

УДК 538.9:530.18

А.А. Конаков, В.А. Беляков, В.А. Бурдов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
(Национальный исследовательский университет)**Оптическая щель кремниевых нанокристаллов, легированных фосфором**

Рассчитываются электронные и дырочные спектры, а также величина оптической щели кремниевых нанокристаллов, легированных фосфором, сформированных в матрице аморфного диоксида кремния. Рассматривается случай сильного однородного легирования нанокристаллов. Показано, что взаимодействие с короткодействующей составляющей поля примеси приводит к расщеплению уровня основного состояния в зоне проводимости на синглет, триплет и дублет, подобно тому, как это происходит в объемном кремнии. В валентной зоне взаимодействие с примесью приводит только к общему сдвигу уровней. При этом величина оптической щели уменьшается с ростом концентрации примеси.

**Ключевые слова:** нанокристалл кремния, легирование, фосфор, короткодействующий потенциал, оптическая щель.

Известно, что непрямозонность объемного кремния — основного материала микроэлектроники — затрудняет его применение в оптических приложениях. В кремниевых нанокристаллах с размерами всего в несколько нанометров снимается запрет на непрямой межзонный излучательный переход, что открывает возможность их использования как источников излучения в оптическом и ближнем ИК-диапазонах. Однако интенсивность их излучения все равно оказывается слабой по сравнению с прямозонными полупроводниками и наноструктурами на их основе.

Теоретически и экспериментально было показано [1], что легирование кремниевых кристаллитов фосфором приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции. В работе [1] теоретические расчеты энергетического спектра проводились в модели бесконечно высоких потенциальных барьеров для возбужденных носителей, что приводит к завышенным значениям их энергий. Более строгий расчет должен быть выполнен для конечных потенциальных барьеров, как это делалось, например, в [2] для нелегированных нанокристаллов кремния.

Будем рассматривать сферическую квантовую точку радиуса  $R$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_s = 12$  в матрице диоксида кремния с проницаемостью  $\varepsilon_d = 3,9$ . Потенциальные барьеры для электронов и дырок на границе нанокристалла примем равными 3,2 и 4,5 эВ соответственно [3]. Диэлектрическое окружение будем полагать аморфным, чтобы можно было пренебречь механическими напряжениями на границе нанокристалла.

В объемном кремнии потенциальная энергия взаимодействия электрона с примесным ионом состоит из двух слагаемых — водородоподобного дальнедействующего  $V_H(r) = -e^2/\varepsilon_s r$  и короткодействующего с характерным масштабом действия порядка истинного борковского радиуса  $a_B$ :

$$W(r) = -\frac{e^2}{r} \left( A e^{-\lambda r/a_B} + (1 - A) e^{-\kappa r/a_B} - \frac{e^{-\gamma r/a_B}}{\varepsilon_s} \right),$$

где  $\lambda$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma$  и  $A$  равны 0,76, 0,31, 2,04 и 1,175, соответственно [4]. В нанокристаллах, в силу наличия границы, первое слагаемое претерпевает изменения, поскольку включает теперь взаимодействия с полями изображений как собственным (поле самополяризации  $V_{sp}$ ), так и с полем изображения примесного иона. Короткодействующая составляющая остается практически неизменной при условии, что размер нанокристалла существенно превышает характерный радиус действия короткодействующего поля. Для нанокристаллов с размерами более 2 нм, для которых и проводились все расчеты, это условие выполнено с хорошим запасом.

Кроме взаимодействия с ионом фосфора и с собственным изображением при расчетах оптической щели нанокристалла необходимо учитывать кулоновское взаимодействие электрона и дырки  $V_{eh}$  между собой, включающее также и взаимодействие с поляризационными полями, которые можно представить как поля изображений носителей противоположного типа.

Как правило, для описания влияния диэлектрического окружения на электронные спектры кремниевых нанокристаллов используется модель с конечным разрывом диэлектрической проницаемости на границе кристаллита [5, 6]. Несложно показать, однако, что поле самополяризации  $V_{sp}$  имеет в такой модели нефизичную расходимость кулоновского типа на границе [6], что создает бесконечный потенциальный барьер и приводит к невозможности проникновения волновой функции за пределы нанокристалла. Для устранения этой искусственно возникающей особенности вблизи поверхности кристаллита вводится переходный слой малой ширины  $a$  с плавно меняющейся диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(r) = \varepsilon_s(r/R)^q$ , где  $q \approx R \ln(\varepsilon_d/\varepsilon_s)/a$  [7]. Выбор  $\varepsilon(r)$  в таком виде определяется соображениями удобства — именно степенной закон изменения диэлектрической проницаемости в переходном слое позволяет решить уравнение Пуассона аналитически, что дает

$$V_{sp}(r < R) = \frac{e^2 q}{2(q+1)} \left( \frac{1}{\varepsilon_d R_a} - \frac{1}{\varepsilon_s R} \right) + \\ + \frac{e^2 q}{2R\varepsilon_s} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(l+1)(1 - (R_a/R)^{\alpha+\beta})(r/R)^{2l}}{(\alpha-l)(l+1-\beta) + (l+1+\alpha)(l+\beta)(R_a/R)^{\alpha+\beta}}, \\ V_{sp}(R < r < R_a) = \frac{e^2 q}{8\varepsilon(r)r} \left( \frac{R}{r} \log \left( 1 - \left( \frac{R}{r} \right)^2 \right) - \frac{r}{R_a} \log \left( 1 - \left( \frac{r}{R_a} \right)^2 \right) \right), \\ V_{sp}(r > R_a) = -\frac{e^2 q}{2R_a \varepsilon_d} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l(1 - (R_a/R)^{\alpha+\beta})(r/R)^{2l}}{(\alpha-l)(l+1-\beta) + (l+1+\alpha)(l+\beta)(R_a/R)^{\alpha+\beta}}.$$

Здесь  $R_a = R + a$ , а  $(\alpha \ \beta) = (- \ +) (1+q)/2 + \sqrt{(1+q)^2/4 + l(l+1)}$ . Отметим, что наличие переходного слоя имеет принципиальное значение только при расчетах самополяризационных поправок к энергиям носителей. Однако для единообразия все остальные составляющие кулоновской потенциальной энергии также были рассчитаны в этом приближении. Явные выражения для них мы здесь не приводим, поскольку в модели с переходным слоем они слишком громоздки.

Задача решается с помощью приближения огибающей ( $k \cdot p$ -метод), в рамках которого короткодействующий потенциал иона фосфора может быть аппроксимирован потенциалом нулевого радиуса —  $\delta$ -функцией. Электронный и дырочный  $k \cdot p$ -гамильтонианы в этом случае строятся подобно тому, как это делалось в работах [6] и [8] соответственно с той лишь разницей, что теперь мы учитываем конечность потенциальных барьеров на границе и плавное изменение диэлектрической проницаемости в переходном слое.

Будем рассматривать случай сильно легированных нанокристаллов. При этом плотности заряда электронов, эмитированных с доноров, и ионов фосфора будем полагать равномерно распределенными по объему нанокристалла. В такой модели потенциальная энергия взаимодействия (как дальнедействующего, так и усредненного короткодействующего) обладает сферической симметрией.

Оптическая щель нанокристалла  $\Delta$  представляет собой сумму двух слагаемых:  $\Delta = \Delta_0 + \delta$ .

Первое — это так называемая одночастичная щель, равная сумме ширины запрещенной зоны объемного кремния и энергий конфайнмента электрона и дырки, находящихся в своих основных состояниях:

$$\Delta_0 = \varepsilon_g + \varepsilon_{e0} + \varepsilon_{h0}.$$

Одночастичная щель рассчитывалась ранее в [2]. Второе слагаемое описывает полную кулоновскую поправку, которую можно найти в первом порядке теории возмущений, как матричный элемент полной потенциальной энергии кулоновского взаимодействия:

$$\delta = \langle \psi_e | V_{sp} + V_{ie} + W_e | \psi_e \rangle + \langle \psi_h | V_{sp} + V_{ih} + W_h | \psi_h \rangle + \langle \psi_e \psi_h | V_{eh} | \psi_e \psi_h \rangle,$$

состоящей из самополяризационного слагаемого ( $V_{sp}$ ), дальнедействующего и короткодействующего взаимодействий электрона ( $V_{ie} + W_e$ ) и дырки ( $V_{ih} + W_h$ ) с ионом фосфора, а также их взаимодействия между собой ( $V_{eh}$ ). Здесь  $\psi_e$  и  $\psi_h$  — одночастичные волновые функции (огибающие) электрона и дырки, явные выражения для которых можно найти в [2].

В отсутствие примеси основное состояние в зоне проводимости нанокристалла кремния шестикратно вырождено (без учета спина). В случае однородного сферически-симметричного распределения фосфора по объему нанокристалла уровень основного состояния в нанокристалле расщепляется, как и в объемном кремнии, на нижний синглет, средний триплет и верхний дублет, как показано на рис. 1. Видно, что основное синглетное состояние оказывается сильно отщепленным — на величину около 0,2 эВ, что примерно на порядок больше величины химического сдвига в объемном кремнии.

В валентной зоне нанокристалла кремния основное состояние является трехкратно вырожденным. Там короткодействующий потенциал приводит только к общему сдвигу уровней [8]. Этот сдвиг оказывается меньше, чем отщепление энергии синглетного состояния в зоне проводимости, ввиду существенно меньшего влияния короткодействующего потенциала на дырочные состояния.

Величина оптической щели  $\Delta$  показана на рис. 2. Как видно из рисунка, легирование фосфором приводит к уменьшению величины оптической щели, которая убывает примерно пропорционально концентрации фосфора в нанокристалле. Отметим, что вклады от дальнедействующей составляющей взаимодействия с полем примеси в валентной зоне и в зоне проводимости практически компенсируют друг друга. Поэтому сдвиг энергии основного электронно-дырочного перехода в красную область осуществляется, в основном, за счет разницы вкладов короткодействующего потенциала в энергии носителей в зоне проводимости и валентной зоне. Таким образом, можно заключить, что короткодействующий потенциал ионов фосфора оказывает определяющее воздействие на изменение ширины оптической щели кремниевых нанокристаллов при их легировании. Как следует из результатов расчетов, отображенных на рис. 2, уменьшение энергии основного электронно-дырочного перехода в нанокристаллах, обусловленное легированием и, соответственно, короткодействующим потенциалом, может достигать до 15%. В целом, величина оптической щели оказывается меньше, чем в модели бесконечно глубокой ямы для возбужденных носителей [6, 8].

Работа была поддержана РФФИ, АВЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», а также фондом некоммерческих программ «Династия».

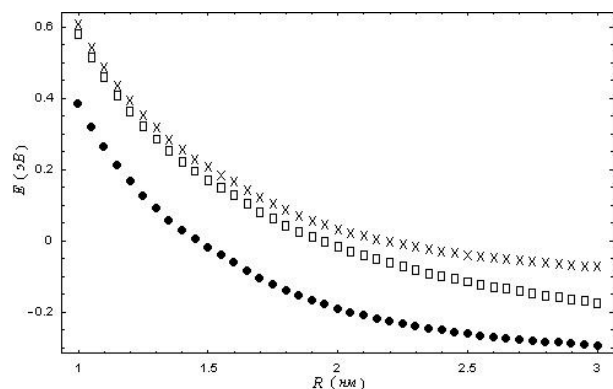


Рис. 1. Тонкая структура основного состояния легированного нанокристалла в зависимости от его радиуса: синглет (●), триплет (□), дублет (×). Концентрация примеси равна  $0,7 \text{ нм}^{-3}$

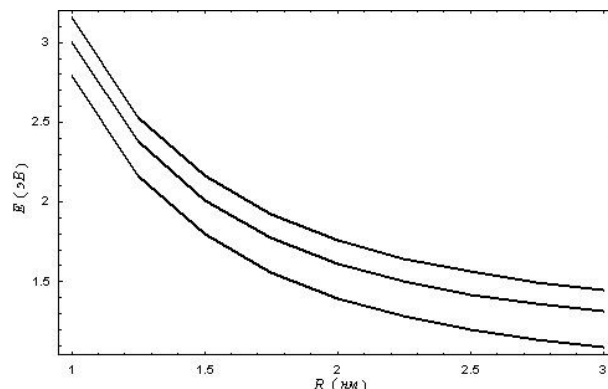


Рис. 2. Зависимость величины оптической щели нанокристалла от его радиуса при трех значениях концентрации примеси (сверху вниз):  $0, 0,3 \text{ нм}^{-3}$  и  $1 \text{ нм}^{-3}$

## Литература

1. Belyakov V.A., Belov A.I., Mikhaylov A.N., Tetelbaum D.I., Burdov V.A. Improvement of the photon generation efficiency in phosphorus-doped silicon nanocrystals:  $\Gamma$ -X mixing of the confined electron states // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — V. 21. — P. 045803-1–045803-5.
2. Бурдов В.А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера // ФТП. — 2002. — Т. 36. — С. 1233–1236.
3. Wallace R.M., Wilk G.D. Identifying the most promising high-k gate dielectrics // Semiconductor Int. — 2001. — V. 24. — P. 227–232.

4. *Pantelides S.T., Sah C.T.* Theory of localized states in semiconductors. I. New results using an old method // *Phys. Rev. B.* — 1974. — V. 10. — P. 621–637.
5. *Москаленко А.С., Ясневич И.Н.* Экситоны в нанокристаллах Si // *ФТТ.* — 2004. — Т. 46. — С. 1465–1475.
6. *Belyakov V.A., Burdov V.A.* Valley-orbit splitting in doped nanocrystalline silicon:  $k \cdot p$  calculations // *Phys. Rev. B.* — 2007. — V. 76. — P. 045335-1–045335-12.
7. *Konakov A.A., Burdov V.A.* Optical gap of silicon crystallites embedded in various wide-band amorphous matrices: role of environment // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — V. 22. — P. 215301-1–215301-7.
8. *Belyakov V.A., Burdov V.A.* Anomalous splitting of the hole states in silicon quantum dot with shallow acceptor // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2008. — V. 20. — P. 025213-1–025213-13.

*Поступила в редакцию 27.04.2011.*