Замедление излучательных переходов и Оже-рекомбинации в кремниевых кристаллитах за счет галогеновой пассивации их поверхности

Дербенёва Н.В., Конаков А.А., Швецов А.Е., Бурдов В.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 630950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

DOI 10.34077/Semicond2019-259

На протяжении последних трех десятилетий предпринимались многочисленные попытки инкорпорировать кремниевые наноструктуры, в частности, нанокристаллы, в элементную базу фотоники и оптоэлектроники. Принципиальным препятствием на этом пути является непрямозонность объемного кремния, проявления которой сохраняются и в кремниевых нанокристаллах, что не позволяет получать высокие скорости излучательной рекомбинации. Вместе с тем, процесс «вторичной» генерации экситонов в кремниевых нанокристаллах, идущий не за счет поглощения фотонов, а за счет безызлучательной релаксации высоковозбужденных носителей, может протекать довольно эффективно – с высокими скоростями порядка $10^{11} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$ [1]. Этот процесс играет ключевую роль в фотовольтаике – он позволяет сделать число экситонов (т.е., фактически, носителей, участвующих в токе) больше числа поглощенных фотонов. Излучательная межзонная рекомбинация и Оже-рекомбинация являются конкурирующими, и обратными, процессами по отношению к экситонной генерации – оба эти процесса уменьшают число носителей, и потому нежелательны.

Как показывают проведенные теоретические исследования [2,3], снижение эффективности этих процессов может быть обеспечено за счет «поверхностной химии» – в частности, галогеновой пассивации поверхности нанокристаллов. На основе теории функционала плотности нами были выполнены расчеты электронной структуры и скоростей излучательных и Оже переходов, а также экситонной генерации в малых (диаметром от 1 до 2.5 нм) кремниевых нанокристаллах с полностью хлорированной или бромированной поверхностью. Было показано, что пассивация поверхности атомами галогенов ведет к выпрямлению зонной структуры в импульсном пространстве, однако сопровождается сильным пространственным разделением плотностей электронных и дырочных состояний, что порождает существенное снижение (на один – три порядка) скоростей межзонной излучательной и Оже-рекомбинации в нанокристаллах по сравнению со случаем водородной пассивации. В то же время оказывается, что галогенирование поверхности практически не влияет на скорости вторичной экситонной генерации, характерные значения которых остаются на прежнем уровне. Это позволяет говорить о существенном повышении внутренней квантовой эффективности процесса генерации экситонов, подтверждаемом расчетами. Как следствие, кремниевые нанокристаллы с галогенированной поверхностью оказываются привлекательными объектами для фотовольтаики.

Следует также заметить, что насыщение поверхностных оборванных связей хлором или, особенно, бромом существенно понижает величину одноэлектронной щели нанокристаллов кремния по сравнению со случаем водородного покрытия, как показывают расчеты. Соответственно, для первичного возбуждения электронно-дырочной пары в таких нанокристаллах необходимы фотоны с меньшими энергиями, т.е. пороговая энергия для возбуждения экситона, равная удвоенной величине энергетической щели, становится меньше вследствие галогенирования. Это также расширяет возможности использования кремниевых нанокристаллов, пассивированных галогенами, в фотовольтаике.

[1] M. Govoni, I. Marri, S. Ossicini, *Nat. Photonics* **6**, 672 (2012).

[2] Н.В. Дербенёва, А.А. Конаков, А.Е. Швецов, В.А. Бурдов, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 227 (2017).

[3] Н.В. Дербенёва, А.А. Конаков, В.А. Бурдов, *ЖЭТФ* **156**, вып.1 (2019).