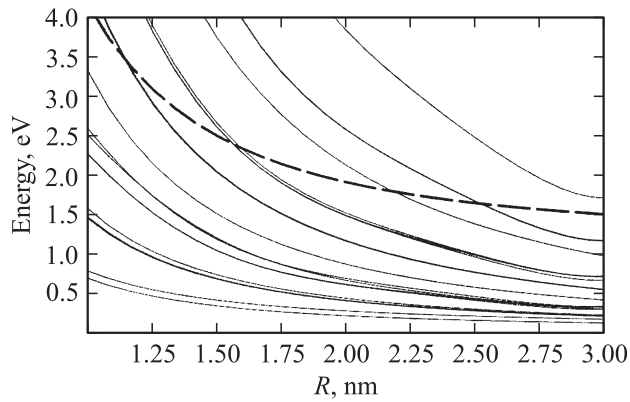


Рис. 1. Схема оже-рекомбинации в случае *eeh*-процесса.

<sup>¶</sup> E-mail: burdov@phys.unn.ru



**Рис. 2.** Разности энергий  $n$ -го возбужденного и основного состояний  $E_n - E_0$  в зоне проводимости в зависимости от радиуса нанокристалла (сплошные линии). Жирная штриховая линия иллюстрирует энергию основного межзонного перехода.

наименьшими энергиями, в зависимости от радиуса нанокристалла. Расчет производился аналогично тому, как это было сделано ранее в работе [4]. Штриховая линия на рисунке иллюстрирует зависимость энергии основного межзонного перехода от радиуса кристаллита. Точки пересечения этой кривой со всеми остальными кривыми как раз определяют те значения радиуса нанокристалла, при которых возможен  $eeh$ -процесс. Видно, что энергия электронно-дырочной пары поочередно сравнивается с энергией того или другого внутризонного перехода.

Если при описании оже-процесса исходить из так называемого золотого правила Ферми, тогда оже-переходы будут идти в строгом соответствии с законом сохранения энергии, ввиду наличия  $\delta$ -функции в выражении для вероятности перехода. Это означает, что они будут возможны только при совпадении энергий межзонного и какого-либо внутризонного переходов, что соответствует точкам пересечения графиков на рис. 2. Мы, однако, учтем однородное уширение уровней и заменим  $\delta$ -функцию в золотом правиле на лоренцевскую функцию с характерной шириной  $2\gamma$ :

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

В результате скорость оже-процесса будет определяться следующим выражением (аналогичный подход был применен в [1,5]):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \Delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i). \quad (1)$$

Здесь энергии  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_f$  соответствует начальному и конечному состояниям двухэлектронной системы. В начальном состоянии в нанокристалле есть два электрона в зоне проводимости, находящиеся на нижнем уровне энергии, а в валентной зоне — одно незанятое состояние с наивысшей энергией, т.е. дырка (см. схему слева на рис. 1). Конечному состоянию отвечает полностью заполненная валентная зона и один электрон в зоне проводимости, возбужденный на уровень, близкий к энергии

электронно-дырочного перехода (см. схему справа на рис. 1). Матричный элемент оператора потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия обозначен через  $V_{if}$ . Двухэлектронные состояния будем описывать произведениями соответствующих одночастичных волновых функций, пренебрегая обменными эффектами. Подчеркнем, что в силу размытия  $\delta$ -функции в золотом правиле Ферми строгого выполнения закона сохранения энергии в процессе теперь уже не требуется. Поэтому оже-рекомбинация будет обладать ненулевой вероятностью даже в тех случаях, когда энергии межзонного и внутризонного переходов не совпадают.

Потенциальная энергия  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  экранированного кулоновского взаимодействия двух электронов, возникающая в золотом правиле Ферми, имеет дальнедействующую  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и короткодействующую  $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  составляющие. Дальнедействующая составляющая, являющаяся водородоподобной в объемном полупроводнике, в нанокристалле модифицируется за счет возникновения поляризационных зарядов на границе нанокристалла. Эту часть потенциальной энергии можно представить в виде (см., например, [1,3]):

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{\varepsilon_s |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2(\varepsilon_s - \varepsilon_d)}{\varepsilon_s R} \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)P_n(\cos\theta) r_1^n r_2^n}{n\varepsilon_s + (n+1)\varepsilon_d R^{2n}}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_d$  — статические диэлектрические постоянные кремния и диэлектрического окружения, соответственно,  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , а  $P_n(\cos\theta)$  — полином Лежандра. Заряд электрона обозначен через  $-e$ . В дальнейшем при вычислениях диэлектрическая проницаемость кремния была принята равной 12, а диэлектрическая проницаемость окружающей матрицы бралась равной 4, что с хорошей степенью точности соответствует аморфному диоксиду кремния [6].

Короткодействующая составляющая возникает вследствие неспособности электронной подсистемы полупроводника экранировать электрическое поле точечного заряда на малых расстояниях (порядка боровского радиуса  $a_B = 0.053$  нм). В отличие от дальнедействующей составляющей она практически не меняет своего вида в нанокристалле по отношению к объемному материалу и может быть описана в рамках модели диэлектрической функции  $\varepsilon(\mathbf{q})$ , предложенной, например, в [7] или в [8]. Авторы работы [7] получали явное выражение для короткодействующей части потенциала взаимодействия, опираясь на расчеты диэлектрической функции, выполненные в [9] в рамках модели почти свободных электронов. В работе [10] для расчета диэлектрической функции использовалась более точная модель псевдопотенциала. Как показано в [8], найденные в [10] значения  $\varepsilon(\mathbf{q})$  можно аппроксимировать следующим выражением:

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} = \frac{1}{\varepsilon_s} + \frac{Aq^2}{\alpha^2 + q^2} + \frac{(1-A-1/\varepsilon_s)q^2}{\beta^2 + q^2}, \quad (3)$$

в котором  $\alpha = 0.82/a_B$ ,  $\beta = 5/a_B$  и  $A = 1.142$ . Использование диэлектрической функции (3) приводит к

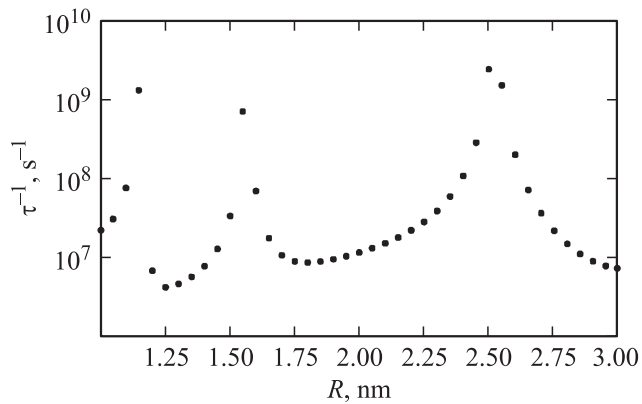


Рис. 3. Скорость оже-рекомбинации для  $eeh$ -процесса как функция радиуса нанокристалла кремния.

короткодействующему потенциалу вида

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left[ A \exp(-\alpha|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \left( 1 - A - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \exp(-\beta|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \right]. \quad (4)$$

Очевидно, этот потенциал действительно проявляет себя только в случае, когда расстояние между электронами оказывается достаточно малым — порядка боровского радиуса. Тем не менее вычисления показывают, что именно короткодействующая часть потенциала взаимодействия является определяющей для оже-процесса.

Результаты расчетов скорости оже-рекомбинации по формуле (1) в случае  $eeh$ -процесса представлены на рис. 3. При расчетах полуширина  $\gamma$  была принята равной 10 мэВ [11]. Как было показано ранее в [1], в рамках модели сильной связи, характерные значения уширения энергий переходов, обусловленного связью электронной подсистемы кремниевых нанокристаллов с фоновым резервуаром (с учетом многофононных процессов), составляют несколько десятков мэВ. Этим продиктован выбор значения для параметра  $\gamma$ . Как видно из рисунка, скорость оже-рекомбинации действительно носит резонансный характер. При этом положения резонансов на горизонтальной оси, естественно, совпадают с положением точек пересечения кривых на рис. 2. Заметим, однако, что не все резонансы дают одинаковый по величине вклад, поэтому количество резонансных пиков оказывается меньше числа точек пересечения. Кроме того, как видно из рис. 2, многие уровни оказываются достаточно близкими друг к другу — расстояние между ними не превышает характерную ширину уровней  $2\gamma$ . В результате получается, что сразу несколько резонансов дают вклад в один пик. Заметим также, что в соответствии с нашими расчетами скорость оже-рекомбинации варьируется в пределах  $10^6 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , что хорошо согласуется с расчетами, выполненными ранее с помощью методов псевдопотенциала [2] и сильной связи [5].

Принципиальным моментом в полученных результатах является то, что скорость оже-процесса в кремниевых нанокристаллах не всегда оказывается достаточно высокой (порядка  $10^9 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , как представлялось ранее [1–3,5]) — превосходящей на несколько порядков скорость излучательной межзонной рекомбинации. Таковой она будет только для нанокристаллов с некоторыми „резонансными“ размерами, и эти нанокристаллы, по всей видимости, будут с большей вероятностью выбывать из процесса люминесценции при высоком уровне накачки или легирования, чем нанокристаллы с „нерезонансными“ размерами. Для последних же скорость оже-процесса уже не так сильно превосходит скорость излучательных переходов, а следовательно, квантовая эффективность фотонной генерации в таких нанокристаллах будет значительно выше.

Работа поддержана ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, АВЦП „Развитие научного потенциал высшей школы“, РФФИ (проект № 10-02-00995), а также грантом президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук (МК-675.2009.2).

## Список литературы

- [1] C. Delerue, M. Lannoo. *Nanostructures. Theory and Modelling* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2004).
- [2] C. Sevik, C. Bulutay. *Phys. Rev. B*, **77** (12), 125 414 (2008).
- [3] M. Mahdouani, R. Bourguiga, S. Jaziri, S. Gardelis, A.G. Nassiopoulou. *Physica E*, **42**, 57 (2009).
- [4] В.А. Бурдов. *ЖЭТФ*, **121**, 480 (2002).
- [5] I. Mihalcescu, J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Muler, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. *Phys. Rev. B*, **51**, 17605 (1995).
- [6] J.D. Caspersen, L.D. Bell, H.A. Atwater. *J. Appl. Phys.*, **92**, 261 (2002).
- [7] S.T. Pantelides, C.T. Sah. *Phys. Rev. B*, **10** (2), 621 (1974).
- [8] V.A. Belyakov, V.A. Burdov. *Phys. Rev. B*, **79**, 035 302 (2009).
- [9] H. Nara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20**, 778 (1965).
- [10] J.P. Walter, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **2**, 1821 (1970).
- [11] G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. B*, **75**, 195 311 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Resonant structure of the Auger recombination rate in silicon nanocrystals

N.V. Kurova, V.A. Burdov

Lobachevsky University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Within the framework of the envelope-function approximation, the Auger recombination rate was calculated for Si nanocrystals. It was shown that, the rate, as a function of the nanocrystal radius, is an essentially non-monotonous function varying within 3–4 orders of magnitude. Maximal values of the rate correspond to some „resonant“ nanocrystal sizes, for which the energies of the ground interband and some intraband transitions coincide.