

Экситонная фотолюминесценция в легированных квази-1D структурах на основе кремния

© А.В. Саченко, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, 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 10 октября 2003 г. Принята к печати 17 октября 2003 г.)

Теоретически проанализированы зависимости концентрации носителей заряда в кремниевых квантовых нитях, находящихся в оболочке из двуокиси кремния, от диаметра нитей и местоположения атомов примеси относительно центра нитей. Показано, что по мере уменьшения диаметра нитей и нанокристаллов энергия залегания легирующей примеси увеличивается, соответственно концентрации носителей заряда уменьшается, и экранирование кулоновского притяжения становится неэффективным. В результате механизм фотолюминесценции определяется излучательной рекомбинацией экситонов даже в случае сильно легированного кремния. Экспериментальные исследования спектральных, люкс-ваттных и температурных зависимостей фотолюминесценции в структурах пористого кремния, полученных при использовании слабо и сильно легированных кремниевых подложек, подтверждают эти выводы.

1. Введение

В трехмерном случае при достаточно высоких концентрациях носителей заряда из-за экранирования кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в полупроводниках происходит экситонный переход Мотта. Так, например, в кремнии при $T = 300$ К концентрация носителей заряда, при которой реализуется экситонный переход Мотта, равна $8.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [1]. Возникает вопрос — что происходит по мере уменьшения размерности полупроводника. В этом случае не только изменяется характер экранирования, но и существенно увеличивается энергия ионизации примеси. Особенно сильного ее увеличения следует ожидать в квантовом пределе при одновременной реализации эффекта так называемого „диэлектрического усиления“, когда диэлектрическая проницаемость диэлектрической оболочки значительно меньше диэлектрической проницаемости полупроводника (см., например, [2]).

Как показано в работах [3,4], в квантовых ямах на основе GaAs/AlGaAs экситонный переход Мотта существует и проявляется при низких уровнях легирования (порядка $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$). Согласно [4], это связано с реализацией ситуации, когда ширина квантовых ям достаточно велика ($\sim 20 - 30$ нм). При таких размерах экранирование кулоновского взаимодействия носит смешанный характер, изменяясь от чисто двумерного на больших расстояниях в плоскости квантовой ямы до трехмерного на малых расстояниях. Аналогичная ситуация была реализована в работе [5], где при комнатной температуре помимо фотолюминесценции в стандартном нанопористом кремнии была исследована фотолюминесценция мезопористого кремния, изготовленного из материала с концентрацией дырок $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Средняя толщина

нитей в этих образцах составляла 6–8 нм. Максимум полосы фотолюминесценции был сдвинут в коротковолновую сторону по сравнению с краем поглощения объемного кремния, а зависимость интенсивности фотолюминесценции от интенсивности освещения носила квадратичный характер, что типично для зона-зонной излучательной рекомбинации. Эти результаты, по нашему мнению, свидетельствуют о наличии экситонного перехода Мотта. В данном случае экранирование кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, по-видимому, носило квази-трехмерный характер вследствие того, что диаметр нитей заметно превышал радиус экранирования Дебая r_D (при указанной концентрации дырок величина r_D в кремнии при комнатной температуре составляет около 1.5 нм). Энергия ионизации акцепторов в исследованных образцах пористого кремния не претерпевала существенного изменения по сравнению со случаем объемного материала. Хотя размерное квантование и имело место, однако уширение запрещенной зоны было относительно небольшим (десятки мэВ) и в экранировании принимали участие несколько подзон размерного квантования. В результате свойства исследованных образцов пористого кремния оказались близкими к свойствам обычного объемного кремния.

В настоящей работе проанализирован вопрос о возможности экситонного перехода Мотта в квантовых нитях меньшего диаметра (меньше боровского радиуса экситона в кремнии $a_B \approx 4$ нм), в частности в нанопористом кремнии. Показано, что в случае нанопористого кремния экситонный переход Мотта отсутствует вплоть до самых высоких уровней легирования исходного кремния. Это связано прежде всего с существенным увеличением энергии ионизации примеси и, как следствие, со значительным уменьшением концентрации свободных носителей заряда.

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

2. Теоретический анализ

Проанализируем вначале соотношения между боровским радиусом экситона a_B и средним расстоянием между экранирующими электронами в полупроводниках разной размерности при фиксированной концентрации донорных центров, учитывая, что по мере понижения размерности энергетическая глубина залегания мелких примесей возрастает (как и энергия связи экситона). При рассмотрении квантовых ям и квантовых нитей мы ограничимся рассмотрением квантового предела, когда электронами и дырками заполняются только первые квантованные подзоны.

Концентрация электронов $N_i = N_{ci} \exp[(E_f - E_c)/kT]$, т.е. их число в полупроводнике в единице объема в трехмерном случае ($i = 3$) или же их число, приходящееся на единицу площади квантовой ямы ($i = 2$) или на единицу длины квантовой нити ($i = 1$), как обычно, определяется из условия электронейтральности

$$\frac{N_{di}}{1 + \exp[(E_f - E_d)/kT]} = N_i, \quad (1)$$

где E_c , E_d и E_f — энергии дна зоны проводимости (с учетом квантования в квантово-размерных структурах), донорного уровня и уровня Ферми соответственно; $N_{d3} = N_d$, $N_{d2} = dN_d$, $N_{d1} = (\pi d^2/4)N_d$, где d — толщина квантовой структуры; $N_{c3} = N_c$, где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости для трехмерного случая, $N_{c2} = N_c^{2/3}$, $N_{c1} = N_c^{1/3}$.

Среднее расстояние R_i между электронами в кремнии в случае, когда $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_d - E_c = -0.01 \text{ эВ}$, $T = 300 \text{ К}$ составляет: $R_3 \approx 10 \text{ нм}$, $R_2 \approx N_{d2}^{-1/2} \approx 20 \text{ нм}$, $R_1 \approx N_{d1}^{-1} \approx 150 \text{ нм}$ для $d = 3 \text{ нм}$. Если же $E_d - E_c = -0.2 \text{ эВ}$, что типично для пористого кремния при использованной величине диаметра квантовой нити, то $R_1 \approx 1000 \text{ нм}$.

Проведенные оценки показывают, что при одинаковой объемной концентрации доноров среднее расстояние между электронами увеличивается по мере понижения размерности полупроводника, что связано, с одной стороны, с уменьшением эффективной плотности состояний в нижней зоне проводимости, а с другой стороны, с увеличением энергии ионизации доноров. Для проявления экситонного перехода Мотта необходимо, чтобы размер экситона в направлении его свободного движения ($\approx 2a_B$) был сравним с величиной R_i . С учетом того, что в кремнии $a_B \approx 4 \text{ нм}$, при использованных выше параметрах указанное условие выполняется только для объемного и двумерного полупроводников. Для квантовых нитей даже при $N_d = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ значение R_1 более чем на порядок превышает величину $2a_B$. При понижении температуры R_1 увеличивается еще больше, так что отношение $R_1/2a_B$ становится существенно больше единицы.

Таким образом, в нанокристаллическом пористом кремнии экситоны должны существовать вплоть до са-

мых высоких уровней легирования, что связано с малостью кулоновской энергии $q^2/\epsilon_0\epsilon_{eff}R_1$ по сравнению с энергией связи экситона E_x . Мажорированную оценку величины $q^2/\epsilon_0\epsilon_{eff}R_1$ для пористого кремния можно получить, полагая эффективную диэлектрическую проницаемость ϵ_{eff} равной диэлектрической проницаемости двуокиси кремния. Тогда даже без учета роста энергии ионизации доноров, при $R_1 = 150 \text{ нм}$ для указанной величины получается значение около 0.03 эВ , что, согласно [6], на порядок меньше энергии связи экситона E_x для кремниевой квантовой нити с диаметром 3 нм в окружении SiO_2 , т.е. приведенный выше критерий хорошо выполняется.

Разумеется, все сказанное выше справедливо и для случая, когда свободными носителями заряда являются дырки, т.е. для образцов нанокристаллического кремния, полученного из кремния p -типа. Поскольку мы получали пористый кремний электрохимическим травлением именно кремния p -типа, все дальнейшие расчеты выполнены с учетом данного обстоятельства.

Для полупроводниковой квантовой нити цилиндрической формы в диэлектрической матрице энергетические уровни носителей заряда, взаимодействующих с заряженным кулоновским примесным центром, определяются в результате решения следующего уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\Delta_\rho + \frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) + U_s(\rho) + U_b(\rho) + U_I(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $\mathbf{r} = \{\rho, z, \varphi\}$ — координаты носителя в цилиндрической системе координат, $\mathbf{r}_i = \{\rho_i, 0, 0\}$ — координаты примесного центра, $\Delta_\rho = d^2/d\rho^2 + (1/\rho)d/d\rho$, μ — эффективная масса носителя, зависящая от его местонахождения ($\mu = m_2$ для области $\rho < R$ внутри квантовой нити и $\mu = m_1$ для внешней области $\rho > R$, где R — радиус нити). Потенциальная энергия $U_s(\rho)$ описывает самовоздействие носителей заряда вследствие поляризации цилиндрической гетерограницы (так называемая потенциальная энергия сил изображения), слагаемое $U_b(\rho)$ позволяет учесть разрыв зон (проводимости δU_c или валентной δU_v , в зависимости от типа примеси) на гетерогранице; $U_b(\rho) = 0$ внутри нити и $U_b(\rho) = \delta U_{c(v)}$ в окружающей нить диэлектрике. Слагаемое $U_I(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i)$ является потенциальной энергией носителя в поле заряженного примесного центра и представляет собой сумму потенциальной энергии прямого кулоновского взаимодействия носителя с примесью и потенциальной энергии носителя в поле сил изображения данного центра. Аналитические выражения для потенциальных энергий $U_s(\rho)$ и $U_I(z, \rho, \rho_i)$ можно получить, используя стандартный метод функции Грина [7] при решении классического уравнения Пуассона с точечными зарядами носителя и примеси, аналогично тому, как это было

сделано в работе [8]:

$$U_s(\rho) = -\frac{e^2}{\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{m,0}) \times \int_0^{\infty} \frac{I_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R} K_m^2(\eta \rho) d\eta, \quad (3)$$

если $\rho > R$, и

$$U_s(\rho) = -\frac{e^2}{\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{m,0}) \times \int_0^{\infty} \frac{K_m(\eta R) K'_m(\eta R) \eta R}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R} I_m^2(\eta \rho) d\eta, \quad (4)$$

если $\rho < R$, где K_m и I_m — модифицированные функции Бесселя, ε_1 — диэлектрическая проницаемость барьерного материала вокруг квантовой нити ($\varepsilon_1 = 2.1$ в случае SiO_2), ε_2 — диэлектрическая проницаемость материала квантовой нити ($\varepsilon_2 = 11.7$ в случае кремниевой квантовой нити). Смещение дна зон (валентной или проводимости) в центре нити вследствие такого поляризационного самовоздействия составляет

$$U_s(0) = -\frac{e^2}{\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2} \int_0^{\infty} \frac{K_0(\eta R) K'_0(\eta R) \eta R}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K_0(\eta R) I'_0(\eta R) \eta R} d\eta. \quad (5)$$

Потенциальная энергия носителя заряда в поле противоположно заряженной примеси в такой квантовой системе для ситуации, когда и носитель и примесь находятся в барьерном материале за пределами квантовой нити (т.е. когда ρ и $\rho_i > R$), может быть представлена в следующем виде:

$$U_I(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{2e^2}{\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{m,0}) \exp(im\varphi) \times \int_0^{\infty} \frac{I_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R \cos(\eta z)}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R} K_m(\eta \rho) K_m(\eta \rho_i) d\eta. \quad (6)$$

Когда носитель находится внутри квантовой нити, а примесь — в окружающем барьерном материале, или же в обратном случае, имеем

$$U_I(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = -\frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{2e^2}{\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon} \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{m,0}) \exp(im\varphi) \times \int_0^{\infty} \frac{[K_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R - 0.5] \cos(\eta z)}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R} \times I_m(\eta \rho_{<}) K_m(\eta \rho_{>}) d\eta, \quad (7)$$

где $\varepsilon = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$. В последнем выражении $\rho_{<} = \rho$ и $\rho_{>} = \rho_i$, если $\rho < \rho_i$, и наоборот, $\rho_{<} = \rho_i$ и $\rho_{>} = \rho$,

если $\rho_i < \rho$. Наконец, когда и носитель и примесь находятся внутри квантовой нити (т.е. когда ρ и $\rho_i < R$)

$$U_I(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{2e^2}{\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2} \times \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{m,0}) \exp(im\varphi) \times \int_0^{\infty} \frac{K_m(\eta R) K'_m(\eta R) \eta R \cos(\eta z)}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K_m(\eta R) I'_m(\eta R) \eta R} I_m(\eta \rho) I_m(\eta \rho_i) d\eta. \quad (8)$$

Первые слагаемые в правых частях выражений (6)–(8) описывают прямое кулоновское взаимодействие между носителем и примесью, а вторые — опосредованное взаимодействие, обусловленное поляризацией гетерограницы заряженным примесным центром.

Расчет энергетического спектра носителя заряда в квазиодномерной квантовой яме в поле заряженной примеси был проведен в данной работе методом теории возмущений. Волновые функции искались в виде разложения

$$\Psi(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{2\pi} \sum_{mnj} C_{mnj} F_j(z) \chi_{mn}(\rho) \exp(im\varphi) \quad (9)$$

по собственным состояниям модельного гамильтониана, который, с одной стороны, достаточно хорошо аппроксимировал реальный гамильтониан в уравнении (2), а с другой — позволял разделить переменные поперечного (радиального) и продольного (вдоль нити) движения носителя заряда. В выражении (9) C_{mnj} являются коэффициентами разложения, m — азимутальными квантовыми числами, n — радиальными квантовыми числами, отвечающими уровням размерного квантования E_{mn} , j — квантовыми числами связанных состояний носителя на квазиодномерном кулоновском центре с энергиями связи E_j . Точность этого метода ограничена числом учитываемых слагаемых в выражении (9). Для основного состояния лишь слагаемые с $m = 0$ являются существенными, остальными можно пренебречь.

Волновые функции $\chi_{mn}(\rho)$ поперечного движения носителей в прямоугольной цилиндрической потенциальной яме с перенормированной высотой внешнего барьера $\delta\tilde{U} = \delta U_{c(v)} - U_s(0)$ и соответствующие энергии E_{mn} легко находятся стандартным методом, решая уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\Delta - \frac{m^2}{\rho^2} \right) \chi_{2,mn}(\rho) = E_{mn} \chi_{2,mn}(\rho) \quad (10)$$

для внутренней ($\rho < R$) и

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\Delta - \frac{m^2}{\rho^2} \right) + \delta U \right] \chi_{1,mn}(\rho) = E_{mn} \chi_{1,mn}(\rho) \quad (11)$$

для внешней ($\rho > R$) областей и сшивая функции и их потоки на гетерогранице. Внутри квантовой нити волновые функции поперечного движения $\chi_{mn}(\rho)$ с точностью до нормировочной константы являются функциями

Бесселя $J_m(k_{2,mn}\rho)$, а в области барьера — модифицированными функциями Бесселя $K_m(k_{1,mn}\rho)$, где квантовые волновые числа $k_{1,mn}$ и $k_{2,mn}$ и собственные энергии E_{mn} находятся из условия нетривиальной разрешимости системы граничных условий. Нормировочные константы определялись из условия нормировки $\int_0^\infty \chi_{mn}^2(\rho)\rho d\rho = 1$. Такая модельная система с перенормированной глубиной потенциальной ямы использовалась потому, что вклад смещения $U_s(0)$ является основным и легко учитывается в конечном результате. Остальная часть потенциальной энергии поляризационного самовоздействия дает значительно меньший вклад в собственно энергетические смещения уровней вследствие существенной взаимной компенсации вкладов внутренней и внешней областей нити (использовалась линейная аппроксимация хода полного одночастичного потенциала в непосредственной окрестности гетерограницы подобно тому, как это было сделано в работе [6]).

В качестве волновых функций продольного движения $F_j(z)$ служили собственные состояния следующего модельного одномерного уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dz^2} + \tilde{W}_C(z) \right] F_j(z) = E_j F_j(z), \quad (12)$$

где второе слагаемое в квадратных скобках $\tilde{W}_C = -e^2/\varepsilon_2(|z| + a)$ аппроксимирует прямое кулоновское взаимодействие $W_C = -e^2/\varepsilon^2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между носителем и примесью в нити. Ненулевой положительный параметр a в \tilde{W}_C позволяет оперировать полной системой состояний одномерного продольного движения носителя в квантовой нити в поле заряженного примесного центра, включая основное состояние (см. [9]). Если $a \rightarrow 0$, то энергия связи этого основного состояния становится бесконечно большой, а соответствующая волновая функция трансформируется в δ -функцию. По этой причине аппроксимация реального кулоновского взаимодействия в квантовой нити одномерным кулоновским взаимодействием $\tilde{W}_1^C(z) = -e^2/(\varepsilon_2|z|)$ ведет к потере нижайшего состояния и неполноте разложения (9). Конечные результаты, естественно, не должны зависеть от конкретной величины параметра a . Однако для быстрой сходимости ряда (9) имеет смысл использовать оптимизированное значение этого параметра. Если предметом интереса является нижайшее состояние носителя в квантовой нити в присутствии примесного центра, то значение параметра a должно быть рассчитано из требования наилучшей сходимости ряда именно для этого состояния. Это эквивалентно требованию наилучшей аппроксимации одномерным потенциалом $\tilde{W}_C(z)$ реального кулоновского взаимодействия, усредненного по поперечному движению носителей в квантовой нити в основном состоянии. В упрощенном варианте достаточно потребовать равенства в точке $z = 0$ значений \tilde{W}_C и реального кулоновского взаимодействия, усредненного по поперечному движению.

Как известно, для связанных состояний носителя в поле заряженного примесного центра решения уравнения (12) могут быть выражены через функции Уиттекера [9], $F_j(z) = C_j W_{\beta_j, 1/2}(\tilde{z})[z/|z|]^p$, где C_j — константа нормировки, p — индекс четности ($p = 1$ для нечетных и $p = 2$ для четных состояний), $\beta_j = (-E_j/Ry)^{-1/2}$, $Ry = m_2 e^4 / (2\hbar^2 \varepsilon_2^2)$, $\tilde{z} = 2(|z| + a) / (\beta_j r_B)$, $r_B = \hbar^2 \varepsilon_2 / (e^2 m_2)$. Из условия непрерывности волновой функции F и ее потока при $z = 0$ можно получить дисперсионные уравнения $W'_{\beta_j, 1/2}(2a/(r_B \beta_j)) = 0$ для четных и $W_{\beta_j, 1/2}(2a/(r_B \beta_j)) = 0$ для нечетных состояний, откуда определяются квантовые числа β_j и соответствующие собственные энергии E_j .

С выбранной системой базисных функций алгебраические уравнения для коэффициентов разложения C_{mnj} приобретают следующий стандартный вид:

$$(E - E_{mn} - E_j) C_{mnj} - \sum_{m'n'j'} T(m, m'; n, n'; j, j') C_{m'n'j'} = 0, \quad (13)$$

где $T(m, m'; n, n'; j, j')$ являются матричными элементами разницы гамильтонианов (исходного, с реальным кулоновским 3D-взаимодействием, и модельного) в базе волновых функций модельного гамильтониана. Энергетический спектр E_N ($N = 1, 2, 3, \dots$) связанных состояний носителя в квантовой яме в поле заряженной примеси определяется из условия нетривиального решения этой системы алгебраических уравнений (т.е. из секулярного уравнения для этой системы).

Для наноструктуры, образованной кремниевой квантовой нитью в SiO₂-оболочке, рассчитанные зависимости энергии ионизации акцепторов ($E_v - E_a$) от местонахождения атома примеси в поперечном направлении относительно оси нити приведены на рис. 1, а. Параметром теоретических кривых является диаметр нити. Как видно из рисунка, максимальную энергию ионизации (отсчитываемую от дна первой квантованной валентной подзоны) имеют атомы примеси, находящиеся на оси нити. По мере удаления от центра нити энергия ионизации акцептора уменьшается, хотя и остается достаточно большой вплоть до гетерограницы. Уменьшение величины E_a до нуля происходит тогда, когда атом примеси находится за пределами нити, т.е. в SiO₂.

На рис. 1, б приведены рассчитанные зависимости величины ($E_v - E_a$) от диаметра кремниевой квантовой нити для двух положений акцептора: в центре нити ($R_{imp} = 0$) и на границе с SiO₂ ($R_{imp} = R$).

Поскольку положения акцепторов вдоль нити распределены с некоторой вероятностью (например, равномерно), ясно, что концентрация дырок p будет флуктуировать вдоль нити. На рис. 2 приведены зависимости концентрации дырок в кремниевой нити от ее диаметра при $N_a = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $T = 300 \text{ К}$ для двух предельных случаев: 1 — все акцепторы находятся в центре нити (нижняя кривая), 2 — все акцепторы находятся на периферии нити (верхняя кривая). Понятно,

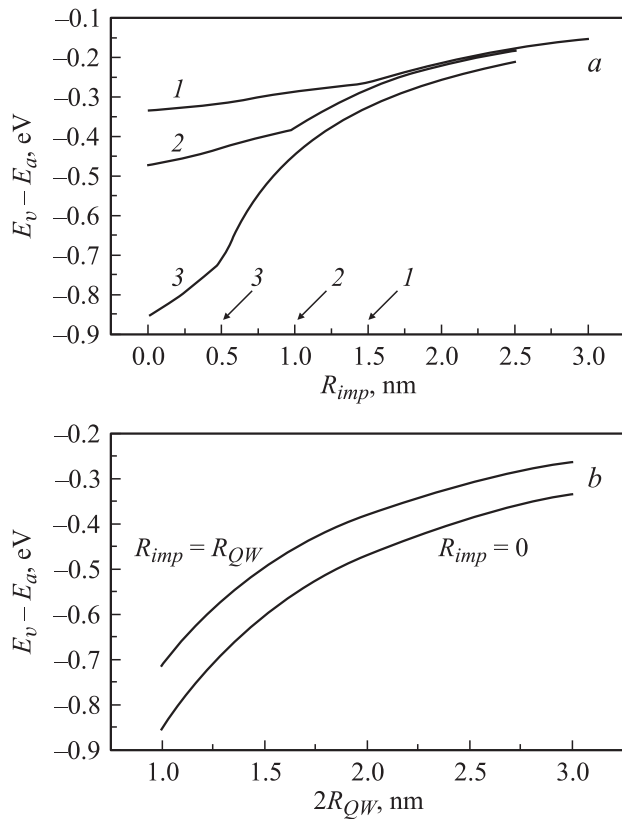


Рис. 1. Зависимости энергии ионизации акцепторов ($E_v - E_a$) от расстояния R_{imp} между примесным центром и осью квантовой нити Si, окруженной SiO_2 (a), и диаметра нити $2R_{QW}$ (b). На рис. 1, a диаметр нити равен, нм: 1 — 3, 2 — 2, 3 — 1. Стрелками показан радиус нити.

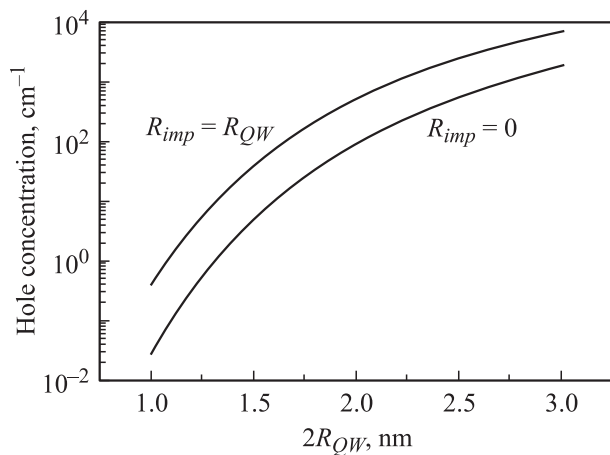


Рис. 2. Зависимости концентрации дырок в квантовой нити Si-SiO₂ от ее диаметра при $N_a = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $T = 300 \text{ К}$.

что в пренебрежении вкладом акцепторов, находящихся в SiO_2 , локальная концентрация дырок в нитях будет изменяться между этими предельными значениями. Пренебречь вкладом акцепторов в SiO_2 можно, во-первых, потому что толщина слоя SiO_2 , который реально слу-

жит поставщиком дырок в кремниевую нить, невелика ($\sim 1 \text{ нм}$), а во-вторых, концентрация акцепторов в SiO_2 в 2.7 раза меньше, чем в кремнии, из-за увеличения объема окисленного кремния по сравнению с неокисленным материалом. Как видно из рис. 2, даже в том случае, когда все акцепторы расположены на периферии нити, концентрация дырок при диаметре нити 3 нм и комнатной температуре оказывается на 2 порядка меньше концентрации акцепторов, которая в пересчете на единицу длины нити составляет $N_{1a} \approx 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что ионизировано не более 1% акцепторов, а остальные 99% неионизированы, т.е. находятся в нейтральном состоянии. Данный результат совпадает с выводами работы [10], в которой было показано, что по мере увеличения степени пористости пористого кремния, т.е. по мере уменьшения размера нитей, концентрация бора в слое остается постоянной, тогда как количество нейтральных атомов бора по отношению к оставшимся атомам кремния увеличивается.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для экспериментальной проверки выдвинутых в результате вышеприведенного численного расчета предположений нами исследовались фотолюминесценция нанокристаллического пористого кремния, полученного электрохимическим травлением кремния p -типа, с концентрацией акцепторов $4 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученные результаты сравнивались с аналогичными данными для образцов нанопористого кремния, приготовленных из слабо легированного материала p -типа.

В качестве подложек использовался монокристаллический кремний p -типа, слабо легированный, с удельным сопротивлением $\rho = 12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ($p = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и сильно легированный, с $\rho = 10 - 20 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ ($p = 4 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Слои пористого кремния получались анодным травлением кремния в этанольных растворах плавиковой кислоты. При травлении слабо легированных образцов использовался общепринятый состав $\text{HF} : \text{Et} = 1 : 1$, а для сильно легированного кремния электролит содержал меньшее количество кислоты в соответствии с рекомендациями работы [11] и небольшое количество воды — $\text{HF} : \text{Et} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 1$.

Режим травления: для слабо легированных образцов плотность тока была $j = 20 \text{ мА/см}^2$, продолжительность травления $t = 5 \text{ мин}$, для сильно легированных — $j = 25 \text{ мА/см}^2$, $t = 15 \text{ мин}$.

Для измерения фотолюминесценции (ФЛ) использовалась компьютеризованная спектральная установка на базе монохроматора МДР-2 и фотоумножителя ФЭУ-79, возбуждение ФЛ осуществлялось либо импульсным лазером с длиной волны $\lambda = 337 \text{ нм}$ и длительностью импульса $\sim 10 \text{ нс}$, либо непрерывным лазером ЛП-106

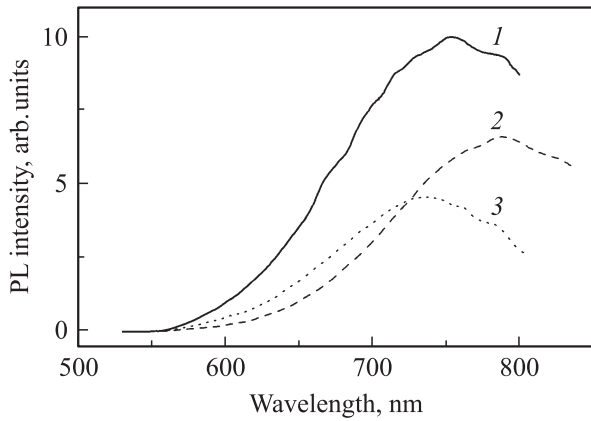


Рис. 3. Спектральные зависимости ФЛ ($T = 300$ К) образцов нанопористого кремния, приготовленных из сильно легированного (кривая 1) и слабо легированного материала (кривые 2, 3).

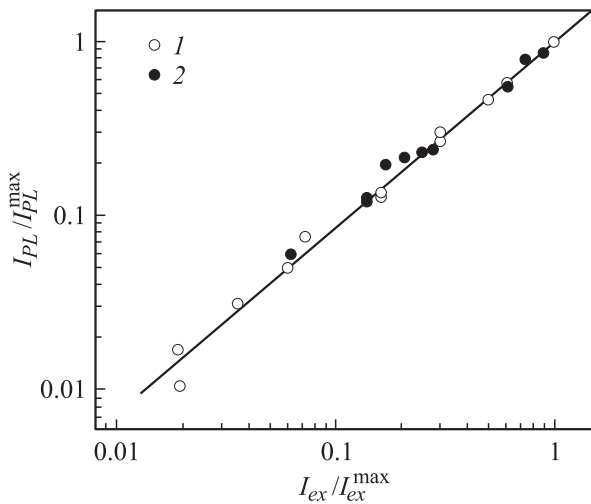


Рис. 4. Зависимости интенсивности ФЛ I_{PL} ($T = 300$ К) образцов нанопористого кремния от уровня возбуждения I_{ex} , 1 — слабо легированный материал, 2 — сильно легированный материал.

с выделенной длиной волны $\lambda = 514.5$ нм. Режимы измерения ФЛ — стационарный, квазистационарный (с большой задержкой момента регистрации ФЛ относительно импульса возбуждения) и времяразрешенные. Температурные измерения проводились в криостате с сапфировыми окнами для ввода и вывода излучения.

Максимальные мощности лазерных пучков, возбуждавших фотолюминесценцию, были: для непрерывного лазера ($\lambda = 0.5145$ мкм) — 20 мВт/см², для импульсного ($\lambda = 0.337$ мкм) — 10 кВт/см² в импульсе.

На рис. 3 приведены спектральные зависимости интенсивности ФЛ образцов нанопористого кремния, приготовленного из сильно легированного материала (кривая 1), и из материала с низким уровнем легирования (кривые 2 и 3). Оцененный по данным работы ([12], рис. 3) средний диаметр нитей нанопористого кремния,

полученного из сильно легированного материала, составлял 2.7 нм. Зависимости интенсивности ФЛ образцов нанопористого кремния от уровня возбуждения приведены на рис. 4: точки 1 — для образца, приготовленного из слабо легированного материала, а точки 2 — для образца из сильно легированного материала. На рис. 5 изображены температурные зависимости интенсивности ФЛ образцов нанопористого кремния, приготовленного из слабо легированного материала (кривая 1), и из сильно легированного материала (кривая 2).

Как видно из рис. 3–5, интенсивность фотолюминесценции образцов пористого кремния, полученного из сильно легированного кремния, сравнима с интенсивностью фотолюминесценции образцов нанокристалли-

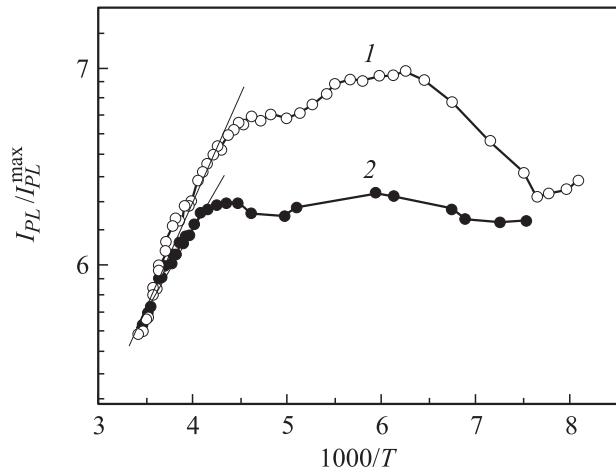


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности ФЛ образцов нанопористого кремния, приготовленных из слабо легированного (кривая 1) и сильно легированного материала (кривая 2).

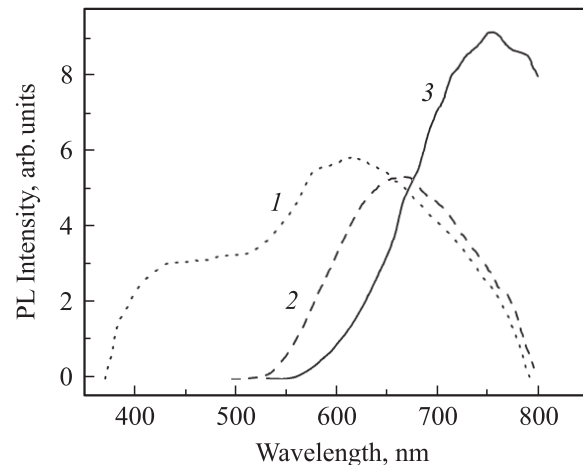


Рис. 6. Спектральные зависимости интенсивности ФЛ ($T = 300$ К) образцов нанопористого кремния, приготовленных из сильно легированного материала, при разных временах задержки момента детектирования сигнала относительно лазерного импульса. 1 — 80 нс, 2 — 480 нс, 3 — стационарный спектр.

ческого пористого кремния, полученного из кремния с удельным сопротивлением около 10 Ом·см. Люксамперные зависимости фотолюминесценции тех и других образцов линейны, что свидетельствует об экситонном механизме фотолюминесценции. Наконец, похожи и их температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции: при понижении температуры от комнатной вначале наблюдается экспоненциальный рост интенсивности ФЛ, а затем — участок насыщения и, в ряде случаев, — участок спада.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают наши выводы об отсутствии экситонного перехода Мотта в нанокристаллическом пористом кремнии, приготовленном из материала с очень высоким уровнем легирования. Следует отметить, что большую роль при этом играет эффект диэлектрического усиления, который приводит к дополнительному существенному возрастанию энергии ионизации примеси в кремниевых квантовых нитях с оболочкой из двуокиси кремния. Наличие в образцах пористого кремния значительного количества двуокиси кремния подтверждают полученные методом временного разрешения спектры ФЛ этих образцов (рис. 6) с сильно выраженной „быстрой“ полосой фотолюминесценции. Как известно (см., например, [13]), интенсивная коротковолновая полоса с малыми временами релаксации характерна именно для окисленных слоев пористого кремния.

Кроме того, результаты теоретического расчета, проведенного в настоящей работе, позволяют объяснить очень большое увеличение сопротивления нанопористого кремния по сравнению с исходным материалом без искусственного предположения о „вымывании“ атомов примеси при электрохимическом получении пористого кремния.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 1Ф Межгосударственной российско-украинской программы „Нанофизика и нанoeлектроника“, проект № 02.07/00129 Государственного фонда фундаментальных исследований), а также INTAS Call2001 NANO-0444.

О.М. Сресели благодарит за поддержку программы „Физика твердотельных наноструктур“ и „Низкоразмерные квантовые структуры“ Президиума РАН Российской Федерации.

Список литературы

- [1] A.V. Sachenko, Ju.V. Kryuchenko. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron* **3**, 150 (2000).
- [2] A. Shik. *J. Appl. Phys.*, **74**, 2951 (1993).
- [3] С.И. Губарев, И.В. Кукушкин, С.В. Товстоног, М.Ю. Акимов, И. Смет, К. Фон Клитцинг, В. Вегшайдер. *Письма ЖЭТФ*, **72**, 469 (2000).
- [4] Д.В. Кулаковский, С.И. Губарев, Ю.Е. Лозовик. *Письма ЖЭТФ*, **74**, 123 (2001).

- [5] М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **36**, 344 (2002).
- [6] Yu.V. Kryuchenko, A.V. Sachenko. *Physica*, **E 14**, 299 (2002).
- [7] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons Inc. N.Y.–London, 1962).
- [8] Е.А. Муляров, С.Г. Тиходеев. *ЖЭТФ*, **111**, 274 (1997).
- [9] R. Loudon. *Amer. J. Phys.*, **27**, 649 (1959).
- [10] G. Polisski, G. Dollinger, A. Bergmeier, D. Kovalev, H. Heckler, F. Koch. *Phys. St. Sol. (a)*, **168**, R1 (1998).
- [11] G. Polisski, H. Heckler, D. Kovalev, M. Schwartzkopff, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1107 (1998).
- [12] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *J. Luminesc.*, **80**, 65 (1999).
- [13] Д.Н. Горячев, Г. Полицкий, О.М. Сресели. *ФТП*, **32**, 1016 (1998); Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, О.М. Сресели. *ФТП*, **32**, 1122 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Features of exciton photoluminescence in doped quasi 1D-structures based on silicon

A.V. Sachenko, D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, O.M. Sreseli¹

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

¹ Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The dependencies of carrier concentration of silicon quantum wires surrounded by SiO₂ shells on the wire diameter and the impurity center position in the wires are theoretically analyzed. The ionization energy of dopant is shown to increase as diameters of wires and nanocrystals decrease. It leads, correspondingly, to effective decreasing of free carrier concentration and weakening of Coulomb interaction screening, which becomes practically unimportant in extremely thin quantum wires. As a result, in such nanostructures the photoluminescence should be determined by radiative recombination of excitons even in a case of high doping level. Experimental study of spectral, excitation intensity and temperature dependencies of photoluminescence in porous silicon structures obtained on both slightly and heavily doped silicon substrates confirms these conclusions.