

Проявление квантово-размерных осцилляций времени излучательной экситонной рекомбинации в фотолюминесценции кремниевых наноструктур

© А.В. Саченко, Ю.В. Крюченко, И.О. Соколовский, О.М. Сресели*[†]

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 января 2004 г. Принята к печати 29 января 2004 г.)

В рамках метода огибающей рассчитаны спектры стационарной и нестационарной фотолюминесценции кремниевых наноструктур. Особенностью расчета является учет: 1) дополнительного квантово-размерного эффекта, проявляющегося в немономонном (осциллирующем) характере изменения времени излучательных псевдопрямых (бесфононных) экситонных переходов с уменьшением размера нанокристаллов из-за осцилляций интеграла перекрытия электронных волновых функций X -долин зоны проводимости и дырочных волновых функций Γ -долины валентной зоны кремния соответственно, а также 2) мезоскопического эффекта, заключающегося в сильном уширении энергетического спектра нанокристаллов малых размеров из-за существенного усиления роли флуктуаций структуры гетерограниц и расположения атомов нанокристаллов. Продемонстрированы возможности предложенного подхода для объяснения экспериментально наблюдаемых спектров фотолюминесценции низкоразмерного кремния.

1. Введение

На сегодня достаточно широко распространенным является представление о природе фотолюминесценции (ФЛ) структур низкоразмерного кремния как обусловленной механизмом излучательной рекомбинации экситонов в нанокристаллитах (НК). В то же время существующие теоретические модели не в состоянии описать многие важные особенности спектров ФЛ в кремниевых НК, в частности наличие нескольких основных полос ФЛ, различную ширину этих полос в коротковолновой и длинноволновой области спектра, временную эволюцию спектров ФЛ и др.

В настоящей работе в рамках метода огибающей предпринята новая попытка описания характеристик ФЛ в кремниевых наноструктурах на базе указанного экситонного механизма рекомбинации в квантово-размерных НК, но с учетом дополнительного эффекта, обусловленного непрямоугольностью энергетической структуры исходного кремниевого материала, который приводит к возникновению осцилляций на зависимости излучательного времени жизни экситонов от размера НК. Показано, что в НК определенных размеров это время может принимать весьма малые значения (от нескольких десятков до нескольких сотен пс). Поэтому даже при наличии в наноструктуре широкого спектра различных по размерам НК основной вклад в ФЛ будут вносить только НК таких размеров, для которых времена излучательной рекомбинации оказываются минимальными. Поскольку вследствие квантово-размерного эффекта определенному размеру НК отвечает определенная средняя энергия излучательных переходов, в спектре ФЛ из всего набора возможных полос, согласно нашему

подходу, наиболее интенсивно должны проявиться лишь несколько, соответствующих достаточно узким диапазонам размеров НК. Следует отметить, что указанный механизм, вообще говоря, должен реализовываться во всех низкоразмерных кремниевых структурах, от квантовых ям до квантовых точек. Отличия в его проявлении заключаются в том, что с понижением размерности происходит: 1) сдвиг полос ФЛ в коротковолновую сторону; 2) увеличение силы осциллятора псевдопрямых (бесфононных) экситонных переходов вследствие усиления степени локализации электрона и дырки в пространстве и 3) уменьшение фононного размытия особенностей в спектрах ФЛ вследствие квантования фононного спектра и относительного уменьшения доли излучательных экситонных переходов с участием фононов.

Экспериментальные спектральные зависимости стационарной ФЛ кремниевых НК наиболее часто выглядят как одна широкая полоса, значительно реже наблюдаются две полосы, и только в отдельных редких случаях число полос достигает трех. Поэтому для лучшего согласования с экспериментальными спектрами в настоящей работе дополнительно учтена возможность мезоскопического уширения спектральных полос ФЛ в НК малых размеров вследствие возрастания роли флуктуаций в расположении атомов в НК и на гетерограницах и соответствующего размытия энергии оптических переходов в ансамбле НК.

Цель настоящей работы — анализ влияния на вид стационарных спектров ФЛ и на кинетику ФЛ осциллирующего с размером НК излучательного времени жизни экситонов и мезоскопического уширения энергетического спектра кремниевых НК малых размеров D (в основном в области $D < 3$ нм).

[†] E-mail: Olga.Sreseli@mail.ioffe.ru

2. Теория

В работе [1] было показано, что вероятность излучательного экситонного бесфононного перехода в кремниевых НК осциллирует с изменением характерного размера D . Это является следствием соответствующих изменений в интеграле перекрытия волновых функций электрона X -долины зоны проводимости и дырки Γ -долины валентной зоны, т.е. следствием непрямозонного характера исходного кремниевого материала (в случае прямозонного полупроводника осцилляции отсутствуют). Период осцилляций в модели бесконечно высокого барьера составляет приблизительно 0.64 нм. В работе [2] были рассчитаны зависимости времени излучательного бесфононного экситонного перехода τ_{rx} в кремниевых квантовых нитях от их диаметра D для случая, когда эти нити находятся в матрице SiO_x (см. вставку на рис. 1). Было показано, что с увеличением степени окисления x осциллирующая зависимость $\tau_{rx}(D)$ сдвигается в сторону больших размеров нитей. Значения τ_{rx} в минимумах этой зависимости очень быстро уменьшаются с уменьшением диаметра НК. Это происходит из-за увеличения степени локализации носителей в НК, что эквивалентно увеличению степени размытия волновых функций электрона X -долины и дырки Γ -долины в обратном пространстве и, таким образом, увеличению интеграла их перекрытия (а соответственно и вероятности прямой излучательной бесфононной электронно-дырочной рекомбинации). Иными словами, это происходит из-за увеличения вероятности передачи электроном X -долины избыточного импульса непосредственно наноструктуре в целом (или его приобретения дыркой Γ -долины от наноструктуры) без участия фононов, которые, как известно, обеспечивают закон сохранения импульса при излучательном процессе в непрямозонных объемных материалах (в том числе и в кремнии) и поэтому уже в нулевом порядке участвуют в формировании излу-

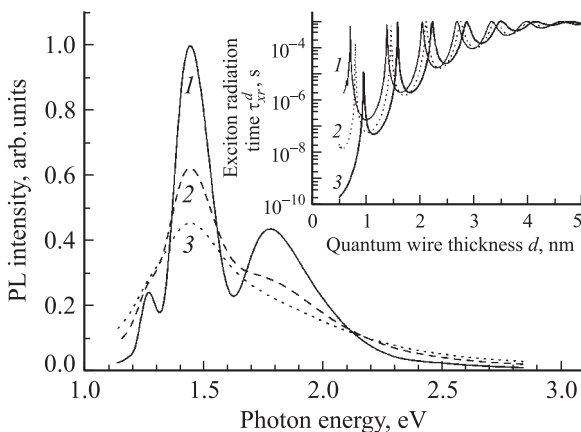


Рис. 1. Рассчитанные спектры стационарной ФЛ наноструктур, состоящих из кремниевых квантовых нитей со средним поперечным размером 2.1 нм. Параметры расчета: дисперсия толщин нитей $\sigma = 0.4$ нм; параметр уширения Γ_0 , эВ: 1 — 0.02, 2 — 0.07, 3 — 0.12. Кривые на вставке соответствуют различным значениям параметра состава x барьерного слоя SiO_x : 1 — $x = 1.5$, 2 — 1.75, 3 — 2.

чительного канала. Указанный механизм действует тем эффективнее, чем тоньше является квантовая нить.

Аналогичные результаты для матричного элемента излучательного электронно-дырочного перехода и времени излучательной рекомбинации в пористом кремнии были получены в [3].

Вообще говоря, кроме указанного эффекта, являющегося следствием размерного квантования в поперечном по отношению к квантовой нити направлении и увеличения вклада в псевдопрямые переходы состояний соответствующе ориентированных X -долин, увеличивается также вклад в прямой излучательный процесс зонных состояний продольного направления (вдоль нити). Это происходит из-за перестройки энергетической зонной структуры в этом направлении при уменьшении толщины нити D . Так, например, согласно результатам работы [4], дно одномерной зоны проводимости в квантовых нитях при малых D должно смещаться в Γ -точку. На вклад обоих этих эффектов в увеличение вероятности прямых излучательных переходов обращалось также внимание в обзоре [5]. Из-за того что указанная перестройка зонной структуры дает монотонно возрастающий вклад в увеличение вероятности прямых излучательных переходов с уменьшением D , осцилляции полного времени излучательной рекомбинации $\tau_{rx}(D)$ с учетом данного эффекта будут сглаживаться, причем наиболее сильно — в области наименьших D .

В нашем теоретическом анализе мы ограничимся рассмотрением достаточно малых толщин нитей, когда энергия связи экситона становится большой (≥ 0.3 эВ), и можно пренебречь наличием свободных электронно-дырочных пар при комнатных температурах в соответствии с результатами работы [6]. Уравнение генерационно-рекомбинационного баланса для отдельной нити диаметра D будет иметь следующий вид:

$$\frac{dn_x(D)}{dt} + \frac{n_x(D)}{\tau_x(D)} = cD^2I \left[1 - \exp(-\alpha(D)L) \right], \quad (1)$$

где $n_x(D)$ — полное количество экситонов в квантовой нити (проинтегрированная по длине нити L концентрация экситонов) в нижней экситонной подзоне, I — интенсивность освещения, $\alpha(D)$ — коэффициент поглощения, $c \approx 1$ — формфактор ($c = 1$ для квантовых нитей квадратного сечения и $c = \pi/4$ для нитей круглого сечения), $\tau_x(D)$ — полное время жизни экситонов в нити,

$$1/\tau_x(D) = 1/\tau_{rx}^d(D) + 1/\tau_{rx}^i(D) + 1/\tau_{nx}(D),$$

где $\tau_{nx}(D)$ — безызлучательное время жизни экситонов, а $\tau_{rx}^d(D)$ и $\tau_{rx}^i(D)$ — характеристические времена излучательных псевдопрямых (без участия фононов) и непрямых (с участием фононов) экситонных переходов в квантовой нити соответственно.

В стационарном случае решением уравнения (1) является следующая функция:

$$n_x(D) = cD^2I \left[1 - \exp(-\alpha(D)L) \right] \tau_x(D), \quad (2)$$

тогда как интенсивность экситонной линии люминесценции при соответствующей энергии $E(D)$ экситонного

перехода (зависимости $E(D)$) рассчитаны, в частности, в работе [1]) равна

$$\tilde{J}_{PL}(E) = cD^2 I \left[1 - \exp(-\alpha(D)L) \right] \tau_x(D) / \tau_{rx}(D), \quad (3)$$

где $\tau_{rx}(D)$ — полное характеристическое время излучательного экситонного перехода, определяемое по правилу суммирования обратных величин:

$$1/\tau_{rx}(D) = 1/\tau_{rx}^i(D) + 1/\tau_{rx}^d(D).$$

Для многомодового ансамбля НК, описываемого суммой гауссовых распределений квантовых нитей по размерам в окрестностях нескольких основных размеров \bar{D}_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$), спектральная плотность экситонной ФЛ в случае лоренцевой формы отдельных линий ФЛ будет равна

$$I_{PL}(E) = \int \sum_{i=1}^n a_i \tilde{J}_{PL}(\xi) f_G(D(\xi), \bar{D}_i, \sigma_i) \times \frac{\partial D}{\partial \xi} \frac{\Gamma(\xi)}{(E - \xi)^2 + \Gamma(\xi)^2/4} d\xi, \quad (4)$$

где $f_G(D, \bar{D}_i, \sigma_i) = (1/\sqrt{2\pi} \sigma_i) \exp[-(D - \bar{D}_i)^2/2\sigma_i^2]$, a_i — весовой коэффициент соответствующего гауссиана, $\Gamma(\xi)$ — зависящий от энергии перехода (т.е. от квантового размера D) параметр уширения, толщина D в подынтегральном выражении рассматривается как функция энергии экситонного перехода, т.е. как функция, обратная зависимости $E(D)$.

Кинетика релаксации интенсивности отдельной линии ФЛ с энергией $E(D)$ после короткого (по сравнению с характеристическим временем $\tau_x(D)$) импульса возбуждения длительностью t_i определяется выражением

$$\tilde{J}_{PL}(E, t) = cD^2 I \left[1 - \exp(-\alpha(D)L) \right] [t_i/\tau_{rx}(D)] \times \exp(-t/\tau_x(D)). \quad (5)$$

В случае, когда распределение размеров квантовых нитей задается функцией $f_G(D, \bar{D}, \sigma)$, кинетика затухания интегральной интенсивности ФЛ описывается формулой

$$I_{int}^{PL}(t) = c \int_{D_{min}}^{D_{max}} \left(\xi^2 I [1 - \exp(-\alpha(\xi)L)] \times \exp(-t/\tau_x(\xi)) t_i/\tau_{rx}(\xi) \right) f_G(\xi, \bar{D}, \sigma) \partial \xi. \quad (6)$$

Спектральная плотность экситонной ФЛ, фиксируемой со временем задержки t_d после короткого импульса возбуждения ансамбля квантовых нитей, по аналогии с выражением (4) может быть записана следующим образом:

$$I_{PL}(E, t_d) = \int \sum_{i=1}^n a_i \tilde{J}_{PL}(\xi, t_d) f_G(D(\xi), \bar{D}_i, \sigma_i) \frac{\partial D}{\partial \xi} \times \frac{\Gamma(\xi) d\xi}{(E - \xi)^2 + \Gamma(\xi)^2/4}, \quad (7)$$

где величина $\tilde{J}_{PL}(\xi, t)$ определяется выражением (5).

3. Анализ полученных результатов и сравнение с экспериментом

Рассмотрим влияние осциллирующих зависимостей $\tau_{rx}(D)$ на спектры ФЛ. При построении стационарных спектров ФЛ нами была использована зависимость $\tau_{rx}(D)$, рассчитанная в работе [2] для случая квантовых нитей Si-SiO₂, а также зависимость энергии экситонного перехода от толщины квантовой нити, полученная в работе [1]. Рассматривался случай сильного поглощения, когда $\alpha(D)L \gg 1$.

В случае, когда распределение квантовых нитей по размерам задается одной единственной функцией Гаусса $f_G(D, \bar{D}, \sigma)$, из выражения (4) следует, что при малой ширине распределения (например, $\sigma = 0.1$ нм) спектр стационарной ФЛ будет представлять собой узкую полосу излучения. Если распределение нитей по размерам является многомодовым и описывается, например, некоторым набором таких же узких гауссовых функций, то при малых полуширинах Γ -линий экситонного излучения отдельных нитей каждому из входящих в набор распределений Гаусса будет отвечать своя полоса в спектре ФЛ. Без учета $\tau_{rx}^d(D)$ -осцилляций именно этот механизм обычно рассматривается в качестве ответственного за формирование многомодового спектра ФЛ. В таком подходе при увеличении дисперсии размеров нитей полосы уширяются и могут перекрываться, формируя одну широкую полосу ФЛ с несколькими максимумами. Главной же особенностью нашего подхода, учитывающего эффект $\tau_{rx}^d(D)$ -осцилляций, является то, что даже при одномодовом характере распределения нитей по размерам (например, гауссовом распределении со средним размером $\bar{D} = 2$ нм) в спектре ФЛ может формироваться несколько (до трех) полос ФЛ.

Как показали наши расчеты для нитей квадратного и круглого сечения, варьируя \bar{D} в диапазоне от 1 до 3.5 нм, можно получить пять основных полос ФЛ с энергиями, лежащими в диапазонах 1.15–1.17, 1.22–1.26, 1.38–1.45, 1.74–1.88 и 2.30–2.55 эВ.

Следует отметить, что аналогичная ситуация должна наблюдаться и в случае ФЛ кремниевых квантовых точек, т.е. как и для квантовых нитей, главной причиной возникновения нескольких полос в спектре ФЛ может являться наличие минимумов на осциллирующей зависимости $\tau_{rx}(D)$, обусловленных непрямоzonностью исходного кремниевого материала. Отличием спектров ФЛ кремниевых квантовых точек является их сдвиг в более коротковолновую область спектра по сравнению со спектрами квантовых нитей. Оценки, сделанные нами с использованием приведенных в работах [7,8] зависимостей энергии электронно-дырочного перехода и энергии связи экситона в кремниевых квантовых точках от их диаметра, показали, что в случае кремниевых квантовых точек в матрице SiO₂ в спектре ФЛ могут реализоваться шесть полос с энергиями, лежащими в окрестности 1.26, 1.34, 1.59, 2.06, 2.52 и 2.98 эВ.

Сравним рассчитанные выше энергии основных полос ФЛ кремниевых НК с экспериментальными значениями. В работах [9–11] наблюдались полосы ФЛ пленок

пористого кремния с энергиями 1.3–1.4, 1.7–1.9, 2.1, 2.3, 2.9 эВ, а в работах [12,13] было показано, что в спектре ФЛ пленок нанокристаллического кремния (с нанокристаллами в виде квантовых точек) реализуются практически все отмеченные выше полосы. Таким образом, наблюдаемые энергии переходов попадают в диапазон рассчитанных выше энергий основных полос кремниевых НК, возникающих благодаря немонотонной зависимости $\tau_{rx}(D)$. Ряд рассчитанных выше полос, в частности полосы с энергией 1.3–1.4, 1.92, 2.3 и 2.84 эВ, наблюдался в спектрах электроотражения кремниевых НК [14,15], а некоторые (например, полосы с энергией 2.1 и 2.4 эВ) — в спектрах поглощения [16].

Следует отметить, что для корректного сравнения спектров ФЛ со спектрами поглощения (или электроотражения) кремниевых НК необходимо учитывать особенности, связанные с их возбуждением. Как правило, ФЛ возбуждается азотным лазером, благодаря чему практически во всех квантовых нитях (за исключением разве что тех, толщины которых меньше одного нанометра) вначале происходит возбуждение свободных электронно-дырочных пар, а затем их связывание в экситоны. Коэффициент поглощения лазерного излучения при этом достаточно большой ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$), что и дает возможность ограничиться при анализе ФЛ случаем сильного поглощения. Если же возбуждать те же самые НК квантами, энергия которых попадает в экситонную полосу поглощения, то величина коэффициента поглощения света будет существенно зависеть как от диаметра нити, так и точности попадания в максимум полосы поглощения нити соответствующего размера. Для квантовых точек имеются свои особенности, в частности, связанные с тем, что в этом случае принципиально не может быть реализован случай сильного поглощения.

Отметим, что оценки для энергий переходов в кремниевых квантовых точках без учета экситонного эффекта дают значения, сильно сдвинутые в коротковолновую область по сравнению с наблюдаемыми в эксперименте. Так, в частности, согласно расчетам, максимальная энергия перехода между чисто электронным и чисто дырочным состоянием в квантовых точках исследуемых в эксперименте наноструктур должна быть около 3.8–4 эВ, а минимальная — около 1.5 эВ, в то время как экспериментальные значения лежат в диапазоне 2.8–3.0 и 1.2–1.4 эВ соответственно.

На рис. 1 изображены спектральные зависимости стационарной ФЛ кремниевых квантовых нитей, рассчитанные по формуле (4) для случая, когда распределение размеров НК описывается функцией Гаусса с центром при $\bar{D} = 2.1 \text{ нм}$ и достаточно большой дисперсией ($\sigma = 0.4 \text{ нм}$). При расчете спектров на рис. 1–4 мезоскопический эффект, связанный с флуктуациями структуры гетерограниц, приближенно учитывался путем использования зависящего от размера НК (т.е. от энергии перехода $E(D)$ из-за квантово-размерного эффекта) параметра уширения экситонных полос $\Gamma(E) = \Gamma_0(D_0/D)^3$, $D_0 = 3 \text{ нм}$. При этом

также считалось, что $\tau_{nx} = \tau_{n0}(D/3)^2$, $\tau_{n0} = 3 \text{ мкс}$. Как видно из рис. 1, при малых значениях Γ_0 спектральная зависимость ФЛ содержит три из пяти указанных выше полос, возникающих вследствие осцилляций в зависимости $\tau_{rx}(D)$. С увеличением Γ_0 на рассчитанных спектральных зависимостях ФЛ сначала исчезают провалы и остаются только точки перегиба, а при достаточно большой величине Γ_0 спектр ФЛ становится бесструктурным.

На рис. 2, а приведены рассчитанные спектры стационарной ФЛ для случая, когда распределение квантовых нитей по размерам описывается двумя гауссианами с центрами при $\bar{D} = 1.0$ и $\bar{D} = 2.4 \text{ нм}$. Как видно из данного рисунка, благодаря учету мезоскопического уширения высокоэнергетическая полоса ФЛ оказывается значительно шире низкоэнергетической. На рис. 2, б приведены полученные в работе [11] экспериментальные спектральные зависимости стационарной ФЛ для квантовых точек в матрице SiO_x , из которых видно, что высокоэнергетическая полоса действительно является существенно более размытой, чем низкоэнергетическая. Для наблюдения двух полос в спектрах стационарной ФЛ необходимо, чтобы количество НК малых разме-

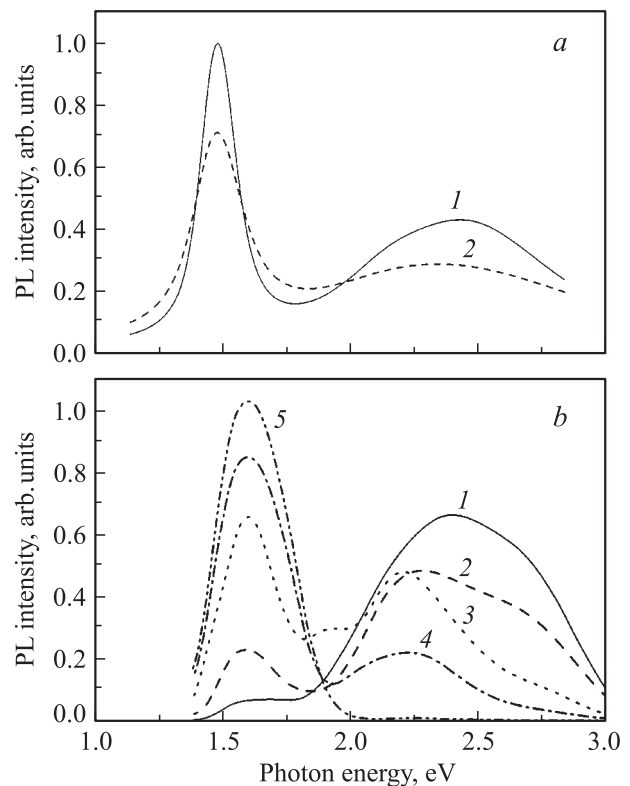


Рис. 2. Рассчитанные (а) и экспериментальные (б) спектры стационарной ФЛ кремниевых наноструктур. Кривые на рис. 2, а получены по формуле (4) для случая распределения нитей по размерам, описываемого двумя гауссианами ($a_1 = 2.5$, $\bar{D}_1 = 1.2 \text{ нм}$; $a_2 = 1.0$, $\bar{D}_2 = 2.1 \text{ нм}$) с одной и той же величиной дисперсии $\sigma = 0.1 \text{ нм}$. Параметр уширения Γ_0 , эВ: 1 — 0.04, 2 — 0.07. На рис. 2, б различные кривые соответствуют различным распределениям НК по размерам; по мере увеличения номера кривой средний размер НК возрастает.

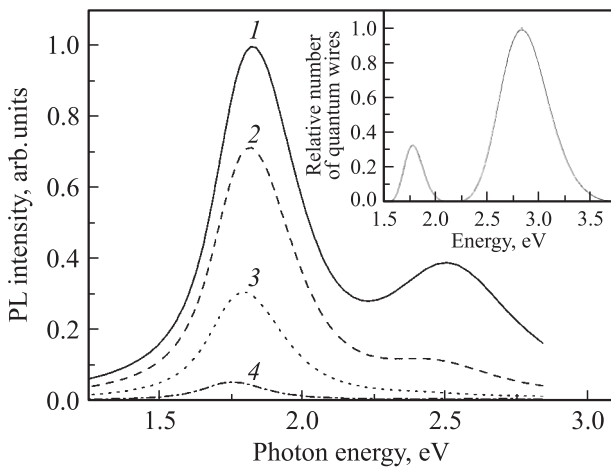


Рис. 3. Рассчитанные спектры ФЛ кремниевых наноструктур, состоящих из кремниевых квантовых нитей, при различных временах задержки t_d . Кривые получены по формуле (7) для случая распределения нитей по размерам, описываемого двумя гауссианами ($a_1 = 3.0$, $\bar{D}_1 = 1.0$ нм; $a_2 = 1.0$, $\bar{D}_2 = 1.7$ нм) с одной и той же величиной дисперсии $\sigma = 0.1$ нм. Параметры расчета: $\Gamma_0 = 0.07$ эВ; времена задержки t_d , нс: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 500, 4 — 1300. На вставке изображено соответствующее использованному размерному распределению нитей их распределение по энергиям экситонных излучательных переходов.

ров было достаточно велико. Несколько иная ситуация реализуется в спектрах ФЛ, фиксируемых с временной задержкой. В этом случае при малых временах задержки t_d вклад НК меньших размеров в спектр ФЛ даже при относительно малом количестве таких НК может оказаться определяющим из-за малости времен излучательной рекомбинации таких НК по сравнению с аналогичными временами НК больших размеров. По мере увеличения t_d соотношение вкладов в ФЛ от различных НК изменяется в пользу НК больших размеров и в случае, когда количество НК малых размеров относительно невелико (по сравнению с количеством НК больших размеров), в спектрах остается только длинноволновая полоса. Это иллюстрирует рис. 3, на котором изображены рассчитанные по формуле (7) спектры ФЛ с временной задержкой для кремниевых квантовых нитей в случае, когда распределение нитей по их толщинам D описывается двумя гауссианами (соответствующее распределение нитей по энергии излучательных экситонных переходов $E(D)$ изображено на вставке к рис. 3). Как видно из рисунка, с увеличением t_d полосы ФЛ действительно сдвигаются в длинноволновую сторону, а при достаточно больших t_d остается только одна длинноволновая полоса. Подобный вид спектров ФЛ, полученных с временным разрешением, достаточно типичен как для пленок пористого кремния, так и для структур с кремниевыми квантовыми точками.

На рис. 4 приведены рассчитанные по формуле (6) кинетические зависимости интегральной интенсивности ФЛ для кремниевых квантовых нитей в случае, когда

распределение нитей по их толщинам является таким же, как и на рис. 3. Как видно из рис. 4, кинетика ФЛ в этом случае хорошо аппроксимируется „растянутыми“ экспонентами, что согласуется с экспериментальными результатами. Чем больше σ , тем быстрее происходит релаксация ФЛ на начальном этапе и тем сильнее она замедляется на конечном этапе. Чем меньше размер НК, тем при меньших величинах σ релаксация ФЛ становится неэкспоненциальной. В то же время при определенных условиях релаксация ФЛ может быть близка к экспоненциальной, в частности при достаточно больших размерах НК и не очень больших величинах σ (вставка на рис. 4).

Остановимся далее на анализе зависимости положения полос ФЛ кремниевых наноструктур от размера НК с учетом осцилляций $\tau_{rx}(D)$ и фактора уширения экситонных полос $\Gamma(D)$. Как видно из рис. 5, при больших средних размерах НК спектральные полосы ФЛ, соответствующие минимумам в зависимости $\tau_{rx}(D)$, расположены довольно густо по шкале энергии и при малой величине дисперсии НК по размерам σ одновременно достаточно хорошо разделены. Поэтому уменьшение среднего размера НК приводит к обычному смещению центра полосы излучения в спектре ФЛ в сторону больших энергий (кривые 1 и 2). При меньших средних размерах отдельные полосы уширяются и перекрываются (кривые 3 и 4). И наконец, при самых малых размерах НК полосы еще более уширяются (как из-за мезоскопического эффекта, учитываемого параметром Γ , так и из-за относительного увеличения роли дисперсии размеров НК), а энергетическое положение максимума ФЛ стабилизируется, т.е. перестает зависеть от размера (кривые 5–7). В некоторых случаях в прин-

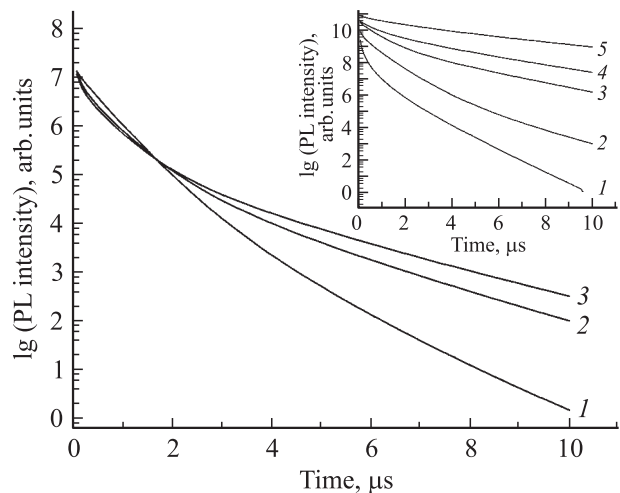


Рис. 4. Кинетика релаксации интегральной интенсивности ФЛ ансамбля квантовых нитей, описываемого двумя распределениями Гаусса. Параметры расчета: $\bar{D}_1 = 1$ нм, $\bar{D}_2 = 1.7$ нм; $a_1 = 1$, $a_2 = 1$; σ , нм: 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 0.5. На вставке — кинетика релаксации интегральной интенсивности ФЛ ансамбля квантовых нитей, описываемого одним распределением Гаусса. Параметры расчета σ и \bar{D} , нм: 1 — 0.1 и 1, 2 — 0.2 и 1.4, 3 — 0.3 и 1.8, 4 — 0.4 и 2.2, 5 — 0.5 и 3.

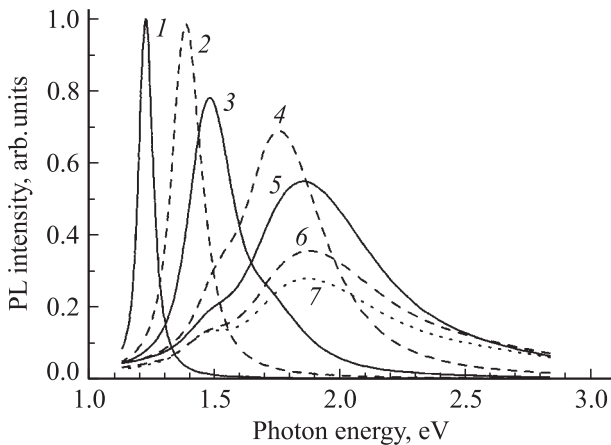


Рис. 5. Рассчитанные спектры стационарной ФЛ наноструктуры, состоящей из кремниевых квантовых нитей, в случае одномодового гауссова распределения нитей по их толщине. Параметры расчета: $\Gamma_0 = 0.02$ эВ; σ и D , нм: 1 — 0.1 и 3.0, 2 — 0.1 и 2.5, 3 — 0.15 и 2.1, 4 — 0.2 и 1.8, 5 — 0.3 и 1.5, 6 — 0.4 и 1.3, 7 — 0.5 и 1.2.

ципе возможно даже уменьшение энергии наблюдаемой полосы ФЛ. Это может происходить по ряду причин, в частности, вследствие: а) аморфизации НК наименьших размеров; б) реализации в отдельных НК условия $E_g^* > h\nu$, где E_g^* — перенормированная благодаря квантово-размерному эффекту ширина оптической энергетической щели, а $h\nu$ — энергия квантов возбуждающего света; в) полного окисления НК минимальных размеров.

С целью проверки вышеизложенной теоретической модели нами были изготовлены и исследованы два разных образца пористого кремния: образец 1 — из сильно легированного кремния p -типа с ориентацией (100), $\rho = 10\text{--}20$ Ом·см ($p = 4 \cdot 10^{18}\text{--}10^{19}$ см $^{-3}$), полученный травлением в электролите с небольшим количеством воды $\text{HF}:\text{Et}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:1$, и образец 2 — из кремния p -типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением $\rho = 12$ Ом·см ($p = 10^{15}$ см $^{-3}$), полученный травлением в стандартном электролите $\text{HF}:\text{Et} = 1:1$. Образцы характеризовались различной степенью окисления; менее окисленным был образец 1, более окисленным — образец 2 благодаря постанодной обработке.

Исследовались спектры ФЛ с временным разрешением (задержкой момента фиксации ФЛ относительно импульса возбуждения). ФЛ возбуждалась импульсами лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм, длительностью 10 нс и частотой повторения 100 Гц. Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре с помощью компьютеризованной установки на базе монохроматора МДР-2, стробоскопического преобразователя напряжения В9-5 (ширина строба — 4 нс) и детектора излучения — фотоумножителя ФЭУ-79.

Полученные нами экспериментальные спектры ФЛ пористого кремния с временной задержкой изображены сплошными кривыми на рис. 6, а (образец 1) и рис. 6, б (образец 2). В рамках нашего теоретического подхода

удалось согласовать положение максимума низкоэнергетической полосы, ее форму, сдвиг и уменьшение интенсивности полосы при увеличении времени задержки (результаты расчета иллюстрируют пунктирные кривые на рис. 6).

В то же время, рассматривая пористый кремний как совокупность лишь квантовых нитей, принципиально не удастся согласовать с теорией положение высокоэнергетической полосы спектров ФЛ на рис. 6, б и уменьшение ее интенсивности с увеличением времени задержки. Поэтому, ориентируясь на результаты, приведенные в обзоре [17], мы предположили, что высокоэнергетическая полоса с энергией 2.95 эВ в исследованных нами пленках пористого кремния связана с наличием в них наряду с квантовыми нитями и квантовых точек малых размеров. Модификация нашего подхода применительно к случаю квантовых точек заключалась в следующем: 1) замене D^2 на $\alpha(D)D^3$ в уравнениях (1)–(3); 2) замене матричного элемента излучательного перехода, рассчитанного для квантовых нитей, на матричный элемент, рассчитанный для квантовых точек, и 3) использовании зависимости энергии экситонных оптических переходов для квантовых точек от их размера, полученной на

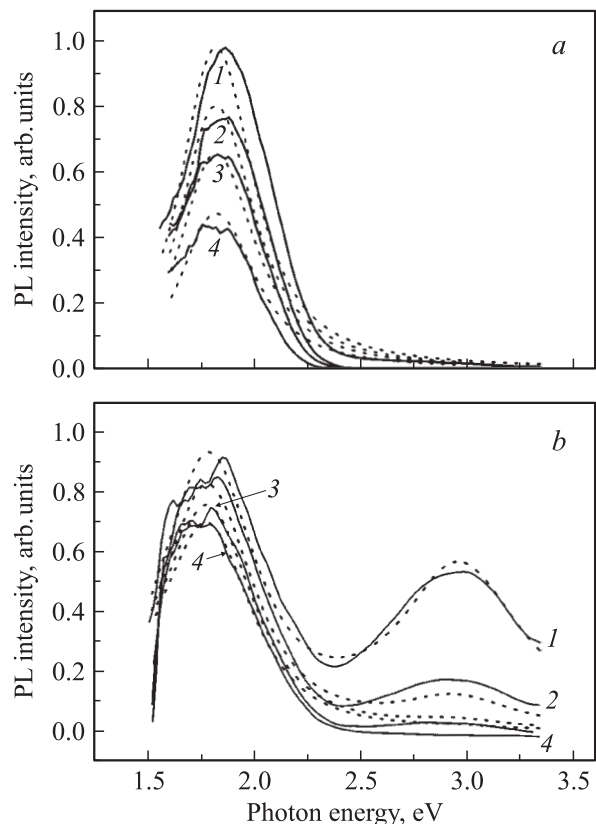


Рис. 6. Экспериментальные (сплошные кривые) и полученные в результате расчета (пунктирные кривые) спектры ФЛ с временной задержкой для структур пористого кремния. а) образец 1, времена задержки t_d , мкс: 1 — 0.2, 2 — 0.5, 3 — 0.8, 4 — 1.3. б) образец 2, времена задержки t_d , мкс: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4. Средняя толщина квантовых нитей — 1.75 нм; средний размер квантовых точек — 0.7 нм.

основе результатов работ [7,8]. Такая модификация позволила согласовать в первом приближении теорию с экспериментом как для низкоэнергетической, так и для высокоэнергетической части спектров ФЛ на рис. 6, b.

4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемая на эксперименте в спектрах ФЛ пористого кремния и пленок SiO_x с кремниевыми квантовыми точками „быстрая“ полоса 2.9–3 эВ связана не с люминесценцией SiO_x , а с ФЛ кремниевых квантовых точек очень малых размеров (диаметром ≈ 1 нм). Наша теоретическая модель позволяет объяснить энергетическое положение максимума этой полосы, ее большую ширину и практически полное отсутствие смещения ее максимума с увеличением времени задержки. Более того, можно предположить, что эту же природу имеет аналогичная полоса, наблюдаемая в обычном SiO_x (в том числе и в кварце). Действительно, для ее проявления достаточно, чтобы в кремниевом окисле существовали кремниевые кластеры с линейными размерами около 1 нм, что вполне может соответствовать действительности.

Проведенный в настоящей работе анализ позволяет связать многомодовый характер спектров ФЛ кремниевых наноструктур, особенности проявления полос при различных распределениях НК по размерам и характер временной релаксации спектров ФЛ с квантово-размерными осцилляциями времени экситонной излучательной рекомбинации. Показано также, что для согласования рассчитанных и экспериментально наблюдаемых спектров ФЛ (особенно их высокоэнергетической части) необходимо учитывать сильное мезоскопическое уширение высокоэнергетических полос, препятствующее одновременной реализации нескольких полос в спектрах ФЛ кремниевых НК. Причиной появления уширения являются сильные флуктуации оптической энергетической щели в НК малых размеров.

Авторы выражают благодарность проф. Д.В. Корбутяку и Э.Б. Каганович за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (грант № Ф 7/284-2001), а также фонда INTAS (грант Call 2001 NANO-0444).

О.М. Сресели благодарит за поддержку программу „Физика твердотельных наноструктур“ Министерства промышленности и научных технологий Российской Федерации и программу „Низкоразмерные квантовые структуры“ Президиума РАН.

Список литературы

- [1] Yu.V. Kryuchenko, A.V. Sachenko. *Physica E*, **14**, 299 (2002).
- [2] D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, I.M. Kupchak, A.V. Sachenko. *Quant. Electron. & Optoelectron.*, **6**, 172 (2003).
- [3] M.S. Hyberstein. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1514 (1994).

- [4] G.D. Sanders, Y.C. Chang. *Phys. Rev. B*, **45**, 9202 (1992).
- [5] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **27**, 871 (1993).
- [6] А.В. Саченко, Ю.В. Крюченко. *ФТП*, **38**, 102 (2004).
- [7] D. Delley, E.F. Steigmeyer. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2370 (1995).
- [8] T. Takahagara. *Phys. Rev. B*, **47**, 45 (1993).
- [9] Г. Полисский, О.М. Сресели, А.В. Андрианов, Ф. Кох. *ФТП*, **31**, 365 (1997).
- [10] H. Miruno, H. Koyama, N. Koshida. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3779 (1996).
- [11] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылюк, С.В. Свечников. *ФТП*, **37**, 353 (2003).
- [12] M. Baran, B. Bulakh, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, V. Yukhymchuk, M. Sheinkman. *Semicond. Phys., Quant. Electron. & Optoelectron.*, **6**, 282 (2003).
- [13] N. Koshida, N. Matsumoto. *Mater. Sci. Eng., R* **40**, 169 (2003).
- [14] T. Toyama, Y. Kotani, A. Shimodo, H. Okamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3323 (1999).
- [15] Е.Ф. Венгер, Р.Ю. Голиней, Л.А. Матвеева, А.В. Васин. *ФТП*, **37**, 104 (2003).
- [16] F. Buda, J. Kohanoff, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1272 (1992).
- [17] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng., R* **39**, 93 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Manifestation of quantum-size oscillations of the characteristic time of exciton radiative recombination in the photoluminescence of silicon nanostructures

A.V. Sachenko, Yu.V. Kryuchenko, I.O. Sokolovskii, O.M. Sreseli*

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Spectra of cw and time-resolved photoluminescence of low-dimensional silicon nanostructures have been calculated in envelope-function approximation. Calculations have been made accounting for 1) an additional quantum-size effect due to which the characteristic time of pseudo-direct (zero-phonon) exciton transitions becomes a non-monotone (oscillating) function of the nanocrystal size, this effect being the consequence of corresponding oscillations in the overlap of confined electron and hole states originating from X- and Γ -valleys, respectively and 2) a mesoscopic effect of the large energy spectrum spreading in a subsystem of extremely small nanocrystals due to a substantial increase of the role of fluctuations in nanocrystal and heterointerface structure. Potential applications of the proposed approach for explanation of the experimentally observed features of silicon nanocrystals photoluminescence spectra have been demonstrated.