

Экситонная фотолюминесценция структур с кремниевыми квантовыми ямами

© А.В. Саченко, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко[¶], И.М. Купчак

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

(Получена 19 декабря 2005 г. Принята к печати 10 января 2006 г.)

В приближении эффективной массы и квадратичного закона дисперсии рассчитаны энергии связи экситона и энергии излучательных экситонных переходов в одиночных квантовых ямах $\text{SiO}_x\text{-Si-SiO}_x$. Кроме реальных конечных величин разрывов зон в структурах с такими квантовыми ямами был учтен также эффект диэлектрического усиления энергии связи экситона из-за поляризации гетерограниц. Рассчитана также зависимость экситонного бесфононного времени излучательной рекомбинации от ширины квантовой ямы $\text{SiO}_x\text{-Si-SiO}_x$. Она имеет немонотонный (осциллирующий) характер, что обусловлено непрямоzonностью кремниевого материала. Показано, что теоретически рассчитанные энергии излучательных экситонных переходов в квантовых ямах $\text{SiO}_2\text{-Si-SiO}_2$ согласуются с полученными из эксперимента при ширинах квантовых ям ≥ 1.5 нм. Достигнуто достаточно хорошее согласие между экспериментальными и теоретически рассчитанными спектральными зависимостями фотолюминесценции квантовых ям $\text{SiO}_2\text{-Si-SiO}_2$.

PACS: 78.67.Hc, 73.21.Fg

1. Введение

подавляющее большинство экспериментальных работ, посвященных исследованию низкоразмерных кремниевых систем, базируется на изучении либо пористого кремния, либо различного рода структур с кремниевыми квантовыми точками. Однако начиная с 1995 г. стали появляться отдельные работы, в которых сообщалось о получении довольно качественных кремниевых квантовых ям (слоев). В частности, структуры с одиночной кремниевой квантовой ямой в окружении барьерных диэлектрических слоев экспериментально исследовались в работах [1–4], а теоретически (правда, в рамках сильно упрощенной модели, не учитывающей в полной мере влияния диэлектрического окружения) в [5]. В ближайшем будущем можно ожидать создания многослойных структур с квантовыми ямами на основе кремния, в том числе и сверхрешеток.

В настоящей работе в приближении постоянной (не зависящей от квантующего размера) эффективной массы и квадратичного закона дисперсии рассчитаны характеристики экситонной излучательной рекомбинации в одиночных кремниевых квантовых ямах $\text{SiO}_2\text{-Si-SiO}_2$. Моделировалась экситонная фотолюминесценция, возникающая в результате генерации электронно-дырочных ($e-h$) пар фотонами с энергией из области фундаментального поглощения кремния. Полагалось, что возбужденные электроны и дырки быстро релаксируют в соответствующих подзонах и формируют подсистему связанных электронно-дырочных состояний в виде экситонов типа Ванье–Мотта, которые при определенных условиях могут доминировать в процессах излучательной рекомбинации. При расчете энергии основного состояния экситонов в квантовых слоях в данной работе учитывался

и так называемый „эффект диэлектрического усиления“ взаимодействия электрона и дырки [6]. Для квантовых слоев (КС), толщина которых превышает 1.5 нм, между результатами расчетов и экспериментальными данными наблюдается неплохое количественное согласие.

2. Экситон в полупроводниковом квантовом слое внутри диэлектрической матрицы

Рассмотрим модельную двухкомпонентную структуру первого рода, состоящую из диэлектрической матрицы 1 и КС толщиной D из полупроводникового материала 2 внутри этой матрицы. Разрыв зон проводимости и валентной на гетерогранице полупроводника с диэлектриком в такой структуре формирует потенциальную яму конечной глубины для электронов и дырок в области КС. Подразумевается, что кристаллическая ориентация КС способствует реализации псевдопрямых переходов в случае непрямоzonного полупроводника. Для кремния в качестве материала КС это означает ориентацию гетерограниц КС в направлениях типа [100], поскольку именно в этих направлениях располагаются наиболее низкие по энергии X -долины зоны проводимости кремния. Для характеристики системы используются следующие параметры: изотропные эффективные электронные массы m_{e1} и m_{e2} , изотропные эффективные массы тяжелых дырок m_{h1} и m_{h2} , диэлектрические проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 и разрывы зон проводимости и валентной на гетерограницах U_e и U_h .

В случае КС наиболее низкие по энергии состояния экситонов, сформированных тяжелой дыркой Γ -долины валентной зоны и электронов X -долины зоны проводимости, описываются огибающими волновыми функция-

[¶] E-mail: kryuchenko@isp.kiev.ua

ми вида $\Phi_{\mathbf{K}_{\parallel}} = S^{-1/2} \exp(i\mathbf{K}_{\parallel}\mathbf{R}_{\parallel}) \exp(iK_0z_e)\Psi(\rho, z_e, z_h)$, где S — площадь структуры, $\mathbf{R}_{\parallel} = \{X, Y\}$ — координата центра массы экситона в плоскости слоя, \mathbf{K}_{\parallel} — планарный волновой вектор экситона, \mathbf{K}_0 — волновой вектор, соответствующий дну X -долины зоны проводимости кремния в поперечном (по отношению к КС) направлении, $z_e(z_h)$ — электронная (дырочная) координата в этом же поперечном направлении, $\rho = [(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2]^{1/2}$ — расстояние между электроном и дыркой в плоскости слоя. Волновая функция Ψ при этом является решением следующего уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e(z_e)} \frac{d^2}{dz_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_h(z_h)} \frac{d^2}{dz_h^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu(z_e, z_h)} \Delta_{\rho} + U_s(z_e) + U_c(z_e) + U_s(z_h) + U_v(z_h) + U_{eh}(\rho, z_e, z_h) \right] \times \Psi(\rho, z_e, z_h) = (E - E_g)\Psi(\rho, z_e, z_h), \quad (1)$$

где $\mu(z_e, z_h) = m_e(z_e)m_h(z_h)/[m_e(z_e) + m_h(z_h)]$ — приведенная масса экситона, $\Delta_{\rho} = d^2/d\rho^2 + (1/\rho)d/d\rho$. Слагаемые $U_s(z_e)$ и $U_s(z_h)$ являются одночастичными потенциальными энергиями поля сил изображения, учитывающими самовоздействие электрона и дырки через наведенную поляризацию гетерограниц, слагаемое $U_{eh}(\rho, z_e, z_h) = \int_0^{\infty} J_0(\eta\rho)W_{eh}(\eta, z_e, z_h)d\eta$ ($W_{eh}(\eta, z_e, z_h)$ — фурье-компонента электронно-дырочного взаимодействия в продольном направлении (вдоль квантовой ямы)) включает в себя как прямое кулоновское электронно-дырочное взаимодействие, так и не прямое через наведенную поляризацию гетерограниц, J_0 — функция Бесселя. Слагаемые $U_c(z_e)$ и $U_v(z_h)$ являются обычными потенциальными энергиями метода эффективной массы, характеризующими разрывы зон проводимости и валентной в квантово-размерной структуре; $U_{c(v)}(z) = 0$ внутри КС ($|z| < D/2$) и $U_{c(v)}(z) = U_{e(h)}$ в области барьера ($|z| > D/2$). Энергия E_g характеризует ширину запрещенной зоны в объемном материале 2, т.е. в отсутствие размерного квантования спектра носителей заряда.

Энергии самовоздействия и электронно-дырочного взаимодействия при различном пространственном расположении носителей заряда в рассматриваемой структуре легко находятся методом функции Грина [7–9]. Хотя для различных частных случаев явные выражения для $U_s(z)$, $U_{eh}(\rho, z_e, z_h)$ и $W_{eh}(\eta, z_e, z_h)$ можно найти во многих работах, имеет смысл привести их здесь в сконцентрированном виде. Так,

$$U_s(z) = -\frac{e^2}{2\varepsilon_1} \delta \int_0^{\infty} \frac{1 - \exp(-2\eta D)}{1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)} \exp[\eta(D - 2|z|)] d\eta \quad \text{при } |z| > D/2, \quad (2)$$

$$U_s(z) = \frac{e^2}{\varepsilon_2} \delta \int_0^{\infty} \frac{\cosh(2\eta z) + \delta \exp(-\eta D)}{1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)} \exp(-\eta D) d\eta \quad \text{при } |z| < D/2, \quad (3)$$

где $\delta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)$. В центре квантового слоя $U_s(0) = -\ln(1 - \delta)e^2/\varepsilon_2 D$.

Что касается двухчастичного взаимодействия, то в случае, когда и электрон, и дырка находятся в области барьера по одну сторону от КС (т.е. когда и z_e , и $z_h > D/2$ или когда и z_e , и $z_h < -D/2$),

$$W_{eh}(\eta, z_e, z_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1} \left[\exp(-\eta|z_e - z_h|) - \delta \frac{1 - \exp(-2\eta D)}{1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)} \exp[\eta(D - |z_e + z_h|)] \right]. \quad (4)$$

В случае нахождения электрона и дырки в области барьера, но по разные стороны от КС,

$$W_{eh}(\eta, z_e, z_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1} \left[\exp(-\eta|z_e - z_h|) - \delta^2 \frac{1 - \exp(-2\eta D)}{1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)} \exp(-\eta|z_e - z_h|) \right]. \quad (5)$$

Если один из носителей заряда находится внутри КС, а другой — в барьерной области, то W_{eh} принимает следующий вид:

$$W_{eh}(\eta, z_e, z_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon} \left[\exp(-\eta|z_e - z_h|) + \delta \frac{\exp(-\eta|z_e + z_h|) + \delta \exp[-\eta(D + |z_e - z_h|)]}{1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)} \times \exp(-\eta D) \right], \quad (6)$$

где $\varepsilon = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$. Наконец, если оба носителя заряда находятся внутри КС,

$$W_{eh}(\eta, z_e, z_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon_2} \left\{ \exp(-\eta|z_e - z_h|) - 2 \frac{\sinh(\eta z_e) \sinh(\eta z_h)}{\sinh(\eta D)} - 2 \frac{\sinh(\eta D/2)}{\sinh(\eta D)} \exp(-\eta D/2) \cosh[\eta(z_e - z_h)] + 2 \frac{[A(\eta D) - 1] \sinh(\eta z_e) \sinh(\eta z_h)}{(\varepsilon/\varepsilon_2)^2 \sinh^2(\eta D) [1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)]} + \frac{\sinh^2(\eta D/2) \{A(\eta D) \cosh[\eta(z_e - z_h)] + \cosh[\eta(z_e + z_h)]\}}{(\varepsilon/\varepsilon_2)^2 \sinh^2(\eta D) [1 - \delta^2 \exp(-2\eta D)]} \times \exp(-\eta D) \right\}, \quad (7)$$

где $A(\eta D) = [\exp(\eta D) + \delta \exp(-\eta D)](\varepsilon/\varepsilon_2)$.

Поскольку $\int_0^\infty J_0(\eta\rho) \exp(-\eta z) d\eta = (\rho^2 + z^2)^{-1/2}$, первые слагаемые в выражениях (4)–(7) отвечают за прямое кулоновское электронно-дырочное взаимодействие, а следующие — за опосредствованное взаимодействие через поле сил изображения (т.е. через наведенную поляризацию гетерограниц).

Расчет характеристик основного состояния экситона проведем в квантовом пределе, используя самый простой вид вариационной функции с разделенными переменными продольного и поперечного движения $\Psi(\rho, z_e, z_h) = F(\rho)\chi_e(z_e)\chi_h(z_h)$, где $F(\rho) = \sqrt{2/\pi a} \exp(-a\rho)$. Функция $F(\rho)$ с вариационным параметром a описывает относительное планарное движение носителя заряда в основном состоянии экситона, тогда как функции $\chi_e(z_e)$ и $\chi_h(z_h)$ — поперечное движение электрона и дырки в нижних энергетических состояниях размерного квантования в рамках модели прямоугольных потенциальных ям с эффективными высотами барьеров $\tilde{U}_e = U_e - U_s(0)$ и $\tilde{U}_h = U_h - U_s(0)$ соответственно. Энергетические уровни размерного квантования $E_{e(h)}$ и соответствующие им волновые функции $\chi_{e(h)}$ находятся стандартным образом с использованием граничных условий $\chi_{e(h)}(D/2 + 0) = \chi_{e(h)}(D/2 - 0)$ и $\chi'_{e(h)}(D/2 + 0)/m_{e(h)1} = \chi'_{e(h)}(D/2 - 0)/m_{e(h)2}$ на гетерограницах. Полная энергия экситонного перехода E может быть записана в этом случае в виде $E(a) = E_g + 2U_s(0) + E_e + E_h + U_{se} + U_{sh} - E_x(a)$, где E_x — энергия связи экситона, U_{se} и U_{sh} — собственно-энергетические сдвиги, обусловленные остаточной частью самовоздействия носителей заряда $\tilde{U}_s(z) = U_s(z) - U_s(0)$ для $|z| < D/2$ и $\tilde{U}_s(z) = U_s(z)$ для $|z| > D/2$. Для энергии связи $E_x(a)$ получаем

$$E_x(a) = -\frac{\hbar^2 a^2}{2} \left[\frac{m_{e2} + m_{h2}}{m_{e2} m_{h2}} - \frac{m_{e1} - m_{e2}}{m_{e1} m_{e2}} \frac{1}{F_e} - \frac{m_{h1} - m_{h2}}{m_{h1} m_{h2}} \frac{1}{F_h} \right] - \int_0^\infty \frac{8a^3}{(\eta^2 + 4a^2)^{3/2}} G_{eh}(\eta) d\eta, \quad (8)$$

где

$$F_i = \frac{\tilde{U}_i}{E_i} + \left(\frac{m_{i1} - m_{i2}}{m_{i1}} + \frac{\tilde{U}_i}{E_i} \frac{m_{i2}}{m_{i1}} \right) \sqrt{\frac{m_{i1}(\tilde{U}_i - E_i)}{2\hbar^2}} D. \quad (9)$$

Интеграл

$$G_{eh}(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_e^2(z_e) dz_e \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_h^2(z_h) W_{eh}(\eta, z_e, z_h) dz_h$$

берется аналитически, однако из-за громоздкости результирующее выражение $G_{eh}(\eta)$ в явном виде здесь не приводится. Вариационное значение энергии связи экситона находится минимизацией $E(a)$.

Интегрирование в выражениях для собственно-энергетических сдвигов $U_{se(h)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{e(h)}^2(z) \tilde{U}_s(z) dz$ не

может быть проведено без определенных приближений, так как классический потенциал сил изображения расходится на границе раздела. Для того чтобы потенциальная энергия самовоздействия характеризовалась физически правильным поведением в окрестности гетерограниц (т.е. являлась плавной и непрерывной функцией координат при пересечении границы раздела), необходим учет дополнительных факторов, связанных с особенностями экранировки, пространственной дисперсии, неточечного характера наведенных диполей, наличия технологического переходного слоя и т.д. Существенным облегчающим моментом, однако, является то, что заметная корректировка хода классического потенциала сил изображения происходит при этом лишь в узких (~ 0.2 нм) переходных слоях у поверхностей раздела, причем при вычислении собственно-энергетических сдвигов вклады от переходных слоев с противоположных сторон гетерограницы в значительной степени компенсируют друг друга. По этой причине для устранения в первом приближении влияния на результаты расчета энергетических характеристик отмеченной нефизической расходимости классического потенциала самовоздействия вполне оправданным выглядит использование при расчетах линейной экстраполяции его значений в тонком переходном слое у гетерограниц (подобно тому, как это сделано в работе [9]). Если потребовать плавности и непрерывности хода этого потенциала во всей наноструктуре, то в случае $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ (как, например, в структурах Si-SiO_x) положения границ переходного слоя у поверхностей раздела можно определить из условий: 1) равенства наклонов $U_s(z)$ на границах переходного слоя справа и слева от поверхности раздела и 2) совпадения на поверхности раздела значений полного одночастичного потенциала $U_s(z) + U_{c(v)}(z)$, полученных путем соответствующей линейной экстраполяции $U_s(z)$ от правой и левой границ переходного слоя. Как показали расчеты, толщина переходного слоя для параметров структуры Si-SiO_x действительно при этом оказывается в пределах 0.1–0.2 нм для обоих типов носителей.

3. Расчет темпа излучательной рекомбинации экситонов

Для расчета вероятности излучательной рекомбинации воспользуемся стандартной схемой. Будем полагать, что начальное состояние экситон-фотонной системы характеризуется незаполненными состояниями электромагнитного поля и заселенным экситонным состоянием с энергией E , волновым вектором движения центра масс \mathbf{K} и поляризацией σ , а конечное — незаселенными экситонными состояниями и заселенным фотонным состоянием с энергией $\hbar\omega$, волновым вектором $\boldsymbol{\eta}$ и поляризацией λ . Вероятность перехода между этими состояниями системы в единицу времени равна $W_{\mathbf{K}\boldsymbol{\eta}\omega\sigma\lambda} = (2\pi/\hbar) |U_{\mathbf{K}\boldsymbol{\eta}\omega\sigma\lambda}|^2 \delta(E + \hbar^2 K^2/2M_{\text{ex}} - \hbar\omega)$, где $U_{\mathbf{K}\boldsymbol{\eta}\omega\sigma\lambda}$ — матричный элемент оператора экситон-

фотонного взаимодействия $\hat{U} = -en/(mc)\sum_l \mathbf{A}(\mathbf{r}_l)\mathbf{p}_l$, в котором сумма берется по всем валентным электронам, $\mathbf{A}(\mathbf{r}_l)$ — вектор-потенциал электромагнитного поля в точке \mathbf{r}_l нахождения l -го электрона, $\mathbf{p}_l = -i\hbar\nabla_l$ — оператор импульса l -го электрона, n — коэффициент преломления, $M_{\text{ex}} = \bar{m}_e + \bar{m}_h$ — усредненная трансляционная масса экситона. Для квантованного электромагнитного поля вектор-потенциал выражается в виде $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = [2\pi\hbar/V\omega]^{1/2}(c/n)\mathbf{e}_\lambda \exp(i\boldsymbol{\eta}\mathbf{r})$, где V — объем системы, ω — частота фотона, $\boldsymbol{\eta}$ — его волновой вектор, \mathbf{e}_λ — единичный вектор поляризации.

В рамках метода огибающей волновой функции на базе функций Ванье [10] матричный элемент $U_{\mathbf{K}\eta\omega\sigma\lambda} = \langle \Psi_0 | \hat{U}_{\eta\omega\lambda} | \Psi_{\mathbf{K}\parallel K_{0z}\sigma} \rangle$ после интегрирования по всем электронным переменным и замены остающейся суммы интегралом принимает вид

$$U_{\mathbf{K}\eta\omega\sigma\lambda} = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar S\omega}{V}} F(0)\delta_{\mathbf{K}\parallel\eta\parallel}\Delta \langle C | \mathbf{e}_\lambda \hat{\mathbf{d}} | V, \sigma \rangle, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_e(z)\chi_h(z) \exp[i(K_{0z} - \eta_z)z] dz \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} \chi_e(z)\chi_h(z) \exp(iK_{0z}z) dz. \end{aligned} \quad (11)$$

Сделанное в последнем выражении приближение является оправданным из-за пренебрежимо малого значения волнового вектора фотона η по сравнению с K_{0z} . Матричный элемент $\langle C | \mathbf{e}_\lambda \hat{\mathbf{d}} | V, \sigma \rangle$ оператора дипольного момента электрона $\hat{\mathbf{d}} = e(\mathbf{r} - \mathbf{q})$ для перехода между локализованным на узле \mathbf{q} состоянием Ванье зоны проводимости и σ -ориентированным состоянием Ванье валентной зоны, как обычно, полагается не зависящим от конкретного положения узла.

Для нахождения полной вероятности излучательной рекомбинации экситона необходимо просуммировать вклады всех состояний нижней экситонной двумерной (2D) подзоны с учетом их заселенности и проинтегрировать результат по всем возможным конечным состояниям фотонов с учетом всех законов сохранения:

$$\begin{aligned} W_{\text{total}} &= \frac{V}{(2\pi)^2} \int d\eta_z \int \eta_{\parallel} d\eta_{\parallel} \int d\omega \delta\left(\omega - \frac{c}{n}\sqrt{\eta_{\parallel}^2 + \eta_z^2}\right) \\ &\times \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{K}\parallel} \frac{2\pi}{\hbar} |U_{\mathbf{K}\parallel\eta\omega\sigma\lambda}|^2 \delta\left(E + \frac{\hbar^2\eta_{\parallel}^2}{2M_{\text{ex}}} - \hbar\omega\right) f(\hbar\omega), \end{aligned} \quad (12)$$

где f — экситонная функция распределения. В последней формуле интеграл по частоте с δ -функцией $\delta(\omega - c\eta/n)$ в подынтегральном выражении введен формально для облегчения учета в явном виде закона дисперсии фотонов. В конечном итоге после всех интегрирований для вероятности W_r излучательной рекомбинации экситона в квантовом слое в единицу времени

можно получить следующую формулу:

$$W_r = \frac{8}{9} \frac{p^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi} a^2\right) \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_{\text{ex}}k_B T}\right) \left(\frac{nE}{\hbar c}\right)^3 \Delta^2, \quad (13)$$

где p^2 — квадрат дипольного момента перехода между состояниями Ванье зоны проводимости и валентной зоны, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, a и E — вариационный параметр и соответствующая энергия основного состояния экситона в КС. Это выражение получено в предположении больцмановского распределения экситонов в основной 2D подзоне с учетом а) двух возможных поляризаций экситона в основном состоянии (см. работу [11]) и б) весового коэффициента 1/3 для доли вырожденных X -долин зоны проводимости, участвующих в излучательной рекомбинации в кремнии (или другом материале с аналогичной зонной структурой).

4. Стационарные спектры и кинетика фотолюминесценции

В нашем анализе мы ограничимся рассмотрением диапазона достаточно низких температур и малых толщин КС, когда энергия связи экситона значительно превышает тепловую и наличием свободных электронно-дырочных пар можно пренебречь. Тогда уравнение генерационно-рекомбинационного баланса для отдельной квантовой ямы толщиной D принимает вид

$$\frac{dn_x(D)}{dt} + \frac{n_x(D)}{\tau_x(D)} = I\alpha^*(D)D, \quad (14)$$

где $n_x(D)$ — концентрация экситонов в квантовом слое в нижней экситонной подзоне, I — интенсивность освещения, $\alpha^*(D)$ — коэффициент поглощения, $\tau_x(D)$ — полное время жизни экситонов в слое, $1/\tau_x(D) = 1/\tau_{rx}^d(D) + 1/\tau_{rx}^i(D) + 1/\tau_{nx}(D)$, где $\tau_{nx}(D)$ — безызлучательное время жизни экситонов, а $\tau_{rx}^d(D) = 1/W_r$ и $\tau_{rx}^i(D)$ — характеристические времена соответственно излучательных псевдопрямых (без участия фононов) и непрямых (с участием фононов) экситонных переходов в квантовой яме. Формула (14) записана в предположении, что поглощение света на электронно-дырочных межподзонных переходах в области квантовой ямы является слабым, т. е. $\alpha^*(D)D \ll 1$.

В стационарном случае имеем

$$n_x(D) = I\alpha^*(D)D\tau_x(D), \quad (15)$$

при этом интегральная интенсивность экситонной линии люминесценции при соответствующей энергии $E(D)$ экситонного перехода будет равна

$$\mathcal{J}_{\text{PL}}(E) = I\alpha^*(D)D\tau_x(D)/\tau_{rx}(D), \quad (16)$$

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

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

Спектральная плотность экситонной ФЛ структуры со многими квантовыми слоями (или с одним квантовым слоем, различные участки которого имеют различную толщину), характеризуемой некоторым распределением толщин D (например, гауссовым $f_G(D, \bar{D}, \sigma_D) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma_D) \exp[-(D - \bar{D})^2/2\sigma_D^2]$, где σ_D — средне-квадратичный разброс толщин в окрестности \bar{D}), в случае лорентцевой формы линий ФЛ отдельных КС (или участков КС) будет равна

$$I_{PL}(E) = \int \mathcal{J}_{PL}(\xi) f_G(D(\xi), \bar{D}, \sigma_D) \frac{\partial D}{\partial \xi} \times \frac{\Gamma(\xi)}{(E - \xi)^2 + \Gamma(\xi)^2/4} d\xi, \quad (17)$$

где $\Gamma(\xi)$ — зависящий от энергии перехода (т.е. от квантующего размера D) параметр мезоскопического уширения, толщина D в подынтегральном выражении рассматривается как функция энергии экситонного перехода, т.е. как функция, обратная зависимости $E(D)$.

Кинетика затухания интенсивности отдельной линии ФЛ при энергии перехода $E(D)$ после короткого (по сравнению с характеристическим временем $\tau_x(D)$) импульса освещения длительностью t_i определяется выражением

$$\mathcal{J}_{PL}(E, t) = I\alpha^*(D)D \exp[-t/\tau_x(D)]t_i/\tau_x(D). \quad (18)$$

По аналогии с выражением (17), интегральная по времени (на временном интервале T_s) спектральная плотность экситонной ФЛ таких структур при временной задержке t_d начала регистрации ФЛ после короткого импульса возбуждения может быть записана следующим образом:

$$I_{PL}(E, t_d, T_s) = \int [\mathcal{J}_{PL}(\xi, t_d) - \mathcal{J}_{PL}(\xi, t_d + T_s)] \times \tau_x(D) f_G(D(\xi), \bar{D}, \sigma_D) \frac{\partial D}{\partial \xi} \frac{\Gamma(\xi)}{(E - \xi)^2 + \Gamma(\xi)^2/4} d\xi. \quad (19)$$

5. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

Расчеты проводились нами в простой модели кремниевого квантового слоя в матрице SiO_x . В соответствии с данными работ [12,13] запрещенная зона материала SiO_x изменяется в широком диапазоне: от ~ 1.7 эВ при низком содержании кислорода до ~ 8.9 эВ при $x = 2$. Для эффективных масс носителей в кремнии брались значения $m_{e2} = 0.25m_0$ и $m_{h2} = 0.5m_0$. Для эффективных масс в SiO_x использовали линейную интерполяцию $m_{e1} = (0.25 + 0.125x)m_0$ и $m_{h1} = (0.5 + 0.25x)m_0$ между известными значениями эффективных масс при $x = 0$ и $x = 2$ [14]. Диэлектрическая проницаемость ϵ_1 материала SiO_x при различных значениях параметра x определялась по данным работы [13]: величина ϵ_1 изменялась от ~ 2.1 при $x = 2$ до ~ 11.7 при $x = 0$.

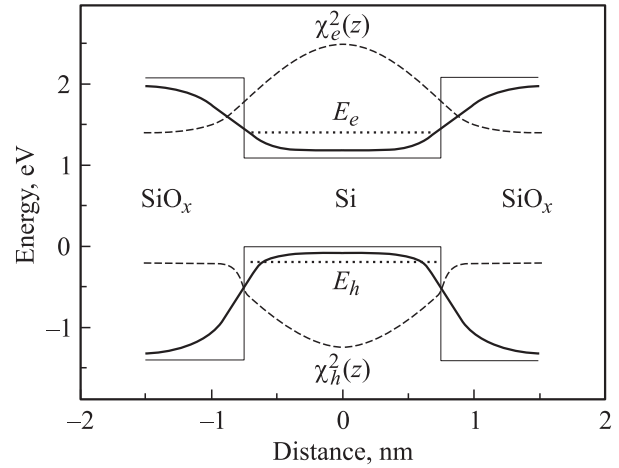


Рис. 1. Энергетическая схема одиночной квантовой ямы Si-SiO_x с толщиной квантового слоя $D = 1.5$ нм при значении параметра состава $x = 1.5$.

Разрывы зон в структуре Si-SiO₂ составляют: $U_e = 3.2$ эВ — для зоны проводимости, $U_h = 4.6$ эВ — для валентной зоны [14]. При $x < 2$ мы оценивали разрывы зон исходя из данных по величине запрещенной зоны материала SiO_x [12,13] в предположении, что отношение $U_e/U_h = 3.2/4.6$ сохраняется во всем диапазоне значений x .

Мы также использовали значение $E_g = 1.17$ эВ для ширины запрещенной зоны кремния при низких (гелиевых) температурах, $\epsilon_2 = 11.7$ для диэлектрической проницаемости кремния и $K_0 = 0.85(2\pi/a_0)$ для волнового вектора электрона на дне X-долины зоны проводимости кремния ($a_0 = 0.357$ нм — период кристаллической решетки кремния). В качестве энергетической единицы служила энергия связи экситона в объемном кремнии $1 \text{ Ry} = 16.6$ мэВ, рассчитанная при указанных значениях эффективных масс и диэлектрической проницаемости кремния.

На рис. 1 приведена энергетическая схема одиночной квантовой ямы Si-SiO_x шириной $D = 1.5$ нм при значении параметра окисления $x = 1.5$. Показаны прямоугольные квантовые ямы для электрона и дырки, обусловленные разрывом зон в системе S-SiO_x (тонкие сплошные линии), квантовые ямы с учетом самовоздействия носителей через поляризацию гетерограницы (толстые сплошные кривые), нижние энергетические уровни поперечного квантования электронов (E_e) и дырок (E_h) в этих квантовых ямах, квадраты электронной и дырочной волновых функций поперечного движения (в произвольных единицах по оси ординат).

На рис. 2 представлены зависимости энергии связи экситона от толщины D кремниевого квантового слоя. На рис. 2, а на примере квантового слоя Si-SiO₂ наглядно показано, какую долю в увеличение энергии связи экситона вносит эффект пространственного ограничения, а какую — эффект диэлектрического усиления.

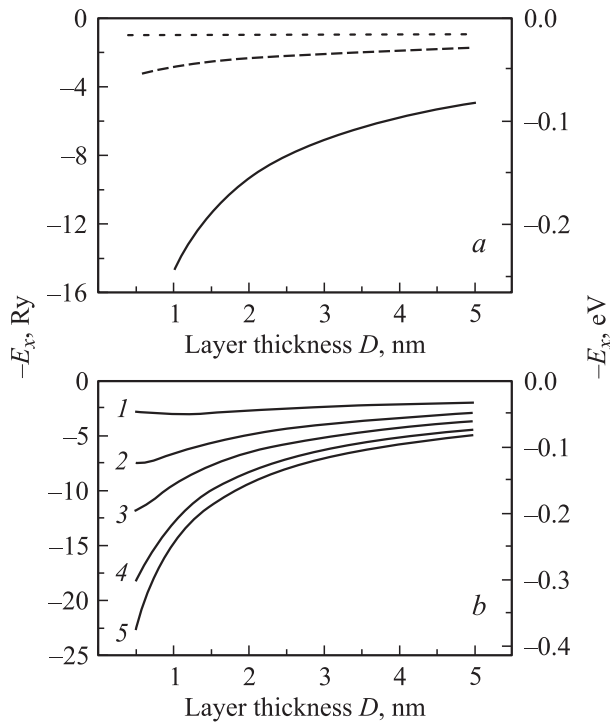


Рис. 2. Зависимости энергии связи экситона (с обратным знаком) от толщины D кремниевого квантового слоя. *a* — матрица SiO_2 , расчет с учетом эффекта диэлектрического усиления (сплошная кривая) и без такого учета (штриховая кривая); пунктир — значение энергии связи экситона в объемном кремнии. *b* — матрица SiO_x , степень окисления $x = 0.25$ (1), 0.75 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5).

Пунктирная линия на этом рисунке отвечает величине энергии связи экситона в объемном кремнии (т.е. 1 Ry). Штриховая линия получена для гипотетического случая равенства диэлектрических проницаемостей материала квантовой ямы и барьерного окружения (т.е. в отсутствие эффекта диэлектрического усиления) при всех прочих параметрах системы Si-SiO₂. Видно, что при малых толщинах квантового слоя D энергия связи стремится к хорошо известному значению для чисто двумерного экситона 4 Ry (вообще говоря, достижимому в пределе $D \rightarrow 0$ лишь в идеализированной модели бесконечно высоких барьеров для электронов и дырок). Наконец, сплошная кривая характеризует зависимость энергии связи экситона от толщины D кремниевого квантового слоя в матрице двуокиси кремния с учетом эффекта диэлектрического усиления (т.е. поляризации гетерограниц). На рис. 2, *b* приведены зависимости энергии связи экситона в квантовом слое Si-SiO_x при различных значениях степени окисления x барьерной области. Большие значения энергии связи свидетельствуют о существенной роли квантового размерного эффекта и эффекта диэлектрического усиления в рассмотренных системах.

На рис. 3, *a* изображены рассчитанные зависимости от квантующего размера D энергетической ширины

оптической щели и энергии экситонных переходов в кремниевом КС в предположении бесконечно высоких барьеров для электронов и дырок, а также в квантовых слоях Si-SiO_x с барьерами конечной высоты, задаваемыми величиной x . Сплошные кривые характеризуют толщинные зависимости энергии основного экситонного перехода в КС, тогда как штриховые кривые — аналогичные зависимости ширины запрещенной зоны. Как видно из рис. 3, *a*, ширина запрещенной зоны в КС с реальными барьерами конечной высоты значительно меньше, чем дает часто используемая аппроксимация бесконечно высоких барьеров (особенно при экстремально малых толщинах КС). Связывание электронно-дырочных пар в экситонное состояние приводит к дополнительному существенному уменьшению энергии излучательных переходов в КС.

На рис. 3, *b* экспериментальные данные работы [4] по зависимости положения максимумов полосы фотолюминесценции (ФЛ) кремниевых квантовых слоев в матрице двуокиси кремния от номинальной толщины КС сопоставлены с рассчитанными в данной работе толщинными зависимостями энергии основного экситонного перехода и ширины энергетической щели. Как видно из рис. 3, *b*, в области толщин квантового слоя 1.5–3 нм

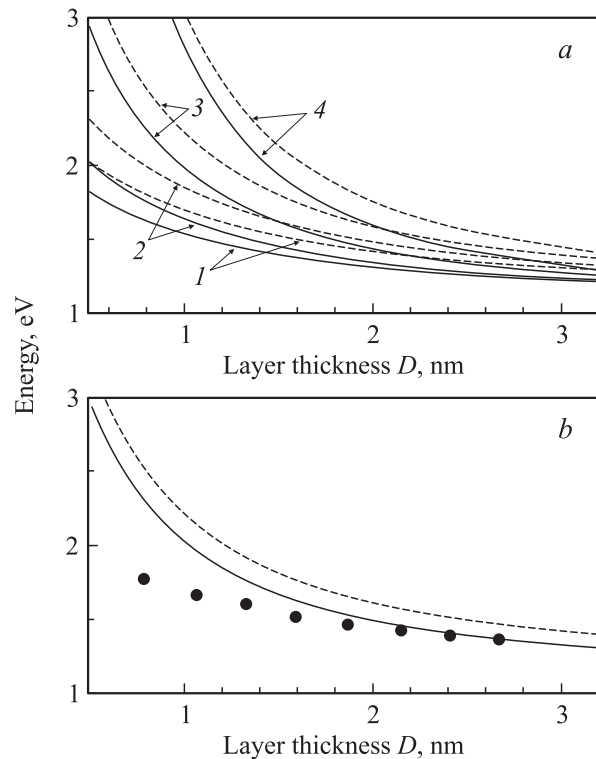


Рис. 3. Зависимости энергетической ширины оптической щели (штриховые кривые) и энергии основного излучательного экситонного перехода (сплошные кривые) от толщины D кремниевого квантового слоя. *a* — матрица SiO_x , степень окисления $x = 1.0$ (1), 1.5 (2), 2.0 (3); 4 — расчет в приближении бесконечно высоких барьеров для электронов и дырок вокруг кремниевого слоя. *b* — матрица SiO_2 , точки — экспериментальные энергии максимума полосы фотолюминесценции [4].

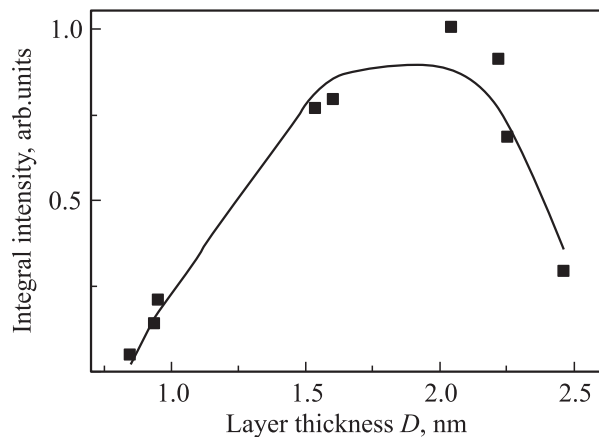


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности полосы фотолюминесценции от толщины D одиночного кремниевого квантового слоя в матрице SiO_2 : сплошная кривая — теоретический расчет, точки — эксперимент [4].

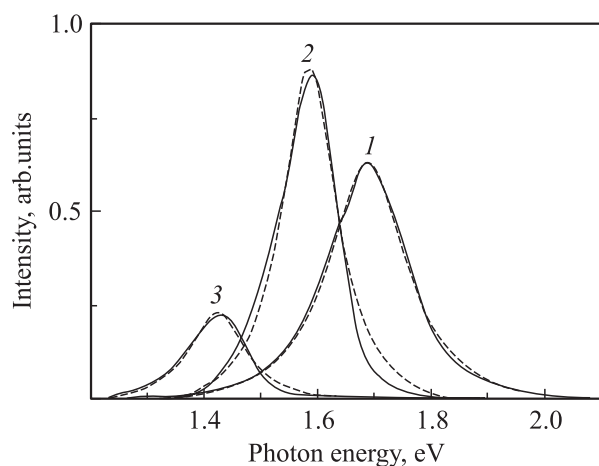


Рис. 5. Спектральные зависимости фотолюминесценции одиночного кремниевого квантового слоя в матрице SiO_2 при номинальных (измеренных в эксперименте) толщинах квантового слоя D , нм: 1 — 1.1, 2 — 1.4, 3 — 2.2. Штриховые линии — эксперимент [4], сплошные — теоретический расчет при скорректированных значениях $D \approx 1.4, 1.6$ и 2.2 нм.

между рассчитанными значениями энергии экситонного перехода и данными эксперимента существует неплохое количественное согласие. Соответственно во всем исследованном диапазоне толщин КС энергетическое положение измеренных в эксперименте полос ФЛ не согласуется с рассчитанной шириной оптической щели. Это свидетельствует в пользу того, что экспериментально измеренная ФЛ кремниевых квантовых слоев имеет экситонный характер, а не зона-зонный. В области толщин КС, меньших 1.5 нм, между теорией и данными эксперимента имеется расхождение, что говорит о плохой применимости модели эффективных масс и квадратичного закона дисперсии для таких значений D .

На рис. 4 приведены построенная по данным работы [4] экспериментальная (точки) и рассчитанная теоре-

тически (сплошная кривая) зависимости интегральной интенсивности экситонной ФЛ из одиночного КС от его толщины D . Теоретическая зависимость построена с использованием формулы (16) с учетом как бесфононных излучательных переходов, так и излучательных переходов с участием фононов. Как видно из рисунка, согласие между теорией и экспериментом достаточно хорошее. Если двигаться со стороны больших толщин КС, то увеличение интенсивности экситонной ФЛ при уменьшении квантующего размера D связано с относительным возрастанием вероятности излучательной рекомбинации по сравнению с вероятностью безызлучательной рекомбинации, а последующее уменьшение интегральной интенсивности ФЛ в квантовых слоях достаточно малых толщин обусловлено тем, что определяющую роль в условиях $\alpha^*D < 1$ начинает играть уменьшение количества генерированных в КС электронно-дырочных пар.

На рис. 5 приведены экспериментальные [4] и теоретически рассчитанные спектральные зависимости ФЛ трех одиночных кремниевых квантовых ям различной толщины D . Как видно из рисунка, они достаточно хорошо согласуются, если значения номинальных толщин D квантовых ям 1.1, 1.4 и 2.2 нм, для которых измерены экспериментальные спектры ФЛ, заменить при расчете скорректированными значениями $D \approx 1.4, 1.6$ и 2.2 нм, используя зависимости энергии экситонного перехода от толщины квантовой ямы, приведенные на рис. 3.

Исследование фотолюминесцентных характеристик одиночных квантовых кремниевых ям позволяет сделать довольно определенное заключение о том, чем обусловлена большая ширина их линий ФЛ. Очевидно, чем меньше ширина D квантовой ямы, тем сильнее проявляется квантово-мезоскопический эффект уширения полос ФЛ, связанный с возрастанием роли всевозможных флуктуаций атомного масштаба (собственные дефекты, атомы примеси, оборванные связи и т.п.) в кристаллических системах с малым числом частиц хотя бы в одном из направлений (в направлении квантования в случае квантовых ям).

6. Заключение

Показано, что фотолюминесценция из одиночных кремниевых квантовых ям имеет экситонный характер. В области ширин квантовых ям, превышающих 1.5 нм, достигнуто количественное согласие между экспериментальной зависимостью энергетического положения максимума полосы ФЛ от ширины квантовой ямы и аналогичной теоретической зависимостью энергии экситонного перехода, построенной в приближении объемных значений эффективных масс носителей заряда и квадратичного закона дисперсии. Показано, что форма и ширина полос ФЛ в случае одиночных кремниевых квантовых ям малых толщин определяется квантовым мезоскопическим эффектом флуктуаций энергии экситонных переходов в различных участках квантовой ямы,

содержащих различные по своей природе (или даже одинаковые, но отличающиеся по своему пространственному положению) нарушения атомного масштаба кристаллической структуры.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства науки и образования Украины и Международной российско-украинской программы „Нанопизика и наноэлектроника“.

Список литературы

- [1] Y. Kanamitsu, S. Okamoto. *Mater. Sci. Eng. B*, **48**, 108 (1997).
- [2] B. Delley, E.F. Steigmeier. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2370 (1995).
- [3] D.J. Lockwood, Z.H. Lu, D.H. Drozda. *Proc. SPIE*, **4808**, 40 (2002).
- [4] E.C. Cho, M.A. Green, J. Xia, R. Corkish. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2286 (2004).
- [5] J.U. Kim, H.H. Lee. *Phys. Rev. B*, **62**, 1929 (2000).
- [6] Л.В. Келдыш. *Письма ЖЭТФ*, **29**, 716 (1979).
- [7] Е.П. Покатилов, В.М. Фомин, С.И. Берил. *Колебательные возбуждения, поляроны и экситоны в многослойных системах и сверхрешетках* (Кишнев, Штиинца, 1990).
- [8] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons Inc., N.Y.–London, 1962).
- [9] E.A. Muljarov, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, Teruya Ishishara. *Phys. Rev. B*, **51**, 14 370 (1995).
- [10] R. Knox. *Theory of Excitons* (Academic Press, N.Y.–London, 1963).
- [11] L.C. Andreani. *Sol. St. Commun.*, **77**, 641 (1991).
- [12] E. Holzenkampfer, F.M. Richter, J. Stuk, U. Voget-Grote. *J. Non-Cryst. Sol.*, **32**, 327 (1979).
- [13] G. Zuther. *Phys. Status Solidi A*, **59**, K109 (1980).
- [14] V.G. Litovchenko, V.G. Popov, A.A. Evtukch, B.N. Romanjuk. Preprint (Institute of Semiconductors, Kiev, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Exciton photoluminescence of silicon quantum well structures

A.V. Sachenko, D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, I.M. Kupchak

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

Abstract Exciton binding energies and total energies of exciton radiative transitions in separate Si–SiO_x quantum wells are calculated using effective mass and quadratic dispersion approximations. In addition to real finite band-off-sets in such quantum well structures the dielectric enhancement of the exciton binding energy due to the interfaces polarization is taken into account. The dependence of the characteristic time of exciton radiative zero-phonon recombination (i.e. without phonon participation) on the Si–SiO_x quantum well thickness is calculated as well. It has nonmonotonic (oscillating) character due to the indirect gap nature of the silicon material.

It is shown, that theoretically calculated energies of the exciton radiative transition in Si–SiO₂ quantum wells are in a good agreement with the obtained in the experiment for the quantum well thicknesses larger than 1.5 nm. Theoretically calculated photoluminescence spectra are fitted well to the experimentally measured in the Si–SiO₂ quantum wells.