

# ТЕОРИЯ ВНУТРИЗОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ С АТОМОМ ВИСМУТА

*Г. М. Максимова, С. А. Фомичев, В. А. Бурдов*

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского  
603022, Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 15 сентября 2024 г.,  
после переработки 20 октября 2024 г.  
Принята к публикации 20 ноября 2024 г.

Обсуждается модель эффективной световой эмиссии видимого диапазона в слабелегированных висмутом нанокристаллах кремния (один донор на нанокристалл), осуществляемая за счет внутризонных электронных переходов триплет–синглет. Показано, что для нанокристаллов размерами 2–3 нм имеет место сильное расщепление уровней в нижней части энергетического спектра зоны проводимости за счет короткодействующего потенциала иона Вi. Оптически активными оказываются переходы из двух нижних триплетных состояний в основное (синглетное) состояние. При этом скорость переходов может превышать  $10^7 \text{ с}^{-1}$ .

DOI: 10.31857/S004445102503006X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Введение примеси в объемные полупроводники и в различные полупроводниковые структуры традиционно рассматривается как эффективный способ модификации их свойств. Так, введение доноров пятой группы в объемный кремний делает возможным получение стимулированной световой эмиссии терагерцового диапазона на внутризонных электронных переходах [1–4]. В нанокристаллах кремния, как показывают эксперименты [5–8] и расчеты [9–12], внесенные атомы фосфора или лития позволяют увеличивать скорости межзонной излучательной рекомбинации, интенсивность фотолюминесценции, а также квантовую эффективность фотонной генерации [13] в видимом диапазоне.

Однако межзонные излучательные переходы в кремнии являются непрямыми. Они полностью запрещены в объемном кремнии и сильно подавлены в кремниевых нанокристаллах. Кроме того, следует заметить, что возбуждение электрона из валентной зоны в зону проводимости нанокристалла с донором приводит к образованию не экситона, а отрицательно заряженного триона, поскольку один электрон уже был эмитирован донором в зону проводимости до возбуждения. В этом случае в системе открыва-

ется канал безызлучательной оже-рекомбинации, которая, как известно [14, 15], является гораздо более быстрым процессом, чем излучательная рекомбинация. В результате межзонная излучательная рекомбинация оказывается сильно подавленной.

С этой точки зрения интересно исследовать возможность получения световой эмиссии видимого или ближнего ИК-диапазона в кремниевых нанокристаллах с донором за счет не межзонных, а внутризонных электронных излучательных переходов внутри зоны проводимости, подобных реализующимся в объемном кремнии  $n$ -типа [1–4]. При внутризонном переходе не нарушается закон сохранения импульса, так как электронные волновые функции начального и конечного состояний при переходе сильно перекрываются. Такой излучательный переход может рассматриваться как прямой — он не требует для своего осуществления участия других частиц, например фононов.

Ранее теоретически изучались внутризонные переходы в нанокристаллах Si, допированных одним электроном [16]. Однако влиянием иона донора на электронные энергии при этом пренебрегалось. Как следствие, энергии рассмотренных в [16] переходов попадали в средний или дальний ИК-диапазон. Вместе с тем, как известно, для объемного кремния [17, 18] короткодействующее поле иона донора расщепляет шестикратно вырожденный уровень основного состояния  $E_0$  на синглет, дублет и триплет. В

нанокристаллах характерные энергии расщепления многократно возрастают вследствие эффекта размерного квантования [19–21].

Для всех доноров пятой группы уровень основного синглетного состояния сильно отщеплен от всех остальных уровней. Энергии этого расщепления (химические сдвиги) для фосфора, мышьяка и сурьмы имеют близкие значения (порядка 0.5 эВ или меньше [22]) поскольку в объемном кремнии химические сдвиги для этих доноров также имеют близкие значения (10–15 мэВ). Вместе с тем для висмута в объемном кремнии химический сдвиг оказывается больше в 3–4 раза. Соответственно, в нанокристаллах малых размеров его значение может заметно превышать 1 эВ, т. е. энергии излучательных переходов с вышележащих уровней в основном состоянии могут соответствовать видимому диапазону.

Заметим также, что если возбуждение электрона фотоном является внутризонным, то в этом случае полностью исключается оже-процесс при условии, что энергия поглощенного фотона меньше ширины энергетической щели нанокристалла. Соответственно, фотонная эмиссия может быть высокоэффективной при условии, что скорости излучательных переходов будут достаточно высоки.

В данной работе мы рассчитаем электронные энергии в зоне проводимости кремниевого нанокристалла сферической формы с атомом Вi, расположенным в центре нанокристалла, и скорости нескольких основных внутризонных излучательных переходов. Будет показано, что излучение фотонов видимого диапазона в таких нанокристаллах возможно, а скорости электронных переходов при этом могут достигать значений порядка десятков обратных микросекунд.

## 2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Будем полагать, что сферический кремниевый нанокристалл радиуса  $R$  помещен в матрицу какого-то широкозонного диэлектрика (например, аморфного  $\text{SiO}_2$ ), который создает для электрона, находящегося в нанокристалле, бесконечно высокий потенциальный барьер. Атом Вi расположим в центре нанокристалла. Для расчета электронных состояний будем использовать приближение огибающей функции.

Размер нанокристалла будем считать малым настолько, чтобы характерная энергия размерного квантования в нанокристалле, равная  $\hbar^2\pi^2/2m_eR^2$

( $m_e$  — эффективная масса электрона в зоне проводимости), существенно превышала энергию связи электрона на доноре в объемном полупроводнике  $\hbar^2/2m_ea_{eff}^2$ , где  $a_{eff}$  — эффективный борковский радиус. Соответственно, для реализации режима сильного квантового ограничения необходимо выполнение условия  $R < \pi a_{eff}$ . Учитывая, что эффективный борковский радиус для кремния близок к 2.5 нм, это условие будет хорошо выполняться в области радиусов нанокристалла менее 3 нм. Нанокристаллы именно таких размеров мы и будем рассматривать в дальнейшем.

Электронная потенциальная энергия в нанокристалле состоит из двух частей: энергии электрона в сферической потенциальной яме  $U_0(r)$ , создаваемой бесконечно высокими потенциальными барьерами на границе, и электростатической энергии  $U(r)$  взаимодействия электрона с ионом висмута и с поляризонными полями изображений. В свою очередь, электростатическая потенциальная энергия разбивается на две части — дальнодействующую  $V(r)$  и короткодействующую  $W(r)$ :  $U(r) = V(r) + W(r)$ . В рамках макроскопического подхода, когда нанокристалл рассматривается как сфера радиуса  $R$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ , окруженная широкозонным диэлектриком с проницаемостью  $\varepsilon_0$ , первая часть включает экранированное кулоновское взаимодействие электрона и иона, а также взаимодействие электрона с собственным изображением и изображением иона:

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r} - \frac{e^2}{2R} \left( \frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{e^2}{2\varepsilon R} \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l+1}{l+(l+1)\varepsilon_0/\varepsilon} \left( \frac{r}{R} \right)^{2l}. \quad (1)$$

Короткодействующая часть  $W(r)$  возникает только на масштабах порядка борковского радиуса ( $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ ) и представляет собой фактически неэкранированное кулоновское взаимодействие [23]. Эта часть имеет сложную структуру, зависящую от типа донора. Фактически невозможно представить  $W(r)$  в каком-то явном виде для любого донора пятой группы, кроме фосфора [23]. В дальнейшем для Вi мы введем  $W(r)$  в виде оператора, действующего в пространстве огибающих функций как дельта-функция, мощность которой может быть соотнесена с химическими сдвигами уровней синглета, дублета и триплета в объемном кремнии.

Расчет электронной структуры в зоне проводимости может быть проведен в три этапа. Сначала, пренебрегая короткодействующим потенциалом

иона висмута, мы найдем электронные энергии и волновые функции в рамках некоторой упрощенной процедуры, использующей  $kp$ -гамильтониан в окрестности одной из трех (любой)  $X$ -точек в зоне Бриллюэна. Затем, используя волновые функции, полученные аналогичным образом в окрестности двух других  $X$ -точек, мы построим линейные комбинации этих функций, симметризованные в соответствии с неприводимыми представлениями группы тетраэдра, описывающей симметрию нанокристалла. Наконец, мы рассчитаем химические сдвиги уровней, обусловленные  $W(r)$ , с помощью теории возмущений.

Заметим, что характерные значения энергий размерного квантования в нанокристалле будут порядка разницы энергий в  $X$ -точке и в точке минимума, или даже более (особенно в нанокристаллах малых размеров) [24]. Поэтому простое приближение параболической зоны, основанное на разложении закона дисперсии до второго порядка в окрестности точки минимума, здесь неприменимо. Следуя [25], используем матричный  $kp$ -гамильтониан  $\hat{H}_\alpha$   $2 \times 2$  с элементами

$$\begin{aligned} \hat{H}_\alpha^{11} &= \hat{H}_\alpha^{22} = \frac{\hat{p}_\alpha^2}{2m_l} + \frac{\hat{p}_\nu^2 + \hat{p}_\sigma^2}{2m_t} + U_0(r) + V(r), \\ \hat{H}_\alpha^{12} &= (\hat{H}_\alpha^{21})^+ = \left( \frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_0} \right) \hat{p}_\nu \hat{p}_\sigma + i \frac{\hbar k_0}{m_l} \hat{p}_\alpha. \end{aligned} \quad (2)$$

Этот  $kp$ -гамильтониан получен в окрестности  $X$ -точки, расположенной на направлении  $k_\alpha$  на границе зоны Бриллюэна. Здесь  $k_0 \approx 0.15 \cdot 2\pi/a_0$  ( $a_0$  — постоянная решетки кремния) представляет собой расстояние в зоне Бриллюэна между точкой минимума энергии и ближайшей к ней  $X$ -точкой [26],  $m_l = 0.92m_0$  и  $m_t = 0.19m_0$  — продольная и поперечная эффективные массы, а  $m_0$  — масса свободного электрона. Все индексы  $\alpha, \nu$  и  $\sigma$  различны. Оператор (2) записан в базисе двух блоховских функций,  $\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})$  и  $\psi_\alpha^{(2)}(\mathbf{r})$ , являющихся базисными функциями неприводимого представления  $X_1$  группы волнового вектора  $k_\alpha = 2\pi/a_0$ . Функция  $\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})$  имеет конечное значение в узле расположения донора, а  $\psi_\alpha^{(2)}(0) = 0$ .

Определение электронных состояний в зоне проводимости сводится теперь к отысканию собственных значений и собственных функций гамильтониана (2) в пространстве огибающих с нулевыми граничными условиями. Решение этой задачи было получено ранее [24, 27]. Приведем здесь энергии и волновые функции нескольких низкоэнергетических электронных состояний [24, 27, 28], которые будут нам интересны в дальнейшем.

Энергия основного состояния получается равной

$$E_0 = \frac{E_s + E_p - 2H_{pp}}{2} - \sqrt{\left( \frac{E_p - E_s - 2H_{pp}}{2} \right)^2 + H_{sp}^2}, \quad (3)$$

где

$$E_s = \hbar^2 \pi^2 / 2m_e R^2 + V_{ss},$$

$$E_p = \hbar^2 \mu^2 / 2m_e R^2 + V_{pp}$$

— энергии состояний  $s$ - и  $p$ -типов изотропного гамильтониана нулевого приближения с изотропной средней эффективной массой, задаваемой соотношением

$$m_e^{-1} = (2m_t^{-1} + m_l^{-1})/3 \approx (0.26m_0)^{-1},$$

$\mu = 4.4934$  — первый корень сферической функции Бесселя  $j_1(x)$ ,

$$H_{sp} = 2\pi\mu\hbar^2 k_0 / \sqrt{3} m_l R (\mu^2 - \pi^2),$$

$$H_{pp} = \hbar^2 \mu^2 (m_l - m_t) / 15 m_t m_l R^2,$$

а  $V_{ss}$  и  $V_{pp}$  — диагональные матричные элементы дальнедействующей части потенциальной энергии электрон-ионного взаимодействия,

$$V_{ss} = -\frac{e^2}{2\varepsilon_0 R} - 1.94 \frac{e^2}{\varepsilon R} + \frac{e^2(\varepsilon - \varepsilon_0)}{R(\varepsilon + \varepsilon_0)} \left( \frac{0.28}{\varepsilon} + \frac{0.19}{\varepsilon + \varepsilon_0} \right),$$

$$V_{pp} = -\frac{e^2}{2\varepsilon_0 R} - 1.35 \frac{e^2}{\varepsilon R} + \frac{e^2(\varepsilon - \varepsilon_0)}{R(\varepsilon + \varepsilon_0)} \left( \frac{0.42}{\varepsilon} + \frac{0.13}{\varepsilon + \varepsilon_0} \right),$$

вычисленные в базисе огибающих функций  $s$ - и  $p$ -типов:

$$F(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2R^3}} j_0(\pi r/R),$$

$$F_\alpha(r) = \sqrt{\frac{3}{2\pi R^3}} \frac{j_1(\mu r/R)}{j_0(\mu)} \frac{x_\alpha}{r},$$

где  $j_0(x)$  и  $j_1(x)$  — сферические функции Бесселя аргумента  $x$ . Энергия  $E_0$  вырождена двукратно (пока мы не учитываем наличия двух других  $X$ -точек в зоне Бриллюэна). Два состояния, отвечающие этой энергии, имеют волновые функции

$$\begin{aligned} \Phi_{0\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}) &= F(r)\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) \cos \lambda + F_\alpha(r)\psi_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}) \sin \lambda, \\ \Phi_{0\alpha}^{(2)}(\mathbf{r}) &= F_\alpha(r)\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) \sin \lambda - F(r)\psi_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}) \cos \lambda, \end{aligned} \quad (4)$$

где параметр  $\lambda$  задан соотношением

$$\cos 2\lambda = \frac{E_p - E_s - 2H_{pp}}{\sqrt{(E_p - E_s - 2H_{pp})^2 + 4H_{sp}^2}}.$$

Энергия первого возбужденного состояния

$$E_1 = E_p + H_{pp} - H_{xy}, \quad (5)$$

где

$$H_{xy} = \hbar^2 \mu^2 (m_0 - m_t) / 5m_t m_0 R^2,$$

также оказывается дважды вырожденной, а две волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi_{1\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{F_\nu(\mathbf{r})\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) - F_\sigma(\mathbf{r})\psi_\alpha^{(2)}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}, \\ \Phi_{1\alpha}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \frac{F_\nu(\mathbf{r})\psi_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}) - F_\sigma(\mathbf{r})\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь, как и ранее, предполагается, что все три индекса ( $\alpha, \nu, \sigma$ ) различны. Если положить вначале  $\alpha = x, \nu = y, \sigma = z$ , то выражения (2) и (6) определят  $kp$ -гамильтониан и волновые функции электронов в приближении одной  $X$ -точки, расположенной на оси  $k_x$  в зоне Бриллюэна. Делая циклические перестановки индексов  $x, y, z$  в выражениях (2) и (6), можно получить  $kp$ -гамильтониан и волновые функции в двух других  $X$ -точках. Значение энергий (3) и (5) при этом, конечно же, остаются неизменными.

Следующий уровень энергии — уровень второго возбужденного состояния — расположен достаточно близко к  $E_1$ . Как показывают ранее выполненные расчеты [24, 27, 28], начиная с  $E_1$ , плотность электронных уровней оказывается достаточно высокой. Выражения для волновых функций и энергий состояний, расположенных выше  $E_1$ , здесь приводить не будем.

Таким образом, при учете всех трех  $X$ -точек найденные энергии  $E_0$  и  $E_1$  оказываются вырожденными шестикратно. В результате для каждой энергии векторное пространство волновых функций становится шестимерным. Составляя линейные комбинации этих функций, шестимерные функциональные пространства уровней  $E_0$  и  $E_1$  можно разбить на инвариантные пространства меньшей размерности, которые будут представлять собой пространства определенных неприводимых представлений группы тетраэдра  $T_d$ .

Применяя групповой анализ, можно показать, что пространство шести функций уровня  $E_0$  распадается на три пространства с размерностями 1, 2 и 3, являющихся пространствами неприводимых представлений  $A_1, E$  и  $T_2$  соответственно. В свою очередь, шестимерное пространство уровня  $E_1$  распадается на два трехмерных пространства неприводимых представлений,  $T_1$  и  $T_2$ . Излучательные переходы  $E \rightarrow A_1$  и  $T_1 \rightarrow A_1$  запрещены тетраэдрической симметрией системы, в то время как переходы

$T_2 \rightarrow T_2, T_2 \rightarrow E, T_1 \rightarrow T_2, T_1 \rightarrow E$  и  $T_2 \rightarrow A_1$  возможны.

Электронные волновые функции уровня  $E_0$  были получены ранее [27]. Для синглета  $A_1$  функция имеет вид

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{0x}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_{0y}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_{0z}^{(1)}(\mathbf{r})}{\sqrt{3}}. \quad (7)$$

Две волновые функции дублета  $E$ ,

$$\Phi_{0(x^2-y^2)}(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{0x}^{(1)}(\mathbf{r}) - \Phi_{0y}^{(1)}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}, \quad (8)$$

$$\Phi_{0(r^2-3z^2)}(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{0x}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_{0y}^{(1)}(\mathbf{r}) - 2\Phi_{0z}^{(1)}(\mathbf{r})}{\sqrt{6}},$$

преобразуются как  $x^2 - y^2$  и  $r^2 - 3z^2$  при операциях группы тетраэдра. Функции триплета  $T_2$  совпадают с введенными в (4) функциями  $\Phi_{0\alpha}^{(2)}(\mathbf{r})$ ,

$$\Phi_{0\alpha}(\mathbf{r}) = \Phi_{0\alpha}^{(2)}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

и описывают состояния  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -типа при соответствующих значениях  $\alpha$ .

Волновые функции триплета  $T_2$  уровня  $E_1$  получаются в виде

$$\Phi_{1\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{1\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}) - \Phi_{1\nu}^{(2)}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}} \quad (10)$$

с теми же правилами циклических перестановок, что и прежде. Для триплета  $T_1$  уровня  $E_1$  будем иметь

$$\Phi_{1\alpha(\nu^2-\sigma^2)}(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{1\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_{1\nu}^{(2)}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}, \quad (11)$$

подразумевая прежние правила обращения с индексами. Используя (7)–(11) для синглета, дублета и триплетов можно теперь рассчитать сдвиг уровня энергии, обусловленный короткодействующим потенциалом иона донора.

Рассматривая  $W(r)$  как возмущение, нужно составить секулярные уравнения для уровней  $E_0$  и  $E_1$ , решение которых сведется к диагонализации матрицы оператора  $W(r)$  в базисе шести функций (7)–(9) для энергии  $E_0$  и шести функций (10) и (11) для энергии  $E_1$ . Если считать функцию  $W(r)$  сферически симметричной, процедура диагонализации сводится просто к вычислению диагональных матричных элементов этой функции, поскольку все недиагональные матричные элементы обращаются в нуль.

Учитывая сильную локализацию функции  $W(r)$  вокруг иона  $Vi$  на масштабах порядка боровского

радиуса, можно получить сдвиги уровней синглета, дублета и триплетов в виде

$$\begin{aligned} \delta_0(A_1) &= -F^2(0)(Q_{xx}^{(1)} + 2Q_{xy}^{(1)}) \cos^2 \lambda, \\ \delta_0(E) &= F^2(0)(Q_{xy}^{(1)} - Q_{xx}^{(1)}) \cos^2 \lambda, \\ \delta_0(T_2) &= -F^2(0)Q_{xx}^{(2)} \cos^2 \lambda, \\ \delta_1(T_1) &= \delta_1(T_2) = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь введены обозначения

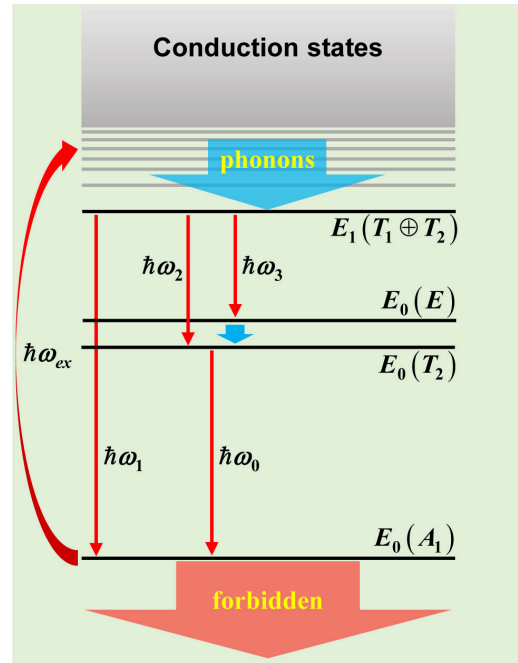
$$\begin{aligned} Q_{xx}^{(1)} &= -\langle \psi_x^{(1)} | \hat{W} | \psi_x^{(1)} \rangle, \\ Q_{xy}^{(1)} &= -\langle \psi_x^{(1)} | \hat{W} | \psi_y^{(1)} \rangle, \\ Q_{xx}^{(2)} &= -\langle \psi_x^{(2)} | \hat{W} | \psi_x^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

и учтено, что в пространстве огибающих функций  $W(r)$  ведет себя как дельта-функция. По этой причине сдвиги уровней синглета, дублета и триплета относительно  $E_0$  в (12) пропорциональны  $F^2(0) \neq 0$ , в то время как сдвиги уровней триплетов  $T_1$  и  $T_2$  относительно  $E_1$ , как вытекает из (6), определяются значениями огибающих функций  $F_\alpha(0)$ , которые строго равны нулю. Очевидно также, что  $Q_{xx}^{(2)} \ll Q_{xx}^{(1)}, Q_{xy}^{(1)}$ , поскольку  $\psi_\alpha^{(2)}(0) = 0$ , а  $\psi_\alpha^{(1)}(0) \neq 0$ . Соответственно, сдвиг триплетного уровня относительно  $E_0$  будет мал.

Как известно, уровень основного состояния донора в объемном кремнии, рассчитанный в однодолинном приближении в рамках водородоподобной модели, является шестикратно вырожденным. При учете короткодействующего потенциала иона донора, порождающего долинно-орбитальное взаимодействие, этот уровень расщепляется на синглет ( $A_1$ ), дублет ( $E$ ) и триплет ( $T_2$ ) в соответствии с тетраэдрической симметрией системы [17, 18]. При этом сдвиг уровня  $\Delta(A_1)$  синглета относительно исходной энергии уровня водородоподобной модели многократно превышает сдвиги уровней дублета  $\Delta(E)$  и триплета  $\Delta(T_2)$  [29].

Ранее было показано [27], что введенные для нанокристалла параметры (13) можно выразить через величины сдвигов уровней синглета, дублета и триплета в объемном кремнии. Энергия основного состояния водородоподобного донора в объемном кремнии равна  $-31.3$  мэВ [29]. Для висмута сдвиги составляют  $\Delta(A_1) = -39.68$  мэВ,  $\Delta(E) = 1.15$  мэВ и  $\Delta(T_2) = -0.92$  мэВ [30, 31]. Последнее значение получено из данных, приведенных в [30], в пренебрежении спин-орбитальным расщеплением уровня триплета. В результате получаем

$$\delta_0(\Gamma) = \frac{\pi^2 a^2 b \Delta(\Gamma)}{2R^3} \cos^2 \lambda, \quad (14)$$



**Рис. 1.** Схема уровней и излучательных (красные стрелки) и безызлучательных (синие стрелки) переходов в зоне проводимости нанокристалла. Излучательный переход с нижнего синглетного уровня в валентную зону невозможен, поскольку она полностью заселена. Предполагается, что энергия возбуждающего фотона меньше ширины энергетической щели нанокристалла:  $\hbar\omega < E_g$

где в качестве неприводимого представления  $\Gamma$  следует брать  $A_1, E$  или  $T_2$ , а параметры

$$a = 1.02\hbar^2\varepsilon/m_e e^2, \quad b = 0.58\hbar^2\varepsilon/m_e e^2$$

получаются в ходе вариационной процедуры определения электронных состояний водородоподобного донора в объемном кремнии [18].

Последовательность уровней показана схематично на рис. 1. В частности, изображены три уровня, полученные расщеплением уровня  $E_0$ , и не расщепленный короткодействующим потенциалом уровень  $E_1$ .

Как уже говорилось выше, шестикратно вырожденный уровень  $E_1(T_1) = E_1(T_2) = E_1$  не расщепляется. Самое сильное расщепление претерпевает уровень  $E_0$ . При этом энергии  $E_0(E) = E_0 + \delta_0(E)$  и  $E_0(T_2) = E_0 + \delta_0(T_2)$  мало отличаются от  $E_0$ , в то время как уровень основного синглетного состояния  $E_0(A_1) = E_0 + \delta_0(A_1)$  сдвигается относительно  $E_0$  очень сильно — на величину более 1 эВ при радиусах нанокристалла, близких к 1 нм.

Ранее отмечалось, что уровень энергии  $E_1$  фактически разделяет спектр в зоне проводимости на



две области. Выше  $E_1$  расстояния между соседними уровнями в среднем уменьшаются, совпадая по порядку величины с характерными энергиями фононов. Это означает, что в области энергий выше  $E_1$  возможна быстрая безызлучательная электронная релаксация через фононы. Ниже  $E_1$  расстояния между соседними уровнями уже существенно превышают характерные фононные энергии, особенно в области малых радиусов нанокристалла. В этой области электронная релаксация через фононы становится невозможной.

Таким образом, картина фотолуминесценции в системе представляется следующей. Электрон, первоначально возбужденный с уровня основного синглетного состояния на какой-то высоко лежащий уровень в зоне проводимости (например, за счет фотона с энергией  $\hbar\omega_{ex}$ ), в ходе быстрой (в основном фононной) релаксации опускается на триплетный уровень  $E_1$  и дальше понижать свою энергию за счет фононов уже не может. Для электронной релаксации через фононы возникает эффект так называемого бутылочного горлышка [32–37]. Последующая релаксация электрона с уровня  $E_1$  должна быть преимущественно излучательной посредством разрешенных тетраэдрической симметрией системы переходов типа  $T_2 \rightarrow A_1$  (энергия фотона  $\hbar\omega_1$  на рис. 1),  $T_2 \rightarrow E$  или  $T_1 \rightarrow E$  (энергия фотона  $\hbar\omega_3$ ),  $T_2 \rightarrow T_2$  или  $T_1 \rightarrow T_2$  (энергия фотона  $\hbar\omega_2$ ).

Все излучательные переходы, показанные на рис. 1 тонкими стрелками, неизбежно приводят к возврату возбужденного электрона в основное состояние с энергией  $E_0(A_1)$ . Этот возврат может быть одноступенчатым ( $E_1 \rightarrow E_0(A_1)$ ), двухступенчатым ( $E_1 \rightarrow E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$ ) или трехступенчатым ( $E_1 \rightarrow E_0(E) \rightarrow E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$ ) и сопровождается испусканием фотонов с энергиями  $\hbar\omega_j$  с  $j = 1, 2, 3$ .

Энергии для всех излучательных переходов, рассчитанные согласно (3), (5) и (14) в зависимости от радиуса нанокристалла, показаны на рис. 2. Согласно расчетам, только переходы  $E_1 \rightarrow E_0(A_1)$  и  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$  способны породить фотоны видимого диапазона при радиусах нанокристаллов, близких к одному нанометру. Остальные (промежуточные) переходы дают излучение ИК-диапазона при всех значениях радиуса нанокристалла. Роль этих промежуточных переходов, однако, сводится еще и к заселению уровня  $E_0(T_2)$ , с которого уже возможен переход в основное состояние с требуемой энергией фотона.

Такие большие значения  $\hbar\omega_0$  и  $\hbar\omega_1$  при радиусах, близких к 1 нм, получаются вследствие эффек-

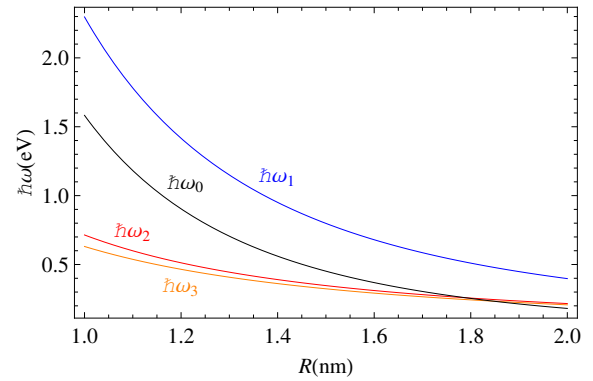


Рис. 2. Энергии излучаемых фотонов в зависимости от радиуса нанокристалла для переходов, представленных на рис. 1, при  $\epsilon = 12$  (для Si) и  $\epsilon_0 = 4$  (для *a*-SiO<sub>2</sub>)

та размерного квантования и сравнительно сильно-го короткодействующего поля иона висмута. Оба этих фактора порождают значительный химический сдвиг синглетного уровня. Поскольку сдвиг синглетного уровня  $\Delta(A_1)$  для висмута в объемном кремнии примерно в три раза превышает эти же сдвиги для других доноров пятой группы (P, As, Sb), значения сдвигов уровня синглета в нанокристалле для висмута и остальных доноров находятся примерно в том же соотношении [38] в силу выражения (14), определяющего связь между значениями сдвигов в нанокристалле и в объемном кремнии.

### 3. СКОРОСТИ ВНУТРИЗОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Для вычисления скоростей (обратных времен) всех четырех рассмотренных выше излучательных внутрizonных переходов удобно воспользоваться «золотым правилом» Ферми. Будем рассматривать переходы с уровня на уровень, просуммировав вклады от всех возможных пар начальных и конечных состояний, отвечающих одинаковой энергии перехода  $\hbar\omega_j$  с  $j = 1, 2, 3$ . В результате приходим к следующему выражению:

$$\tau^{-1} = \frac{(2\pi)^2 e^2 \kappa}{\epsilon_0 \hbar m_0^2 V} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \sum_{i, f} \frac{|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{if}|^2}{\omega} \delta(\omega - \omega_j). \quad (15)$$

Здесь  $\mathbf{p}_{if}$  — матричный элемент оператора импульса, вычисленный относительно волновых функций начального и конечного электронных состояний,  $V$  — объем фотонного резонатора,  $\alpha$ ,  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{q}$  — индекс поляризации, единичный вектор поляризации и волновой вектор фотона, а параметр  $\kappa = 9\epsilon_0^2 / (2\epsilon_0 + \epsilon)^2$  учитывает изменение электрического поля волны в

нанокристалле по отношению к его значению в окружающей нанокристалл матрице [39]. Строго говоря, значение диэлектрической постоянной нанокристалла в точности не известно. Поэтому далее, при численных оценках, будем говорить о скорости перехода, отнесенной к параметру  $\kappa$ , т. е.  $(\kappa\tau)^{-1}$ , или, что эквивалентно, о скорости перехода при  $\kappa = 1$ .

Расчет  $\mathbf{p}_{if}$  может быть выполнен непосредственно, с использованием полных волновых функций начального и конечного состояний. В этом случае, однако, недостаточно использовать волновые функции только нулевого порядка по градиентам от плавных огибающих функций (выражения (7)–(11)). Необходимо также рассчитать поправки первого порядка  $\Phi_b^{(1)}(\mathbf{r})$  к этим выражениям. Полученные таким образом полные волновые функции

$$\Psi_b(\mathbf{r}) = \Phi_b(\mathbf{r}) + \Phi_b^{(1)}(\mathbf{r})$$

будут довольно громоздки и неудобны в использовании. В качестве альтернативы можно воспользоваться другим подходом. Как известно, матричный элемент оператора импульса, вычисленный относительно полных волновых функций  $\Psi_b(\mathbf{r})$  сводится к матричному элементу оператора скорости, вычисленному в базисе огибающих функций нулевого приближения, согласно

$$\langle \Psi_i | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_f \rangle = m_0 \langle F_i | \hat{\mathbf{v}} | F_f \rangle, \quad (16)$$

где  $|F_{i,f}\rangle$  — шестимерный вектор огибающих функций, каждая компонента которого представляет собой коэффициент разложения волновой функции  $\Phi_{i,f}(\mathbf{r})$  начального или конечного состояния по расширенному базису блоховских функций  $\psi_x^{(1)}, \psi_x^{(2)}, \psi_y^{(1)}, \psi_y^{(2)}, \psi_z^{(1)}, \psi_z^{(2)}$ . Например, волновая функция (7) синглета  $A_1$  может быть представлена вектором-столбцом следующего вида:

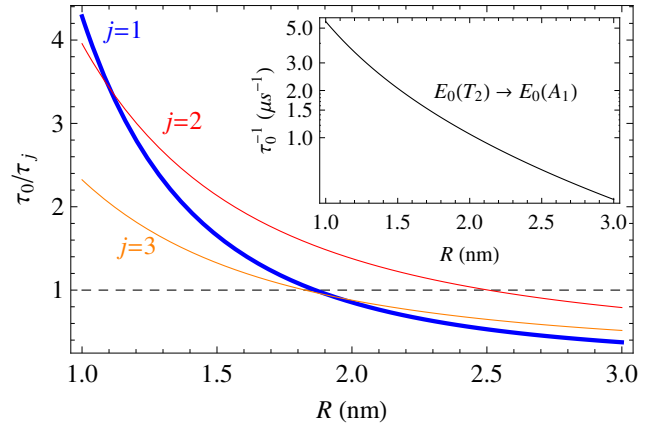
$$|F_{A_1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} F(r) \cos \lambda \\ F_x(\mathbf{r}) \sin \lambda \\ F(r) \cos \lambda \\ F_y(\mathbf{r}) \sin \lambda \\ F(r) \cos \lambda \\ F_z(\mathbf{r}) \sin \lambda \end{pmatrix}.$$

Оператор скорости определяется как

$$\hat{v}_\lambda = \partial \hat{H} / \partial \hat{p}_\lambda, \quad (17)$$

где  $\hat{H}$  — матричный  $kr$ -гамильтониан  $6 \times 6$ , представляющий собой прямую сумму трех операторов типа (2):

$$\hat{H} = \hat{H}_x \oplus \hat{H}_y \oplus \hat{H}_z.$$



**Рис. 3.** Отношение скоростей излучательных переходов с уровня  $E_1$  на уровни  $E_0(A_1)$  ( $j = 1$ ),  $E_0(T_2)$  ( $j = 2$ ) и  $E_0(E)$  ( $j = 3$ ) к скорости излучательного перехода  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$  в зависимости от радиуса нанокристалла. Вставка: скорость перехода  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$  в том же диапазоне радиусов при  $\kappa = 1$

Вычисления, выполненные согласно (16) и (17), приводят к следующим выражениям для скоростей излучательных внутризонных переходов. В частности, скорость перехода  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$ , идущего на частоте  $\omega_0$  (см. рис. 1), получается равной

$$\tau_0^{-1} = \frac{4e^2\kappa\sqrt{\varepsilon_0}\hbar\omega_0}{9m_0^2c^3} \left( \sqrt{3}k_0 - \frac{\sin 2\lambda}{R} \frac{2\pi\mu}{\mu^2 - \pi^2} \right)^2. \quad (18)$$

Заметим, что этот переход совершается фактически не только внутри одной зоны, но и внутри одного уровня  $E_0$ , расщепившегося под действием короткодействующего потенциала иона донора. Скорости переходов  $\tau_j^{-1}$  с уровня  $E_1$  на уровни  $E_0(A_1)$ ,  $E_0(T_2)$  и  $E_0(E)$ , идущих на частотах  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$  соответственно, оказываются равными

$$\tau_j^{-1} = C_j \frac{4e^2\kappa\sqrt{\varepsilon_0}\hbar\omega_j}{9m_0^2c^3} \left( \frac{\cos \lambda}{R} \frac{2\pi\mu}{\mu^2 - \pi^2} \right)^2, \quad (19)$$

где  $j = 1, 2, 3$ , и  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = 3$  и  $C_3 = 2$ . Результаты расчета скоростей по формулам (18), (19) представлены на рис. 3.

Для наглядности на рис. 3 приведены отношения скоростей переходов  $\tau_j^{-1}/\tau_0^{-1}$  с уровня  $E_1$  на уровни  $E_0$  к скорости «внутриуровневого» перехода  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$ , а также зависимость от радиуса нанокристалла самой скорости  $\tau_0^{-1}$  при  $\kappa = 1$  (вставка к рис. 3). Отношение скоростей удобно тем, что оно не зависит от параметра  $\kappa$ , точное значение которого, как уже говорилось ранее, нам неизвестно. Как видно на рис. 3, в области меньших размеров нанокристалла «межуровневые» переходы  $E_1 \rightarrow E_0$

обладают более высокими скоростями, чем «внутриуровневый» переход  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$ . Скорости переходов  $E_1 \rightarrow E_0$  достигают величин порядка (и даже более)  $10^7 \text{ с}^{-1}$  при значениях радиусов, близких к 1 нм. Начиная со значений  $R \simeq 2 \text{ нм}$ , переход  $E_0(T_2) \rightarrow E_0(A_1)$  становится более быстрым, чем «межуровневые» переходы, имея скорость порядка обратных микросекунд. Следует, однако, заметить, что в этой области размеров энергии переходов и, соответственно, излучаемых при таких переходах фотонов оказываются уже достаточно далеки от видимого диапазона, как показано на рис. 2.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение кратко подытожим основные идеи и результаты работы. Как показывают выполненные расчеты, электронная структура нанокристалла кремния с атомом Вi в центре нанокристалла обладает особенностью следующего типа. Квантово-размерный эффект и короткодействующий потенциал иона донора приводят к сильному расщеплению нескольких нижних уровней в зоне проводимости с характерными энергиями расщепления от нескольких десятых долей электронвольта до значений 1.5–2 эВ в зависимости от размера нанокристалла. Вышележащая часть спектра характеризуется достаточно высокой плотностью уровней энергии с характерными расстояниями между уровнями, сопоставимыми с энергиями фононов. Это означает, что электрон, возбужденный в область спектра с высокой плотностью уровней, может быстро релаксировать, испуская фононы, вплоть до нижних уровней, расстояние между которыми уже значительно превышает фононные энергии. Соответственно, дальнейшая релаксация возможна только за счет излучения фотона. При тех значениях энергий расщепления, которые предсказывают расчеты, частоты (длины волн) излучаемых фотонов попадают в видимый или ближний ИК-диапазон. Таким образом, в нанокристаллах кремния можно получать излучение видимого или ближнего ИК-диапазона, порождаемое электронными переходами внутри зоны проводимости. Если при этом энергия возбуждения электрона будет меньше ширины фундаментальной энергетической щели нанокристалла, ожепроцесс в такой системе будет полностью подавлен. В результате можно получить высокоэффективное излучение с характерными скоростями порядка десятков обратных микросекунд.

Заметим также, что в статье был рассмотрен идеальный случай — донор находится строго в центре сферического нанокристалла. В реальных экспериментах, конечно же, позиция донора может быть нецентральной, как и поверхность нанокристалла может отклоняться от сферической. Оба этих фактора приводят к нарушению тетраэдрической симметрии системы и полному снятию вырождения уровней. Однако, как было показано в работах [22, 27], вплоть до смещений донора, равных примерно половине радиуса нанокристалла, величина расщепления уровней, полученного за счет вносимой в систему асимметрии, оказывается много меньше исходного расщепления, полученного вследствие долино-орбитального взаимодействия. Вместе с тем сами энергии долино-орбитального расщепления и электронные волновые функции при таких смещениях донора не претерпевают больших изменений. Соответственно, частоты излученных фотонов и скорости рассмотренных переходов в этом случае также будут изменяться незначительно.

**Финансирование.** В. А. Бурдов и С. А. Фомичев выражают благодарность Российскому научному фонду (грант № 23-22-00275) за финансовую поддержку. Г. М. Максимова была поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках госзадания FSWR-2023-0035.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. G. Pavlov, H. W. Hübers, J. N. Hovenier, T. O. Klaassen, D. A. Carder, P. J. Phillips, B. Redlich, H. Riemann, R. Kh. Zhukavin, and V. N. Shastin, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037404 (2006).
2. S. G. Pavlov, H. W. Hübers, U. Böttger, R. Kh. Zhukavin, V. N. Shastin, J. N. Hovenier, B. Redlich, N. V. Abrosimov, and H. Riemann, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 091111 (2008).
3. S. G. Pavlov, U. Böttger, J. N. Hovenier, N. V. Abrosimov, H. Riemann, R. Kh. Zhukavin, V. N. Shastin, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, and H. W. Hübers, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 171112 (2009).
4. S. G. Pavlov, U. Böttger, R. Eichholz, N. V. Abrosimov, H. Riemann, V. N. Shastin, B. Redlich, and H. W. Hübers, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 201110 (2009).
5. V. A. Belyakov, A. I. Belov, A. N. Mikhaylov, D. I. Tetelbaum, and V. A. Burdov, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 045803 (2009).



6. T. C.-J. Yang, K. Nomoto, B. Puthen-Veettil, Z. Lin, L. Wu, T. Zhang, X. Jia, G. Conibeer, and I. Perez-Wurfl, *Mater. Res. Express* **4**, 075004 (2017).
7. K. Nomoto, T. C. -J. Yang, A. V. Ceguerra, T. Zhang, Z. Lin, A. Breen, L. Wu, B. Puthen-Veettil, X. Jia, G. Conibeer, I. Perez-Wurfl, and S. P. Ringer, *J. Appl. Phys.* **122**, 025102 (2017).
8. E. Klimesova, K. Kusova, J. Vacik, V. Holy, and I. Pelant, *J. Appl. Phys.* **112**, 064322 (2012).
9. V. A. Belyakov and V. A. Burdov, *Phys. Rev. B* **79**, 035302 (2009).
10. N. V. Derbenyova and V. A. Burdov, *J. Appl. Phys.* **123**, 161598 (2018).
11. N. V. Derbenyova, A. A. Konakov, and V. A. Burdov, *J. Lumin.* **233**, 117904 (2021).
12. V. A. Burdov and M. I. Vasilevskiy, *Appl. Sci.* **11**, 497 (2021).
13. F. Sangghaleh, I. Sychugov, Z. Yang, J. G. C. Veinot, and J. Linnros, *ACS Nano* **9**, 7097 (2015).
14. C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J. C. Vial, R. Romestain, F. Müller, and A. Bsiesy, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2228 (1995).
15. C. Sevik and C. Bulutay, *Phys. Rev. B* **77**, 125414 (2008).
16. G. Allan and C. Delerue, *Phys. Rev. B* **66**, 233303 (2002).
17. W. Kohn and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **97**, 1721 (1955).
18. W. Kohn and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **98**, 915 (1955).
19. Z. Zhou, M. L. Steigerwald, R. A. Friesner, L. Brus, and M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. B* **71**, 245308 (2005).
20. N. V. Derbenyova and V. A. Burdov, *J. Phys. Chem. C* **122**, 850 (2018).
21. S. Ossicini, I. Marri, M. Amato, M. Palumbo, E. Canadell, and R. Rurali, *Faraday Discuss.* **222**, 217 (2020).
22. V. A. Belyakov and V. A. Burdov, *Phys. Lett. A* **367**, 128 (2007).
23. S. T. Pantelides and C. T. Sah, *Phys. Rev. B* **10**, 621 (1974).
24. В. А. Бурдов, *ЖЭТФ* **121**, 480 (2002) [V. A. Burdov, *JETP* **94**, 411 (2002)].
25. А. А. Копылов, *ФТП* **16**, 2141 (1982) [A. A. Kopylov, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 1380 (1982)].
26. J. L. Ivey and R. L. Mieher, *Phys. Rev. B* **11**, 822 (1975).
27. V. A. Belyakov and V. A. Burdov, *Phys. Rev. B* **76**, 045335 (2007).
28. V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood, and A. Meldrum, *Adv. Opt. Tech.* **2008**, 279502 (2008).
29. R. A. Faulkner, *Phys. Rev.* **184**, 713 (1969).
30. A. K. Ramdas and S. Rodriguez, *Rep. Prog. Phys.* **44**, 1297 (1981).
31. A. J. Mayur, M. Dean Sciacca, A. K. Ramdas, and S. Rodriguez, *Phys. Rev. B* **48**, 10893 (1993).
32. U. Bockelmann and G. Bastard, *Phys. Rev. B* **42**, 8947 (1990).
33. T. Inoshita and H. Sakaki, *Phys. Rev. B* **46**, 7260 (1992).
34. R. Heitz, H. Born, F. Guffarth, O. Stier, A. Schliwa, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **64**, 241305 (2001).
35. J. Urayama, N. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4930 (2001).
36. P. Guyot-Sionnest, B. Wehrenberg, and D. Yu, *J. Chem. Phys.* **123**, 074709 (2005).
37. A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 193 (2001).
38. С. А. Фомичев, В. А. Бурдов, *ФТП* **57**, 566 (2023) [S. A. Fomichev, V. A. Burdov, *Semiconductors* **57**, 551 (2023)].
39. A. Thranhardt, C. Ell, G. Khitrova, and H. M. Gibbs, *Phys. Rev. B* **65**, 035327 (2002).