

УДК 621.382.2

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.Г. АЛЕКСАНЯН, А.С. ЕРЕМЯН

Институт радиофизики и электроники НАН Армении

В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 17 мая 2000 г.)

Обсуждены особенности оптического поглощения и излучения в пористом кремнии. Показано, что учет конечности высоты потенциальной ямы в расчетах сдвига края поглощения квантовой проволоки (КП), вероятности перехода между состояниями в зоне проводимости и валентной зоны, а также излучательного времени жизни вносит существенные коррективы в зависимости этих параметров от размера КП в пористом кремнии.

1. Введение

Как известно [1], монокристаллический кремний является непрямозонным полупроводником – потолок валентной зоны соответствует значению $k = 0$, а минимум зоны проводимости наблюдается при значении волнового вектора $k = k_0 = 0,85(2\pi/a_0)$ при движении электрона в направлении [100]. Зона проводимости кремния сформирована из состояний, принадлежащих шести эллипсоидальным долинам с продольной m_l и поперечной m_t эффективной массами электрона, расположенным вдоль соответствующих направлений: $\pm \frac{2\pi}{a_0}(0,85;0;0)$;

$\pm \frac{2\pi}{a_0}(0;0,85;0)$; $\pm \frac{2\pi}{a_0}(0;0;0,85)$. Здесь a_0 – постоянная решетки ($a_0 = 5.43 \text{ \AA}$).

Такая зонная картина привела в свое время к хорошо известному выводу, что объемный кремний практически не излучает и не может быть использован в качестве материала для оптоэлектронных излучателей.

Вместе с тем общеизвестно широкое масштабное использование монокристаллического, поликристаллического и аморфного кремния в качестве фотоприемников ИК, УФ и видимого диапазонов длин волн и солнечных элементов и батарей. Сегодня это самостоятельная и быстро

развивающаяся отрасль электронной промышленности и энергетики. Кремний по-прежнему остается ведущим материалом полупроводниковой электроники и микроэлектроники.

Поэтому первые работы Канхэма и др. [2,3], в которых в образцах из пористого кремния (ПК) наблюдалось излучение в видимом диапазоне длин волн при комнатной температуре, вызвали огромный интерес. Явлениям фото- и электролюминесценции из ПК, исследованиям его самыми мощными современными методами спектроскопии, микроскопии и т. д. сегодня посвящено огромное количество работ. Некоторые результаты обобщены в монографиях и обзорах [4,5].

2. Обсуждение физической модели и постановка задачи

Уже в первых работах по ПК было отмечено, что в этом объекте исследований, где характерные размеры пор и "зерен" кремния порядка боровского радиуса электрона, исключительно важную роль приобретают квантово-размерные (КР) эффекты. Возможна существенная перестройка электронного спектра, образуются квантовые проволоки из кремния нанометровых размеров в диаметре (сечении), окруженные менее плотным слоем из SiO_2 .

Рассмотрим границу между SiO_2 и Si как довольно высокий барьер (≥ 3 эВ) со случайным значением x и, соответственно, электронного сродства для носителей заряда, локализованных в КП. Зерно монокристаллического кремния в КП может быть описано как двумерная потенциальная яма со средним размером d_0 и величиной барьера U , флуктуирующей около среднего значения U_0 . Решение задачи статистического разброса размера ямы d и барьера U с определенной степенью корреляции представляет самостоятельный интерес и в рамках настоящей статьи рассматриваться не будет.

При формировании КП ориентации [001], ось которой направлена вдоль z , минимумы зоны проводимости при $\pm \frac{2\pi}{a_0}(0;0;0,85)$ больше смещаются по энергии из-за малой поперечной массы m_c в плоскости квантования, перпендикулярной к оси КП. Для других четырех минимумов это смещение меньше, так как энергия квантования здесь будет определяться величинами продольной и поперечной масс. Реально минимум зоны проводимости будет образовываться из состояний $\pm \frac{2\pi}{a_0}(0;0,85;0)$ и $\pm \frac{2\pi}{a_0}(0,85;0;0)$ для объемного кремния. Поэтому, при $k_z=0$ минимальная прямая щель будет образована четырьмя состояниями квантования и потолком валентной зоны.

Анализ теоретических и экспериментальных исследований, проведенных ранее, свидетельствует, что целый ряд важнейших фактов не

нашел еще достаточно серьезных объяснений:

1) Сдвиг энергии края поглощения $\Delta\epsilon$ в зависимости от диаметра КП d довольно часто не следует ожидаемому из обычной теории квантово-размерного эффекта обратному квадратичному закону ($\Delta\epsilon \sim d^{-2}$). Эта зависимость при малых d имеет вид $d^{-\gamma}$, где $\gamma < 2$. Более того, при некоторых размерах сечения КП сдвиг энергии $\Delta\epsilon$ перестает зависеть от размера d [6-8].

2) Непонятны большие времена жизни люминесценции (от миллисекунд до микросекунд в зависимости от частоты излучения [9,10]).

3) Смещение максимума люминесценции в длинноволновую область относительно частоты возбуждения, а также появление двух максимумов люминесценции, каждый из которых обладает тонкой структурой [8,11].

3. Результаты и их обсуждение

Ниже приводится описание нашего подхода к решению проблемы, а также вкратце излагаются результаты наших расчетов. Зададимся пока конечной (постоянной) величиной потенциального барьера SiO_x U , окружающего двумерную КП из Si. Учтем, что при толщине КП d , превышающей или равной величине $d_{p,l}^* \equiv \pi\hbar / \sqrt{2m_{p,l}U}$, потенциальная яма содержит соответствующие обычной теории уровни энергии. В случае $d \ll d_{p,l}^*$ имеется только один уровень энергии связанного состояния, который находится у поверхности ямы и практически не зависит от ее толщины d . В случае же квантовой точки такое явление наблюдаться не должно. Интересен и случай для КП, когда $d_p^* < d < d_l^*$ и зависимость сдвига от толщины будет определяться дырочными состояниями в валентной зоне.

Конечно, правильный путь решения проблемы заключается в рассмотрении точной микроскопической структуры границы раздела Si - SiO_x без использования приближения эффективной массы. Более трудоемкие расчеты, проведенные другими методами (эмпирического псевдопотенциала, приближения локальной плотности, эмпирической ближней связи и т. д.) дают более близкие к эксперименту результаты [5]. Однако все же теория не объясняет некоторые важнейшие закономерности. Сегодня отсутствуют также знания о точной структуре границы раздела Si-SiO_x. Хотя эта граница является резкой, с другой стороны известно, что возможны значения U порядка 3 эВ, что допускает проникновение волновой функции в диэлектрик в случае КП из ПК. Поэтому, моделируя приграничную область таким образом, что атомная структура сглажена и имеется конечная величина потенциала U , нами сделана попытка решить проблему обобщенным методом эффек-

тивной массы Латтинджера и Кона [12].

Пусть для простоты КП имеет квадратное сечение со стороной d , а глубина симметричной потенциальной ямы конечна и равна U_0 . Тогда для сдвига края поглощения можно получить следующее выражение:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left[\frac{n_i^2}{m_i \left(1 + \frac{d_i^*}{d}\right)^2} + \frac{n_l^2}{m_l \left(1 + \frac{d_l^*}{d}\right)^2} + \frac{t_i^2 + t_l^2}{m_v \left(1 + \frac{d_v}{d}\right)^2} \right] \quad (1)$$

Здесь $d_i^* = 2\hbar / \sqrt{2m_i U_0}$; n_i и n_l — квантовые числа поперечного (i) и продольного (l) движения электрона в зоне проводимости, а t_i и t_l — квантовые числа поперечного и продольного движения дырок с массой m_v около максимума валентной зоны. Выше отмечалось, что m_l больше m_i . Действительно, расчеты, проведенные в [5], показывают, что поперечная масса равна $0,2m_e$, в то время как продольная масса m_l равна $1,09m_e$, что может существенно сказаться на величине первого члена в (1) при малых размерах нанокристаллитов.

Легко убедиться из (1), что зависимость энергии квантования движения от d ($\Delta\varepsilon \sim d^{-2}$) при учете конечности глубины потенциальной ямы нарушается. Появляются дополнительные множители $(1 + d_i^*/d)^{-2}$, которые уменьшают энергию сдвига из-за квантования. Лишь при $d \rightarrow \infty$ или $U_0 \rightarrow \infty$ эта зависимость принимает вид d^{-2} . Физически этот результат понятен: учет конечности глубины потенциальной ямы приводит к туннельному проникновению носителя заряда под барьер за область d , ограничивающую размеры ямы. Тем самым область локализации электрона увеличивается, что уменьшает энергию сдвига.

На рис.1 приведена зависимость ширины запрещенной зоны от d для различных значений величины потенциального барьера. Кривая $U = \infty$ соответствует бесконечному барьеру, при котором справедлив квадратичный закон квантово-размерного сдвига. Как видно, уже при $U = 3$ эВ в рассматриваемой области толщин отклонение от этого закона приводит к значительному уменьшению сдвига энергии по сравнению со случаем бесконечного барьера.

Рис.2 представляет зависимость энергии от толщины КП для различных переходов, соответствующих квантовым числам поперечного движения $n_i = t_i = 1$. Вычисления проведены для $U = 3$ эВ, а числами обозначены следующие переходы: 1. $\{n_i = t_i = 1\}$, 2. $\{n_i = 2, t_i = 1\}$, 3. $\{n_i = 3, t_i = 1\}$, 4. $\{n_i = 1, t_i = 2\}$, 5. $\{n_i = 1, t_i = 3\}$, 6. $\{n_i = 3, t_i = 2\}$, 7. $\{n_i = 2, t_i = 3\}$, 8. $\{n_i = 2, t_i = 2\}$.

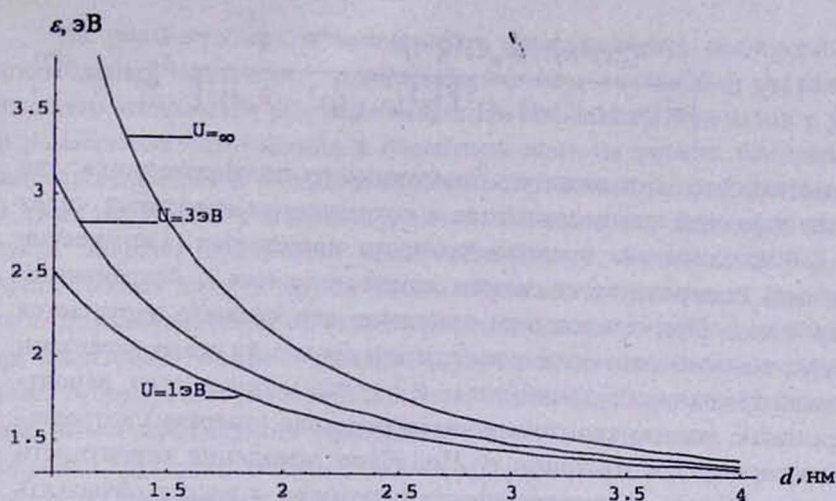


Рис.1. Зависимость запрещенной зоны от толщины КП ($\varepsilon \equiv \varepsilon_g + \Delta\varepsilon$).

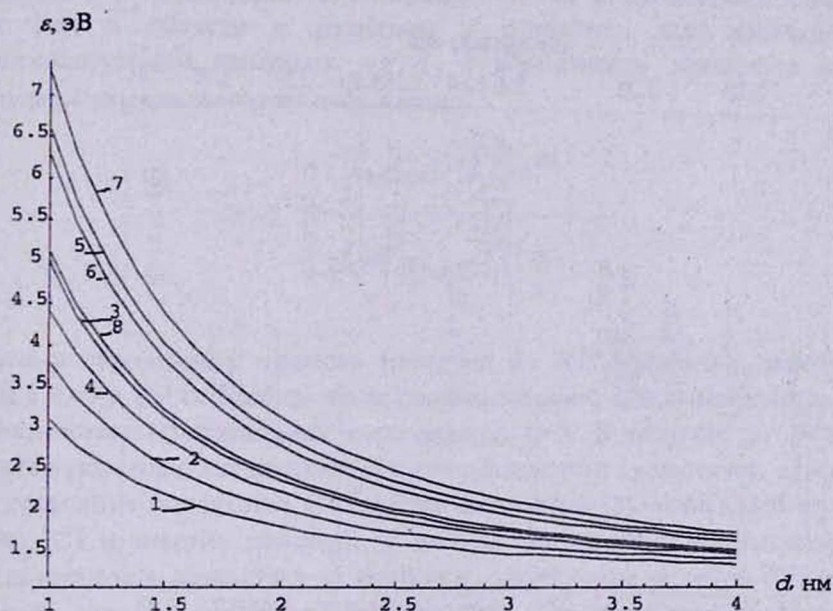


Рис.2. Зависимость энергии от толщины КП для различных переходов ($\varepsilon = \varepsilon_g + \Delta\varepsilon(n_i, l_i)$).

Вычисление нами волновых функций и матричного элемента дипольного перехода между состояниями размерного квантования зоны проводимости и валентной зоны дает следующий результат для вероятности перехода:

$$W \sim |M_{cv}|^2 \sim \frac{(2\pi)^4 n_i^2 t_i^2 (k_o d)^2 |(-1)^{n_i+t_i} e^{-ik_o d} - 1|^2}{[\pi^2 (n_i + t_i)^2 - (k_o d)^2]^2 [\pi^2 (n_i - t_i)^2 - (k_o d)^2]^2} \delta_{n_i t_i}. \quad (2)$$

Заметим, что в отличие от прямозонного полупроводника, где оптические переходы осуществляются с сохранением квантовых чисел $n_i = t_i$ и $n_l = t_l$, здесь это правило частично нарушается. Оптические переходы при поперечном движении осуществляются с сохранением квантовых чисел. При продольном движении это правило нарушается и становятся возможными оптические переходы между всевозможными состояниями продольного движения n_l и t_l (рис.2). Более того, вероятность перехода с ростом квантовых чисел перехода (энергии) возрастает при фиксированной толщине d . Подобное поведение вероятности перехода значительно обогащает спектр переходов и может объяснить экспериментально наблюдаемые структурные спектры.

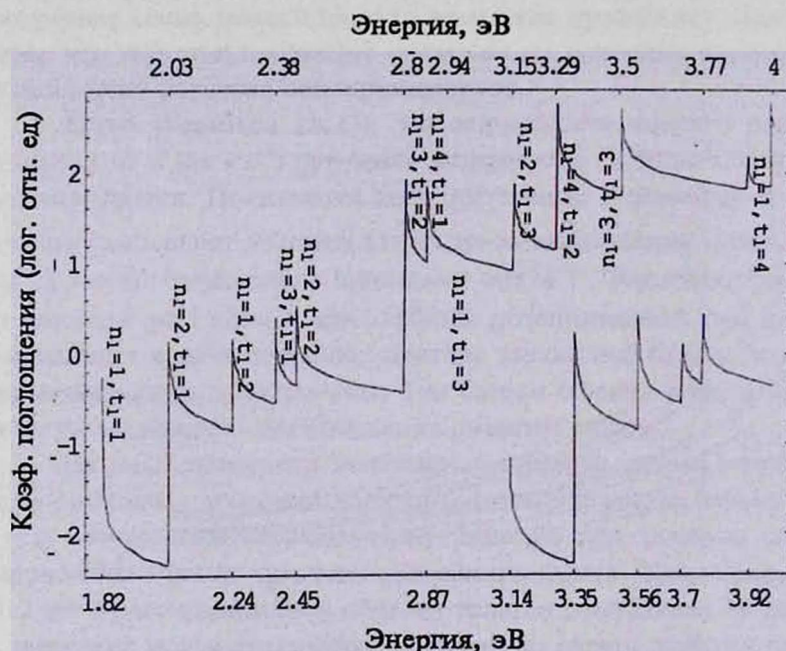


Рис.3. Всевозможные переходы с изменением квантовых чисел ($n_l \rightarrow t_l$) продольного движения в КП с толщиной $d=2$ нм и $U=3$ эВ, для двух групп сохраняющихся поперечных квантовых чисел $\{n_l = t_l = 1\}$ и $\{n_l = t_l = 2\}$. Внизу выделены переходы при $n_l = t_l = 2$, которые слабо заметны на верхней кривой.

На рис.3 приведена зависимость коэффициента поглощения (в относительных единицах, в логарифмическом масштабе) от частоты падающего излучения, для всевозможных квантовых переходов с уровней размерного квантования в валентной зоне на уровни квантования в зоне проводимости. Наличие особенностей на графике связано с тем, что здесь не учтено уширение уровней. Видно, что в рассматриваемой области энергий появляется множество пиков, расположенных достаточно близко друг от друга. Таким образом, в отличие от прямого зонного полупроводника, для которого реализуются переходы с сохранением квантовых чисел, в данном случае из-за частичного нарушения правил отбора становятся возможными переходы с изменением квантовых чисел продольного движения. Этим, в принципе, может быть объяснен структурированный вид коэффициента поглощения, наблюдаемого экспериментально [8].

Так называемые "прямые" переходы в непрямозонном полупроводнике между квантово-размерными состояниями можно понять и из следующих соображений. Локализация частиц с минимумом энергии при $k=k_0$ в области с размером d приводит, как известно, к неопределенности импульса $\sim \pi/d$, а вероятность электрона иметь импульс k определяется из выражения

$$|a(k)|^2 \cong \frac{4\pi \cos^2 \left[\frac{(k-k_0)d}{2} \right]}{\hbar^2 d^3 \left[(k-k_0)^2 - \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \right]^2} \quad (3)$$

Поэтому вероятность прямого перехода из КР состояния валентной зоны с $k_z=0$ в КР состояние зоны проводимости с $k_z=0$ определяется уже вероятностью (3) появления состояния с $k_z=0$. В отличие от "чисто" прямого перехода, где состояние с $k=0$ достоверно существует, здесь такое состояние появляется с некой вероятностью (3), зависящей от толщины КП и энергии перехода. С ростом последней и уменьшением d эта вероятность возрастает и, наоборот, увеличение размера КП резко снижает вероятность "прямого" перехода. Отметим, что возрастание энергии перехода можно рассматривать как переход в возбужденное состояние при фиксированном d .

Возвращаясь к выражению (2), отметим, что время спонтанного распада уровня $\frac{1}{\tau} \cong W_{n_i, n_f}^{n_i, n_f}$ существенно зависит от размера КП d и расположения минимума зоны проводимости k_0 в объемном полупроводнике. Рис.4 иллюстрирует зависимость вероятности оптического междузонного перехода (при фиксированных квантовых числах поперечного и продольного движения) от толщины КП. Для сравнения

на рисунке приведены два графика: нижняя кривая соответствует энергии края поглощения, а верхняя – переходам в возбужденные состояния зоны проводимости (для различных квантовых чисел продольного движения). С увеличением размера d при данных квантовых числах (n_i, t_i, n_b, t_b) время жизни увеличивается (рис.4), а при фиксированном диаметре d оно уменьшается в зависимости от энергии перехода (большие квантовые числа). Таким образом, изменяя квантовые числа перехода и толщину провода, можно изменить время жизни τ на 4+5 порядков (от мс до мкс и от мкс до нс при малых $d \sim 1$ нм). Такие изменения излучательного времени жизни наблюдались экспериментально (см., например, [8]).

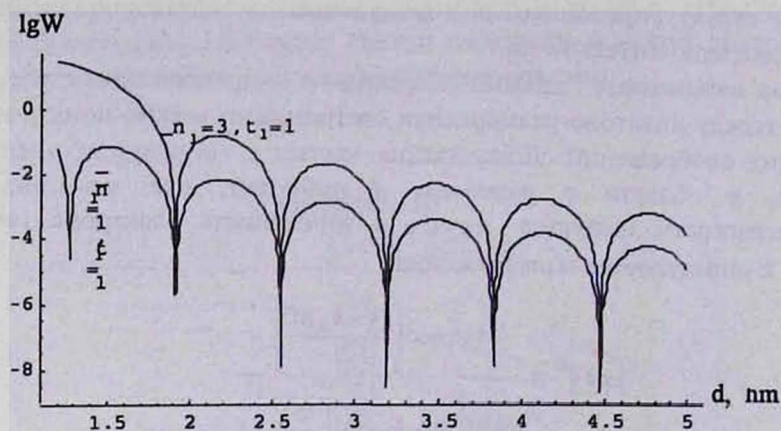


Рис.4. Зависимость вероятности различных переходов от толщины КП ($U=3$ эВ).

Если вернуться к вопросу о роли флуктуации глубины потенциальной ямы, то нужно отметить, что при данном диаметре КП d вклад в сдвиг края поглощения дадут все ямы, для которых $U > \pi^2 \hbar^2 / 2m_{l,p} d^2$. Для КП с $U < \pi^2 \hbar^2 / 2m d^2$ имеется единственно связанный уровень, находящийся у поверхности ямы. Тогда для $d < \pi \hbar / \sqrt{2mU}$ сдвиг края поглощения практически не будет зависеть от d и будет определяться следующим выражением:

$$\Delta \varepsilon \sim U \left(1 - \frac{md^2}{2\hbar^2} U \right).$$

В случае сильного легирования исходного кремния (например, p-Si) край поглощения из-за эффекта Бурштейна-Мосса будет сдвинут в коротковолновую сторону и поглощение будет осуществляться на

частоте $\hbar\omega_n = \varepsilon_{g_s} + \Delta\varepsilon_g \begin{pmatrix} n_i^c = n_i^v = 1 \\ n_i^c = 1, n_i^v = 2 \end{pmatrix}$, а частота излучения будет определяться из выражения $\hbar\omega_{изл} = \varepsilon_{g_s} + \Delta\varepsilon_g \begin{pmatrix} n_i^c = n_i^v = 1 \\ n_i^c = 1, n_i^v = 1 \end{pmatrix}$, причем $\omega_n > \omega_{изл}$.

4. Заключение

Таким образом, показано, что учет конечности потенциальной ямы вносит существенные поправки при вычислении важнейших параметров, характеризующих люминесценцию в пористом кремнии. В рамках единой модели удается объяснить:

- 1) наблюдаемое на эксперименте отклонение закона смещения края поглощения от обратного квадратичного закона, следующего из обычной теории квантово-размерного эффекта в рамках метода эффективной массы,
- 2) уменьшение времени жизни люминесценции (от мс до нс) в зависимости от толщины проволоки и квантовых чисел перехода,
- 3) смещение максимума люминесценции в длинноволновую область относительно как края поглощения, так и частоты возбуждения,
- 4) появление двух структурированных максимумов люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. T.Ando, A.Fowler, and F.Stern. Rev. Mod. Phys. 54(2) (1982).
2. L.T.Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
3. A.G. Cullis and L.T. Canham. Nature (London) 353, 335 (1991).
4. A.G.Cullis, L.T.Canham, and P.D.Calcott. Journ. Appl. Phys., 82, 909 (1997).
5. C.Delerue, G.Allen, M. Lannoo, Semiconductors and Semimetals, vol. 49, Acad. Press, N.Y., 1998, pp. 253-301.
6. C.Delerue, G.Allen, and M.Lannoo. Phys. Rev.B, 48, 11024 (1993).
7. Y.Kanemitsu. Phys. Rev.B, 48, 16849 (1994).
8. J.P.Wilcoxon, G.A.Samara, and P.N.Provencio. Phys. Rev.B, 60, 2704 (1999).
9. A.B.Bsiesy et al. Surf. Sci., 254, 195 (1991).
10. Y.H. Xie et al. Journ. App. Phys., 71, 2403 (1992).
11. K.A.Littau et al. Journ. Phys. Chem., 97, 1224 (1992).
12. J.M.Luttinger. Phys. Rev., 102, 1050 (1956).

FEATURES OF OPTICAL ABSORPTION AND PHOTOLUMINESCENCE OF POROUS SILICON

A.G. ALEXANIAN, A.S. YEREMYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

The features of the optical absorption and emission in porous silicon are discussed. It is shown that in calculations of the shift of absorption edge of quantum wire (QW), the transition probability between states in conduction and valence bands, as well as the radiation lifetime, taking into account the finite depth of the potential well, leads to significant correctons in dependences of these parameters on the size of QW in porous silicon.