

# Характеристики экситонов и экситонная фотолюминесценция структур с кремниевыми квантовыми точками

© И.М. Купчак, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко<sup>¶</sup>, А.В. Саченко, 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 31 мая 2005 г. Принята к печати 15 июня 2005 г.)

В приближении эффективных масс и квадратичного закона дисперсии проведен расчет энергии связи экситонов, энергии основного излучательного экситонного перехода и нуль-фононного излучательного времени жизни экситонов в кремниевых квантовых точках, находящихся в матрице  $\text{SiO}_2$ . Рассчитаны также спектры стационарной и время-разрешенной экситонной фотолюминесценции кремниевых квантовых точек, рассмотрена кинетика релаксации фотолюминесценции. Проведено сравнение теории с экспериментом. Показано, что основным фактором уширения спектральных полос фотолюминесценции в наноструктурах с кремниевыми квантовыми точками диаметром менее 4 нм является эффект квантово-мезоскопических флуктуаций, когда наличие даже одной оборванной связи на интерфейсе или одного собственного точечного дефекта или инородного атома в нанокристаллите такого размера или в его близком окружении сильно сказывается на энергии экситонного перехода.

PACS: 71.35.Gg, 78.55.-m, 78.67.Hc

## 1. Введение

В последние годы все больший практический интерес вызывают наноструктуры, содержащие кристаллические полупроводниковые квантовые точки (КТ) (см., например, [1–9]). Особое внимание уделяется исследованиям кремниевых и германиевых КТ в  $\text{SiO}_2$ -матрице, а также германиевых КТ в кремниевой матрице [9–12], что связано с их уникальными фотолюминесцентными и электролюминесцентными свойствами, способностью эффективно излучать свет в видимом или близком инфракрасном диапазонах при комнатных температурах. Однако модели, в рамках которых обычно ведутся расчеты энергетического спектра и других характеристик квазичастиц в КТ, на сегодняшний день нельзя назвать достаточно адекватными реальной ситуации. Их можно разделить на две основные группы.

К первой группе относятся модели, в которых используются кластерные методы расчета. Однако в этом случае возникает необходимость искусственного замыкания оборванных связей на границе кластера атомами водорода, кислорода или другими нейтрализующими атомами или молекулами для подавления сильных возмущений, вносимых в энергетический спектр этими связями. Кроме того, из-за огромного объема вычислений применение этого метода на практике зачастую ограничено кластерами до 2 нм в диаметре даже при полном игнорировании влияния на энергетический спектр реальной внешней среды. В действительности это влияние может быть весьма существенным, поскольку значительная (или даже определяющая) часть силовых линий поля кулоновского взаимодействия между зарядами в КТ может замыкаться именно через окружающую внешнюю среду. В частности, характер экранирования

барьерной областью взаимодействия между зарядами должен существенно влиять и на электронно-дырочные состояния в КТ.

Вторая группа моделей базируется на использовании метода огибающей волновой функции и характеристик зонного спектра, т.е. основана на твердотельном подходе при описании нанокристаллитов. Понятно, что эти модели более пригодны для описания КТ относительно больших размеров, когда заметную роль начинает играть фактор кристаллического строения КТ. На практике это происходит уже при размерах кристаллитов  $\geq 2$  нм, хотя, формально, расчеты в рамках таких моделей зачастую распространяют и на область КТ меньших размеров. В таком подходе в определенной степени можно учесть и влияние внешнего барьерного окружения, в том числе поляризацию гетерограницы носителями заряда. Понятно, что в случае полупроводниковой квантовой точки в диэлектрике (например, кремниевой квантовой точки в диоксиде кремния) пренебрежение этим эффектом может сильно сказаться на результатах расчета энергетических характеристик электронно-дырочных пар.

В данной работе проведены расчеты основных характеристик экситонов в сферических квантовых точках, учитывающие в первом приближении наряду с конечной высотой барьеров для электронов и дырок и эффект поляризации гетерограницы КТ.

## 2. Модель квантовой точки и спектр электронно-дырочных возбуждений

Рассмотрим случай сферической полупроводниковой квантовой точки (материал 1) радиуса  $R$ , расположенной в диэлектрической среде (материал 2). Параметрами

<sup>¶</sup> E-mail: kryuchenko@isp.kiev.ua

материала КТ в нашей простой модели являются диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_1$ , усредненные по направлениям эффективные массы электрона  $m_{e1}$  и тяжелой дырки  $m_{h1}$ . Аналогичные параметры диэлектрической матрицы вокруг КТ обозначим как  $\varepsilon_2$ ,  $m_{e2}$  и  $m_{h2}$ . Кроме того, в данной модели используются такие энергетические характеристики, как ширина запрещенной зоны  $E_g$  материала  $I$  и разрывы зон валентной  $U_h$  и проводимости  $U_e$  на гетерогранице полупроводник–диэлектрик. В данной модели предполагается, что наиболее низкие по энергии дырочные состояния КТ происходят из состояний тяжелых дырок  $\Gamma$ -долины зоны Бриллюэна кремния, тогда как электронные — из состояний энергетических минимумов зоны проводимости кремния, т.е. из состояний  $X$ -долин в окрестности точек зоны Бриллюэна типа  $\mathbf{K}_0 = 0.85 \cdot (2\pi/a)[1, 0, 0]$ . Волновые функции коррелированных кулоновским взаимодействием электронно-дырочных состояний (по аналогии с системами более высокой размерности эти состояния можно назвать также экситонными), отвечающие случаю нахождения электрона в  $X$ -долине объемного кремния, могут быть записаны в виде произведения

$$\Phi = \exp(i\mathbf{K}_0\mathbf{r}_e) \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_h$  — электронная и дырочная координаты. При такой записи полной волновой функции  $\Phi$  огибающие волновые функции  $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  экситонных состояний в КТ являются решением следующего уравнения Шредингера:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e(r_e)} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h(r_h)} \Delta_h + U_s(r_e) + U_s(r_h) + U_c(r_e) + U_v(r_h) + U_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \right] \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E - E_g) \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (2)$$

В этом уравнении слагаемые  $U_s$  являются потенциальными энергиями самовоздействия носителей заряда из-за поляризации гетероинтерфейса (потенциальные энергии поля сил собственных изображений), слагаемое  $U_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  описывает кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой (как прямое, так и косвенное через взаимодействие электрона с изображением дырки и дырки с изображением электрона). Составляющие потенциальной энергии  $U_c$  и  $U_v$  позволяют учесть разрыв зон проводимости и валентной зоны на гетерогранице Si–SiO<sub>x</sub>:

$$U_{c(v)}(r) = \begin{cases} 0, & \text{если } r < R \\ U_{e(h)}, & \text{если } r > R. \end{cases} \quad (3)$$

Для решения уравнения Шредингера (2) в сферической системе координат, связанной с КТ, подставим в это уравнение энергии  $U_s$  и  $U_{eh}$  в виде их разложений по сферическим гармоникам  $Y_{lm}$ . Для этого воспользуемся соответствующим разложением функции Грина  $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  для уравнения Пуассона рассматриваемой

системы, которая определяет электростатический потенциал в произвольной точке  $\mathbf{x}$ , созданный единичным зарядом, находящимся в точке  $\mathbf{x}'$  [13]:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l g_l(r, r') Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega'), \quad (4)$$

где радиальная часть  $g_l(r, r')$  в случае  $r' < R$  и  $r < R$  имеет вид

$$g_l(r, r') = \frac{4\pi}{\varepsilon_1(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{4\pi}{\varepsilon_1(2l+1)} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(l+1)}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2(l+1)} \frac{(r_{>} r_{<})^l}{R^{2l+1}}, \quad (5)$$

в случае  $r' > R$  и  $r > R$ , соответственно,

$$g_l(r, r') = \frac{4\pi}{\varepsilon_2(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{4\pi}{\varepsilon_2(2l+1)} \frac{l(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2(l+1)} \frac{R^{2l+1}}{(r_{>} r_{<})^{l+1}}, \quad (6)$$

а в случае нахождения заряда и точки наблюдения по разные стороны от гетерограницы

$$g_l(r, r') = \frac{4\pi}{\bar{\varepsilon}(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{1}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2(l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}. \quad (7)$$

В приведенных выражениях  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ , радиальная координата  $r_{>}$  равна большей из координат  $r$  и  $r'$ , а  $r_{<}$  — меньшей. Первое слагаемое в правых частях формул (5)–(7) соответствует обычному кулоновскому полю точечного единичного заряда, расположенного в точке  $\mathbf{x}'$  в среде с эффективной диэлектрической постоянной  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  или  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ , тогда как второе слагаемое является соответствующей составляющей электростатического поля сил изображений, которое возникает вследствие поляризации этим зарядом гетерограницы КТ.

Потенциальную энергию самовоздействия заряда  $e$ , находящегося в точке  $\mathbf{x}$ , можно определить как  $U_s(r) = e^2 G'(\mathbf{x}, \mathbf{x}')/2$ , где штрих возле функции Грина означает только ту ее часть, которая связана со вторым слагаемым в формулах (5) и (6), т.е. с полем сил собственного изображения. Таким образом,

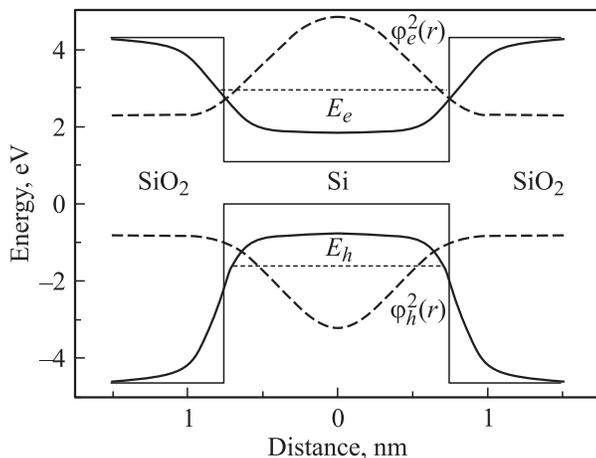
$$U_s(r) = \frac{e^2}{2R} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1} \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2(l+1)} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l} \text{ при } r < R \quad (8)$$

и

$$U_s(r) = -\frac{e^2}{2R} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2(l+1)} \left(\frac{R}{r}\right)^{2(l+1)} \text{ при } r > R. \quad (9)$$

Классический электростатический потенциал точечно-го заряда и, соответственно, потенциальная энергия самовоздействия имеют нефизическую расходимость вблизи гетерограницы,  $U_s(r) \sim e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(4\epsilon_{1,2}(\epsilon_1 + \epsilon_2))$ , где  $z = |R - r|$  — расстояние от заряда до гетерограницы. В реальных системах в действительности всегда существует некоторый переходный слой от материала квантовой ямы к материалу области барьера, в котором происходит плавное и непрерывное изменение параметров среды (в том числе и диэлектрической постоянной), поэтому реальный электростатический потенциал на гетерогранице будет непрерывным. Тем не менее погрешность, которую вносит такая нефизическая особенность классического потенциала самовоздействия можно минимизировать, поскольку в действительности вклады в собственно-энергетические сдвиги от переходных слоев с противоположных сторон от гетерограницы в значительной мере взаимно компенсируют друг друга. В простейшем случае это можно сделать, связав значения полных одночастичных потенциальных энергий  $U_{c(v)} + U_s$  на границах переходного слоя по разные стороны от гетерограницы линейной аппроксимацией. Границы переходного слоя при этом можно определить из условия равенства радиальных производных от  $U_s$  на этих границах и совпадения на самой гетерогранице значений полной одночастичной потенциальной энергии  $U_{c(v)} + U_s$ , полученных ее линейной экстраполяцией от противоположных границ переходного слоя к гетерогранице.

На рис. 1 для конкретного случая сферической КТ Si-SiO<sub>2</sub> диаметром  $D = 1.5$  нм приведены потенциальные ямы  $U_c(r)$  и  $U_v(r)$ , образованные разрывом зон проводимости и валентной на границе КТ (тонкие сплошные линии), а также полные эффективные одночастичные потенциальные ямы  $U_c(r) + U_s(r)$  и  $U_v(r) + U_s(r)$ , учитывающие поляризационное взаимодействие носителя заряда с этой границей (толстые сплошные линии). На этом же рисунке показаны нижайшие энергетические уровни размерного квантования электрона и дырки в



**Рис. 1.** Энергетическая схема кремниевой квантовой точки в матрице двуокиси кремния.

измененных поляризационным взаимодействием прямоугольных сферических потенциальных ямах, дно которых сдвинуто по отношению ко дну исходных ям  $U_c(r)$  и  $U_v(r)$  на величину

$$U_s(0) = \frac{e^2}{2R} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 \epsilon_2}. \quad (10)$$

В рамках теории возмущений двухчастичную волновую функцию  $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  имеет смысл искать в виде разложения по произведениям одночастичных волновых функций размерного квантования электрона и дырки именно в таких прямоугольных сферических потенциальных ямах со смещенным дном:

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{ij} C_{ij} \varphi_{e_i}^*(\mathbf{r}_e) \varphi_{h_j}(\mathbf{r}_h), \quad (11)$$

где  $i$  и  $j$  — наборы квантовых чисел, которые характеризуют состояния размерного квантования электронов и дырок в КТ (в каждой из таких наборов входят радиальное квантовое число  $n$ , орбитальное квантовое число  $l$  и магнитное квантовое число  $m$ ). В этом случае главный вклад в собственно-энергетические одночастичные сдвиги дает смещение дна потенциальной ямы  $U_s(0)$ , которое легко учитывается в конечном результате. Остальная часть потенциальной энергии поляризационного самовоздействия дает значительно меньшие вклады в энергию одночастичных и экситонных состояний в КТ, и поэтому ее можно рассматривать как малое возмущение по отношению к сферическим прямоугольным потенциальным ямам для электронов и дырок со смещенным дном. Состояния размерного квантования электрона ( $i = e$ ) и дырки ( $i = h$ ) в таких потенциальных ямах описываются волновыми функциями

$$\varphi_{i,nlm}(\mathbf{r}_i) = A_{i,nl} \left[ \theta(R - r_i) J_l(k_{i,nl} r_i) + \theta(r_i - R) \frac{J_l(k_{i,nl} R)}{K_l(\eta_{i,nl} R)} K_l(\eta_{i,nl} r_i) \right] Y_{lm}(\Omega_i), \quad (12)$$

где  $\theta(x)$  является ступенчатой  $\theta$ -функцией,  $k_{i,nl} = [2m_{i1} E_{i,nl}]^{1/2}/\hbar$ ,  $\eta_{i,nl} = [2m_{i2} (\tilde{U}_i - E_{i,nl})]^{1/2}/\hbar$ ,  $J_l$  и  $K_l$  — обычная и модифицированная сферические функции Бесселя, величины  $\tilde{U}_i = U_i - U_s(0)$  характеризуют глубины потенциальных ям со смещенным дном, уровни энергии  $E_{i,nl}$ , отсчитываемые от дна этих ям, определяются из дисперсионного уравнения

$$\frac{k_i R}{m_{i1}} \frac{J_{l+1}(k_i R)}{J_l(k_i R)} - \frac{\eta_i R}{m_{i2}} \frac{K_{l+1}(\eta_i R)}{K_l(\eta_i R)} - l \frac{m_{i2} - m_{i1}}{m_{i2} m_{i1}} = 0, \quad (13)$$

а нормировочная константа  $A_{i,nl}$  равна

$$A_{i,nl} = \left\{ \frac{R^3}{2} J_l^2(kR) \left[ \frac{J_{l+1}^2(kR)}{J_l^2(kR)} + \frac{K_{l+1}^2(\eta R)}{K_l^2(\eta R)} \right] - \frac{2l+1}{R} \left( \frac{J_{l+1}(kR)}{kJ_l(kR)} + \frac{K_{l+1}(\eta R)}{\eta K_l(\eta R)} \right) \right\}^{-\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

В последнем выражении волновые числа  $k_{i,nl}$  и  $\eta_{i,nl}$  в целях сокращения записи фигурируют без нижних индексов.

Система алгебраических уравнений для коэффициентов разложения  $C_{ij}$  экситонной волновой функции  $\Psi(r_e, r_h)$  по произведениям таких базисных волновых функций выглядит следующим образом:

$$(E - E_g - E_{e,i} - E_{h,j} - 2U_s(0))C_{ij} - \sum_{i'j'} \langle ij|T|i'j'\rangle C_{i'j'} = 0, \quad (15)$$

где индексы  $i$  и  $i'$  являются наборами квантовых чисел  $(n, l, m)$  и  $(n', l', m')$  одночастичных электронных состояний, индексы  $j$  и  $j'$  — соответствующими наборами квантовых чисел одночастичных дырочных состояний. Оператор возмущения  $T$  включает в себя кулоновскую часть исходного гамильтониана:

$$T = \tilde{U}_s(r_e) + \tilde{U}_s(r_h) + U_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (16)$$

где  $\tilde{U}_s(r) = U_s(r) - U_s(0)$  при  $r < R$ , и  $\tilde{U}_s(r) = U_s(r)$  при  $r > R$  является остаточной частью потенциальной энергии поляризационного самовоздействия, а  $U_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -e^2 G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  — оператор электронно-дырочного взаимодействия, матричный элемент которого может быть представлен в виде

$$\langle ij|U_{eh}|i'j'\rangle = -e^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l I_l(ij, i'j') H_{lm}(ij, i'j'). \quad (17)$$

В формуле (17)  $I_l(ij, i'j')$  — это интеграл от радиальной части оператора электронно-дырочного взаимодействия,

$$I_l(ij, i'j') = \int \int f_i^e(r) f_j^h(r') g_l(r, r') f_{i'}^e(r) f_{j'}^h(r') r^2 r'^2 dr dr', \quad (18)$$

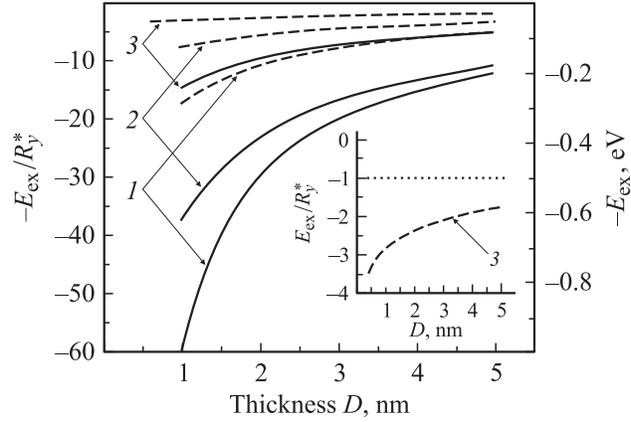
где  $f_i^e$  и  $f_j^h$  являются радиальными составляющими электронных и дырочных волновых функций  $\varphi_{nlm}$  (12), а  $H_{lm}(ij, i'j')$  — интеграл от угловой части,

$$H_{lm}(ij, st) = \iint Y_{l_i m_i}^*(\Omega) Y_{l_s m_s}(\Omega) Y_{l_t m_t}(\Omega) Y_{l_j m_j}(\Omega') Y_{l_i m_i}^*(\Omega') Y_{l_m}^*(\Omega') d\Omega d\Omega'. \quad (19)$$

Используя правило сложения моментов, можно выразить  $H_{lm}(ij, st)$  через  $3j$ -символы Вигнера [14]:

$$H_{lm}(ij, st) = \frac{2l+1}{4\pi} \sqrt{(2l_i+1)(2l_j+1)(2l_s+1)(2l_t+1)} \times \begin{pmatrix} l_i & l_j & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_s & l_t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_i & l_j & l \\ m_i & m_j & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_s & l_t & l \\ m_s & m_t & m \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Из формулы (20) следует, что вследствие „правила треугольников“ ненулевыми в сумме (17) будут лишь



**Рис. 2.** Результаты расчета энергии связи экситона как функции квантующего размера  $D$  кремниевых квантовых точек (кривые 1), нитей (2) и ям (3) в  $\text{SiO}_2$ -матрице. Сплошные кривые получены с учетом эффекта диэлектрического усиления, а штриховые — без такого учета. На вставке — кривая 3 в увеличенном по шкале энергий участке, актуальном для случая квантовых ям в отсутствие эффекта диэлектрического усиления.  $R_y^*$  — энергия связи экситона в объемном кремнии [1].

те слагаемые, для которых выполняются условия

$$m_i - m_s = m_j - m_t = m, \quad |l_i - l_s| \leq l \leq |l_i + l_s|$$

$$\text{и} \quad |l_j - l_t| \leq l \leq |l_j + l_t|. \quad (21)$$

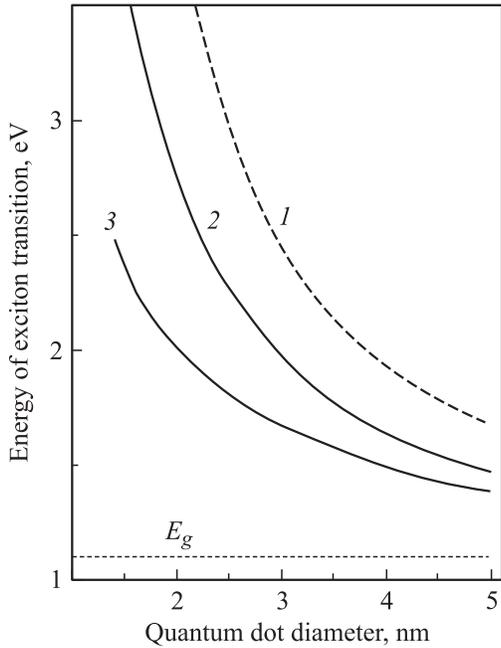
Энергетический спектр двухчастичных (экситоноподобных) состояний  $E_N$  (где  $N = 0, 1, 2, \dots$  — квантовые числа, характеризующие эти состояния) и соответствующие волновые функции этих возбуждений находятся стандартным образом из условия нетривиального решения системы алгебраических уравнений (15) для коэффициентов разложения  $C_{ij}$  двухчастичной волновой функции по произведениям одночастичных волновых функций.

На рис. 2 представлены результаты расчета энергии связи основного состояния экситона  $E_{ex}$  (сплошная кривая 1) как функции диаметра  $D$  кремниевой квантовой точки ( $\epsilon_1 = 11.7$ ), находящейся в матрице  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_2 = 2.1$ ). Для сравнения на этом же рисунке приведены аналогичные зависимости  $E_{ex}$  в кремниевой квантовой нити (кривая 2) и квантовой яме (кривая 3), ранее рассчитанные в [15,16]. Штриховые кривые на рис. 2 соответствуют гипотетической ситуации равенства диэлектрических проницаемостей полупроводника и диэлектрика ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 11.7$ ).

На рис. 3 приведены результаты расчета основного экситонного состояния квантовой точки для разных высот барьеров на границе с матрицей.

Эти рисунки наглядно демонстрируют основные результаты данного раздела:

1) энергия связи экситона в квантово-размерной  $\text{Si-SiO}_2$ -структуре сильно зависит от ее размерности и степени пространственного ограничения;



**Рис. 3.** Энергия основного экситонного перехода как функция диаметра  $D$  кремниевых квантовых точек в  $\text{SiO}_x$ -матрице. Кривая 1 отвечает приближению бесконечно высоких барьеров, кривая 2 получена для реальных электронных и дырочных барьеров в структуре  $\text{Si-SiO}_2$ , а кривая 3 — в структуре  $\text{Si-SiO}_x$  с  $x = 1.5$ .

2) различия в диэлектрических проницаемостях точки и матрицы обеспечивают эффект диэлектрического усиления;

3) полная энергия основного экситонного излучательного перехода сильно зависит от высоты барьеров для электронов и дырок на границе квантовая точка–матрица. В идеализированной модели бесконечно высоких барьеров энергии перехода оказывается сильно завышенной по сравнению с реальной ситуацией.

### 3. Расчет характеристического времени излучательной рекомбинации электронно-дырочных возбуждений в КТ

Расчет вероятности излучательной электронно-дырочной рекомбинации в КТ проведем по стандартной схеме, учитывающей два основных состояния системы электронов верхних оболочек (валентных электронов) и фотонов. Будем считать, что начальное состояние системы характеризуется незаполненными состояниями электромагнитного поля и заселенным экситоноподобным состоянием с энергией  $E_N$  и поляризацией  $\sigma$ , а конечное — незаселенными экситоноподобными состояниями и заселенным фотонным состоянием с энергией  $\hbar\omega$ , волновым вектором  $\eta$  и поляризацией  $\lambda$ .

В соответствии с „золотым правилом“ вероятность перехода между этими состояниями системы в единицу времени равна  $W_{N\sigma\eta\omega\lambda} = (2\pi/\hbar)|U_{N\sigma\eta\omega\lambda}|^2\delta(E_N - \hbar\omega)$ , где  $U_{N\sigma\eta\omega\lambda}$  — матричный элемент оператора электрон-фотонного взаимодействия  $U = -en/(mc)\sum_l \mathbf{A}(\mathbf{r}_l)\mathbf{p}_l$ , в котором сумма берется по всем валентным электронам, причем  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_l)$  — 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, а  $n$  — коэффициент преломления. Для квантованного электромагнитного поля вектор-потенциал имеет вид  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = [2\pi\hbar/(V\omega)]^{1/2}(c/n)\mathbf{e}_\lambda \exp(i\boldsymbol{\eta}\mathbf{r})$ , где  $V$  — объем системы,  $\omega$  — частота фотона,  $\boldsymbol{\eta}$  — его волновой вектор,  $\mathbf{e}_\lambda$  — единичный вектор поляризации.

Ограничимся в дальнейшем одночастичным приближением этой многоэлектронной задачи. Кроме того, при построении волновых функций многоэлектронной системы будем использовать состояния только двух зон (проводимости и валентной), т.е. будем считать, что лишь состояния этих двух зон принимают участие в процессе излучательной рекомбинации. Волновая функция электронной подсистемы в упрощенном виде (без спиновых переменных) в случае, когда все электроны заполняют нижайшие по энергии состояния, может быть записана в форме антисимметризованного произведения узловых функций Ванье валентной зоны [17]:  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Q) = A\Pi_{i,v} a_{\mathbf{q}_i,v}^V(\mathbf{r}_j)$ , где  $\mathbf{q}_i$  — координаты узлов решетки, общее количество которых равно  $Q$ ,  $\mathbf{r}_j$  — координаты электронов,  $A$  — оператор антисимметризации,  $a_{\mathbf{q}_i,v}^V$  —  $p$ -подобные состояния Ванье валентной зоны, локализованные в узлах  $\mathbf{q}_i$  и характеризующиеся индексом поляризации  $v = 1, 2, 3$ . В случае, когда один из электронов переведен в состояние, отвечающее зоне проводимости, волновая функция коррелированного электронно-дырочного движения  $\Psi_{N\sigma}$  может быть записана в виде суперпозиции волновых функций типа  $X_{\mathbf{nm}}^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Q) = A\Pi_{i,v} a_{\mathbf{q}_i \neq \mathbf{n}, v \neq \sigma}^V(\mathbf{r}_j) a_{\mathbf{m}}^C(\mathbf{r}_{j' \neq j})$ :

$$\Psi_{N\sigma} = \sum_{\mathbf{nm}} C_{\mathbf{nm}}^N X_{\mathbf{nm}}^\sigma. \quad (22)$$

Узловая волновая функция  $X_{\mathbf{nm}}^\sigma$  отвечает одному из возбужденных энергетических состояний многоэлектронной системы, в котором электрон с  $\sigma$ -поляризованного состояния Ванье валентной зоны в узле  $\mathbf{n}$  переведен в состояние Ванье зоны проводимости, локализованное на узле  $\mathbf{m}$ . Коэффициенты разложения  $C_{\mathbf{nm}}^N$  по сути являются не чем иным, как „размазанной“ по ячейкам огибающей волновой функции экситоноподобного состояния  $\Phi_N(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  типа (1), т.е.  $C_{\mathbf{nm}}^N = \Phi_N(\mathbf{m}, \mathbf{n})\nu_0$ , где  $\nu_0$  — объем элементарной ячейки. Поэтому, вычисляя матричный элемент  $U_{N\sigma\eta\omega\lambda} = \langle \Psi_0 | U_{\eta\omega\lambda} | \Psi_{N\sigma} \rangle$ , дискретную сумму по ячейкам можно заменить на интегрирование по непрерывным переменным огибающей функции  $\Phi_N(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ . Учитывая локальный характер функций Ванье (их практически полную пространственную локализацию в пределах соответствующих элементарных

ячеек) и выполнив интегрирование по многочастичным переменным  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Q$ , получим следующую промежуточную формулу:

$$U_{N\sigma}\eta_{\omega\lambda} = \frac{ie\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega}} \int \Psi_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}) e^{i(\mathbf{K}_0 + \boldsymbol{\eta})\mathbf{r}} d\mathbf{r} \times \int_{v_0} a_{V\sigma}^*(\mathbf{r}') (\mathbf{e}_\lambda \nabla_{\mathbf{r}'} a_C(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (23)$$

где интегрирование во втором интеграле ведется в пределах элементарной ячейки,  $\Psi_N$  — волновая функция экситоноподобного состояния в КТ типа (11) с энергией перехода  $E_N$ . Вследствие коммутации гамильтониана многоэлектронной системы с оператором импульса отдельного электрона этот интеграл можно записать в виде

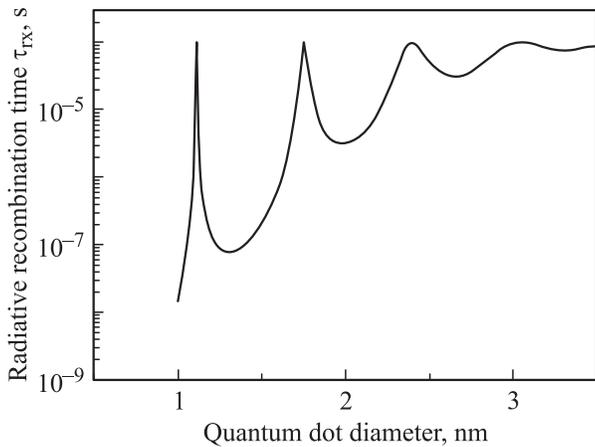
$$\langle V\sigma | \mathbf{e}_\lambda \nabla | C \rangle = -(mE_N/\hbar^2) \int_{v_0} a_{V\sigma}^*(\mathbf{r}') (\mathbf{e}_\lambda \mathbf{r}') a_C(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -mE_N (\mathbf{e}_\lambda \mathbf{p}_{0\sigma}) / (e\hbar^2),$$

где  $\mathbf{p}_{0\sigma}$  — дипольный момент перехода между состоянием Ванье зоны проводимости и  $\sigma$ -ориентированным состоянием Ванье валентной зоны, локализованными на одной и той же ячейке (параметр, не зависящий от конкретного положения ячейки).

Для расчета полной вероятности  $W_N^r$  спонтанного излучательного электронно-дырочного перехода в КТ с энергией  $E_N$  следует просуммировать вероятности переходов  $W_{N\sigma}\eta_{\omega\lambda}$  во все возможные конечные состояния системы с учетом всех законов сохранения:

$$W_N^r = \sum_{\lambda=1,2} \frac{V}{(2\pi)^3} \times \int d\boldsymbol{\eta} \int \delta(\omega - c\boldsymbol{\eta}/n) \frac{2\pi}{\hbar} |V_{N\sigma}\eta_{\omega\lambda}|^2 \delta(E_N - \hbar\omega) d\omega. \quad (24)$$

В последней формуле интеграл по частоте с  $\delta$ -функцией  $\delta(\omega - c\boldsymbol{\eta}/n)$  в подынтегральном выражении введен фор-



**Рис. 4.** Зависимость характеристического времени излучательного нуль-фононного экситонного перехода в квантовой точке Si-SiO<sub>2</sub> от ее диаметра.

мально для облегчения учета в явном виде закона дисперсии фотонов. Используя известное разложение [13]

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} i^L j_L(kr) \sum_{\mu=-L}^L Y_{L\mu}^*(\Omega_r) Y_{L\mu}(\Omega_k), \quad (25)$$

где  $j_L$  — сферические функции Бесселя, и учитывая, что  $\boldsymbol{\eta} \ll K_0$  (вследствие чего в сумме фактически остается лишь одно слагаемое с  $L = \mu = 0$  при выборе полярной оси вдоль направления  $\mathbf{K}_0$ ), после интегрирования по волновому вектору  $\boldsymbol{\eta}$  и частоте  $\omega$  фотонных состояний в формуле (24) можно получить следующее окончательное выражение для полной вероятности излучательной рекомбинации  $W_N^r$ :

$$W_N^r = \frac{4}{3} \left( \frac{E_N}{\hbar} \frac{n}{c} \right)^3 \frac{p_0^2}{\hbar} \times \left| \sum_{n_e, n_h, m, l} C_{n_e, m, l, n_h, m, l}^N \int f_{n_e l}^e(r) f_{n_h l}^h(r) j_0(K_0 r) r^2 dr \right|^2, \quad (26)$$

где  $p_0$  — модуль дипольного момента перехода  $\mathbf{p}_{0\sigma}$  (одинаковый для переходов с разными  $\sigma$  в кристалле кубической симметрии),  $C_{n_e, m, l, n_h, m, l}^N$  — коэффициенты разложения огибающей волновой функции экситоноподобного состояния с энергией перехода  $E_N$  по произведениям базисных электронных и дырочных функций размерного квантования в формуле (11),  $f_{n l}^e$  и  $f_{n l}^h$  — соответствующие радиальные части этих электронных и дырочных функций. Видно, что, как и в случае кремниевых квантовых ям и квантовых нитей [15], вероятность электронно-дырочного излучательного перехода в кремниевых КТ будет немонотонной функцией их диаметра  $D$  вследствие осцилляций интеграла перекрытия электронных и дырочных волновых функций в формуле (26), обусловленных наличием быстроосциллирующей составляющей  $j_0(K_0 r)$  в электронной волновой функции.

На рис. 4 представлена зависимость полного характеристического излучательного времени жизни экситонов  $\tau_{rx}$  в квантовой точке Si-SiO<sub>2</sub> от ее диаметра. Расчет проведен в предположении существования двух основных каналов излучательной рекомбинации в кремниевой КТ: 1) обычного канала излучательной рекомбинации экситонов в кремнии с участием фононов с характеристическим временем  $\tau_{rx}^i \approx 10^{-4}$  с и 2) нуль-фононного (псевдопрямого) канала излучательной рекомбинации с характеристическим временем  $\tau_{rx}^d = 1/W_0^r$ . Полное характеристическое время излучательного экситонного перехода определяется в этом случае по закону сложения обратных величин,  $1/\tau_{rx} = 1/\tau_{rx}^i + 1/\tau_{rx}^d$ . Из рис. 4 видно, что время  $\tau_{rx}$  в квантовых точках даже весьма близких размеров может отличаться на порядки. Это может являться одним из факторов, объясняющих хорошо известный результат экспериментальных микрофотолюминесцентных исследований наноструктур с кремниевыми квантовыми точками, заключающийся в том, что одни квантовые точки светятся достаточно

ярко, а аналогичные другие — слабо или вообще не светятся.

#### 4. Экситонная фотолюминесценция в кремниевых КТ

В нашем дальнейшем анализе ограничимся рассмотрением диапазона КТ достаточно малых размеров, когда энергия связи экситона велика ( $\geq 0.3$  эВ) и наличием квазисвободных электронно-дырочных пар при комнатных температурах можно пренебречь. Тогда уравнение генерационно-рекомбинационного баланса для отдельной КТ диаметром  $D$  принимает вид

$$\frac{dn_x(D)}{dt} + \frac{n_x(D)}{\tau_x(D)} = c\alpha(D)D^3I, \quad (27)$$

где  $n_x(D)$  — полное количество экситонов в КТ, находящихся в основном энергетическом состоянии,  $I$  — интенсивность освещения,  $\alpha(D)$  — коэффициент поглощения,  $c$  — формфактор ( $c \approx 1$  для кубической КТ,  $c \approx \pi/6$  для сферической КТ),  $\tau_x(D)$  — полное время жизни экситонов в КТ,  $1/\tau_x(D) = 1/\tau_{rx}^d(D) + 1/\tau_{rx}^i(D) + 1/\tau_{nx}(D)$ , где  $\tau_{nx}(D)$  — безызлучательное время жизни экситонов.

В стационарном случае имеем

$$n_x(D) = c\alpha(D)D^3I\tau_x(D). \quad (28)$$

Интегральная интенсивность экситонной линии люминесценции, соответствующая энергии экситонного перехода  $E(D)$ , в этом случае равна

$$\tilde{J}_{PL}(E) = c\alpha(D)D^3I\tau_x(D)/\tau_{rx}(D), \quad (29)$$

где  $\tau_{rx}(D)$  — полное характеристическое время излучательного экситонного перехода,

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

В случае ансамбля нанокристаллов, характеризующегося некими (например, гауссовскими) распределениями КТ по размерам вокруг нескольких наиболее вероятных размеров  $\bar{D}_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , спектральную плотность экситонной фотолюминесценции (ФЛ) с учетом дополнительного (не связанного с разбросом размеров КТ) уширения полос ФЛ квантовых точек из-за эффекта квантово-мезоскопических флуктуаций можно выразить в виде

$$I_{PL}(E) = \int \sum_{i=1}^n a_i \tilde{J}_{PL}(\xi) f_G(D(\xi), \bar{D}_i, \sigma_i) \frac{\partial D}{\partial \xi} \times \frac{\Gamma(\xi)}{(E - \xi)^2 + \Gamma(\xi)^2/4} d\xi, \quad (30)$$

где  $f_G(D, \bar{D}_i, \sigma_i) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma_i) \exp[-(D - \bar{D}_i)^2/2\sigma_i^2]$ ,  $\sigma_i$  — среднеквадратичный разброс толщин КТ в окрестности  $\bar{D}_i$ ,  $a_i$  — весовой коэффициент соответствующего гауссиана,  $\Gamma(\xi)$  — зависящий от энергии перехода (т.е. от диаметра  $D$ ) параметр мезоскопического

уширения, величина  $D$  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 лазерного возбуждения длительностью  $t_i$  определяется выражением

$$\tilde{J}_{PL}(E, t) = c\alpha(D)D^3I[t_i/\tau_{rx}(D)] \exp(-t/\tau_x(D)). \quad (31)$$

Аналогично стационарному случаю, в случае некоего распределения размеров КТ по размерам кинетика затухания интегральной интенсивности ФЛ описывается формулой

$$I_{int}^{PL}(t) = c \int_{D_{min}}^{D_{max}} [\alpha(\xi)\xi^3 \exp(-t/\tau_x(\xi)) t_i/\tau_{rx}(\xi)] f_G(\xi, \bar{D}, \sigma) d\xi, \quad (32)$$

где  $f_G(D, \bar{D}, \sigma)$  — соответствующая функция распределения.

Спектральная плотность экситонной ФЛ ансамбля квантовых точек, измеренная с временной задержкой  $t_d$  после импульса возбуждения, по аналогии с выражением (30) может быть записана в виде

$$I_{PL}(E, t_d) = \int \sum_{i=1}^n a_i \tilde{J}_{PL}(\xi, 0) \tau_x(D) \times \left[ \exp\left(-\left(\frac{T_d}{\tau_x(D)}\right)\right) - \exp\left(-\left(\frac{T_d + T_s}{\tau_x(D)}\right)\right) \right] \times f_G(D(\xi), \bar{D}_i, \sigma_i) \frac{\partial D}{\partial \xi} \frac{\Gamma(\xi)d\xi}{(E - \xi)^2 + \Gamma(\xi)^2/4}, \quad (33)$$

где величина  $\tilde{J}_{PL}(\xi, 0)$  задается выражением (31), взятым при  $t = 0$ ,  $t_d$  — время задержки,  $T_s$  — время строба.

#### 5. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

Прежде всего отметим, что результаты нашего анализа особенностей экситонной ФЛ кремниевых квантовых точек, находящихся в окружении  $\text{SiO}_x$ , во многом близки к результатам, полученным для случая кремниевых нитей [18].

В обоих случаях непрямоугольность полупроводника приводит к осциллирующему характеру зависимости экситонного нуль-фонового излучательного времени жизни от размера квантово-размерного объекта. В экспериментально полученных спектрах ФЛ такого материала может наблюдаться не одна, а две или более основных полос ФЛ, причем кинетика релаксации ФЛ будет неэкспоненциальной. Кроме того, в ФЛ квантовых точек должен проявляться квантовый мезоскопический эффект, обусловленный тем, что в объектах с малым

числом частиц локальные флуктуации физических величин (в том числе и энергии экситонных состояний) могут становиться весьма значительными (например, из-за различного рода флуктуаций атомного масштаба во внутреннем строении квантово-размерных объектов, их интерфейса или ближайшего внешнего окружения).

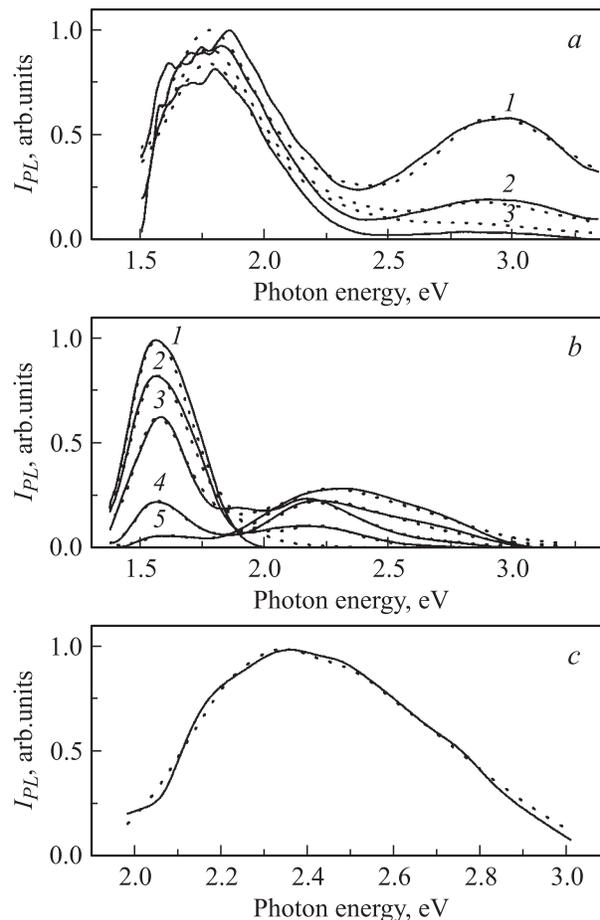
Нами были рассмотрены экспериментальные спектры ФЛ квантово-размерных структур Si-SiO<sub>2</sub>, полученных разными методами и близких по строению к модели „кремниевая квантовая точка в матрице из SiO<sub>2</sub>“. Это — а) слои нанопористого кремния, полученного электрохимическим травлением (100)-ориентированного кремния *p*-типа с удельным сопротивлением  $\rho = 12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  ( $p = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и последующей постанодной обработкой для формирования оксида кремния [18]; б) структуры с кремниевыми квантовыми точками различных размеров, полученные методом лазерного осаждения [19] и в) кремниевые КТ, полученные методом распыления кремниевой мишени пучком электронов в электронном ускорителе [20].

Экспериментальные и теоретические спектры ФЛ для всех трех типов структур показаны на рис. 5, *a, b, c* соответственно.

На рис. 5, *a* приведены спектры импульсной ФЛ, измеренные с временной задержкой относительно максимума возбуждающего лазерного импульса. При согласовании теоретических зависимостей с экспериментом предполагалось, что низкоэнергетическая полоса ФЛ в основном обусловлена свечением квантовых нитей, а высокоэнергетическая — свечением квантовых точек, образующихся из-за образования перетяжек в квантовых нитях при сильном окислении кремния. Как видно из этих кривых, в низкоэнергетической части спектра наблюдается достаточно хорошее согласие данных эксперимента с результатами расчета для квантовых нитей [18]. В высокоэнергетической части спектра неплохое количественное согласие между экспериментом и теорией наблюдается для первых двух времен задержки (0.1 и 0.2 мкс), тогда как для времени задержки 0.5 мкс можно говорить лишь о качественном согласии.

На рис. 5, *b* приведены спектры стационарной ФЛ пяти различных участков образца с кремниевыми квантовыми точками различных размеров, полученных методом лазерного осаждения [19]. Видно, что и в случае стационарной ФЛ наблюдается хорошее количественное согласие между экспериментальными зависимостями и теоретическими рассчитанными по формуле (30). Согласуется с теоретически рассчитанным и спектр стационарной ФЛ кремниевых КТ, полученных методом осаждения кремниевой мишени пучком электронов в электронном ускорителе [20] (рис. 5, *c*).

При подгонке теоретических зависимостей к экспериментальным в большинстве исследуемых структур были выделены два основных размера кремниевых нанокристаллитов. Эти доминирующие размеры и другие подгоночные параметры приведены в таблице.



**Рис. 5.** Экспериментальные (сплошные кривые) и рассчитанные (пунктир) спектры ФЛ. *a* — спектры ФЛ пористого кремния с временной задержкой фиксации относительно максимума возбуждающего лазерного импульса азотного лазера с длиной волны  $\lambda = 337 \text{ нм}$ , длительностью 10 нс и частотой повторения 100 Гц. Времена задержки, мкс: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.5. *b* — спектры стационарной ФЛ пяти различных участков образца с кремниевыми квантовыми точками, полученными методом лазерного осаждения в работе [19]; с увеличением номера кривой доля КТ меньших размеров растет (исследуемый участок образца находится на большем расстоянии от области осаждения), а больших — уменьшается; параметры подгонки кривых 1–5 указаны в таблице. *c* — спектр стационарной ФЛ массива кремниевых квантовых точек из работы [20].

При расчетах полагалось, что мезоскопическое уширение  $\Gamma$ , характеристические времена безызлучательной рекомбинации экситона  $\tau_{nx}$  и излучательной рекомбинации с участием фононов  $\tau_{rx}^i$  являются размерно-зависимыми:  $\Gamma(D) = \Gamma_0(D_x/D)^n$ ,  $\tau_{nx}(D) = T_n(D/D_x)^{n_1}$ ,  $\tau_{rx}^i(D) = T_f(D/D_x)^{n_2}$ , где  $D_x = 3 \text{ нм}$ .

Анализ параметров, представленных в таблице, показал, что в случае сильно окисленных образцов нанопористого кремния за возникновение низкоэнергетической полосы ФЛ оказались отвечающими нанокристаллиты кремния в виде квантовых нитей с толщинами около  $\bar{D} = 1.7 \text{ нм}$ , а высокоэнергетической полосы — в ви-

Источник	Диаметр, нм	$\Gamma_0$ , эВ	$n$	$T_n$ , с	$n_1$	$T_f$ , с	$n_2$
[18], КТ	1.8	$6.7 \cdot 10^{-2}$	3.8	$2.4 \cdot 10^{-7}$	2.3	$2 \cdot 10^{-3}$	1.0
[18], КТ	1.7	$1.3 \cdot 10^{-1}$	2.1	$1.6 \cdot 10^{-4}$	4.0	$1 \cdot 10^{-4}$	0.0
[19], кривая 1	2.2, 4.1	$2.0 \cdot 10^{-1}$	1.0	$3.1 \cdot 10^{-6}$	1.0	$2 \cdot 10^{-3}$	6.0
[19], кривая 2	2.3, 4.1	$1.7 \cdot 10^{-1}$	2.3	$1.7 \cdot 10^{-6}$	1.1	$2 \cdot 10^{-3}$	6.0
[19], кривая 3	2.5, 4.1	$2.8 \cdot 10^{-1}$	2.0	$2.6 \cdot 10^{-7}$	2.0	$2 \cdot 10^{-3}$	3.5
[19], кривая 4	2.5, 3.9	$1.7 \cdot 10^{-1}$	1.0	$4.7 \cdot 10^{-7}$	4.0	$2 \cdot 10^{-3}$	6.0
[19], кривая 5	3.8	$1.1 \cdot 10^{-1}$	1.0	$4.6 \cdot 10^{-7}$	4.0	$2 \cdot 10^{-3}$	6.0
[20]	2.2	$4.8 \cdot 10^{-2}$	1.3	$1.0 \cdot 10^{-7}$	1.1	$2 \cdot 10^{-3}$	2.2

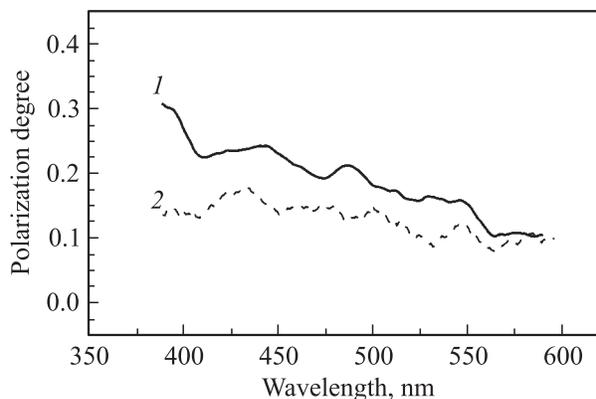
де квантовых точек с диаметрами около  $\bar{D} = 1.8$  нм. В случае наноструктур, полученных методом лазерного осаждения кремния, спектры ФЛ, согласно результатам нашего расчета, формируются излучением квантовых точек размерами около 4 нм (низкоэнергетическая полоса) и 2.2–2.5 нм (высокоэнергетическая полоса), а отличия в спектрах различных образцов обусловлены в основном вариациями относительных вкладов таких КТ. Это может свидетельствовать о том, что при лазерном осаждении формируются ансамбли квантовых точек размерами, приблизительно кратными постоянной решетки кремния, которые излучают наиболее интенсивно из-за минимизации вклада безызлучательной рекомбинации, связанной в основном с существованием оборванных связей на интерфейсе [21]. И наконец, для квантовых точек, полученных распылением кремния электронным пучком, доминирующим размером является  $\bar{D} = 2.2$  нм. Следует отметить, что в работе [20] по спектрам комбинационного рассеяния (КР) кремниевых наноструктур с квантовыми точками, полученными методом распыления кремниевой мишени электронным пучком, был определен средний размер квантовых точек, дающих основной вклад в КР. Он оказался равным примерно 2 нм. Таким образом, средние размеры кремниевых КТ, дающих определяющие вклады в спектры ФЛ и КР, практически совпадают.

Характерно, что значения показателя степени  $n$  в зависимости  $\Gamma(D)$ , определенные из согласования экспериментальных и теоретических спектральных зависимостей ФЛ для структур с квантовыми точками (рис. 5, *b* и 5, *c*), в основном оказались лежащими между единицей и двойкой. Для низкоэнергетической полосы ФЛ на рис. 5, *a*, которая интерпретируется нами как излучение квантовых нитей, величина  $n$  оказалась больше двойки. В то же время значение  $n$  велико ( $n = 3.8$ ) и для высокоэнергетической полосы ФЛ (рис. 5, *a*), интерпретируемой нами как излучение квантовых точек.

Можно предположить, что высокие значения показателя степени  $n$  связаны с несферичностью квантовых точек. Известно, что ФЛ пористого кремния обладает значительной поляризационной памятью — при возбуждении линейно поляризованным светом она поляризована таким же образом, но с меньшей степенью поляризации [22]. Этот эффект объясняется именно несферической формой кристаллитов [23]. Известно так-

же, что при постановном окислении пористого кремния и уменьшении кристаллитов до КТ в зависимости от используемого метода кристаллиты могут становиться как более асимметричными, так и более близкими по форме к сферическим [24]. В связи в этом мы провели измерения поляризации образца, спектры которого представлены на рис. 5, *a*.

ФЛ возбуждалась линейно поляризованными импульсами азотного лазера с длиной волны  $\lambda = 337$  нм, длительностью 10 нс и частотой повторения 100 Гц. Спектры ФЛ измерялись при нормальном падении возбуждающего света на образец с помощью компьютеризованной установки на базе монохроматора МДР-2, стробоскопического преобразователя напряжения В9-5 с шириной стопа 4 нс, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79 и поляризаторов. Степень линейной поляризации определялась как  $\rho = (I_{\parallel}^{PL} - I_{\perp}^{PL}) / (I_{\parallel}^{PL} + I_{\perp}^{PL})$ , где  $I_{\parallel}^{PL}$  и  $I_{\perp}^{PL}$  — интенсивности ФЛ, измеренной в момент максимума лазерного импульса и поляризованной в двух взаимно перпендикулярных направлениях — параллельно и перпендикулярно поляризации возбуждающего света. На рис. 6 представлена спектральная зависимость  $\rho$  для образца (рис. 5, *a*, кривая 1) и контрольного образца пористого кремния, изготовленного без специального окисления (кривая 2). Видно, что окисленный образец обладает большей степенью поляризации, что свидетельствует о том, что кремниевые кристаллиты



**Рис. 6.** Степень линейной поляризации ФЛ в области высокоэнергетической полосы сильно окисленного образца пористого кремния (кривая 1) и неокисленного образца (кривая 2).

представляют собой сильно вытянутые (или сплюснутые) эллипсоиды. Наличие значительной линейной поляризации высокоэнергетической полосы ФЛ подтверждает предположение о том, что при сильном окислении пористого кремния формирующиеся наряду с квантовыми нитями квантовые точки имеют не сферическую, а эллипсоидальную форму.

## 6. Заключение

В структурах с квантовыми точками Si-SiO<sub>2</sub> диаметром  $\leq 4$  нм концентрация (количество) экситонов значительно превышает концентрацию (количество) электронов и дырок уже при комнатной температуре. Соответственно в таких наноструктурах доминирует экситонная ФЛ.

Основным механизмом уширения полос ФЛ при таких размерах КТ является квантовый мезоскопический эффект, обусловленный существенным возрастанием роли различного рода флуктуаций в системах с малым количеством атомов.

Развитая теория позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые спектры как стационарной ФЛ, так и ФЛ с временным разрешением.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства науки и образования Украины и Международной российско-украинской программы „Нанофизика и наноэлектроника“. О.М.С. благодарит за поддержку программу Президиума Российской академии наук „Низкоразмерные квантовые структуры“.

## Список литературы

- [1] T. Takagahara. Phys. Rev. B, **47**, 4569 (1993).
- [2] В.І. Бойчук, Р.Ю. Кубай, І.В. Білінський. Журнал фізичних досліджень, **3**, 187 (1999) (укр.).
- [3] В.И. Бойчук, Р.Ю. Кубай. ФТТ, **43**, 226 (2001).
- [4] Н.В. Ткач, В.А. Головацкий, О.М. Войцеховская, М.Я. Михальова, Р.Б. Фартушинский. ФТТ, **43**, 1315 (2001).
- [5] J. Valenta, R. Juhász, J. Linnros. J. Luminesc., **98**, 15 (2002).
- [6] В.А. Бурдов. ФТП, **36**, 1233 (2002).
- [7] С.И. Покутний. *Теория экситонов в квазиульмерных полупроводниковых системах* (Одесса, Астропринт, 2003).
- [8] А.А. Efremov, V.G. Litovchenko, A.V. Sarikov. Mater. Sci. Eng. C, **23**, 165 (2003).
- [9] П.К. Кашкаров, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина, В.Ю. Тимошенко, Б.В. Каменев, М. Шмидт, Й. Хайтман, М. Захарис. ЖЭТФ, **124**, 1255 (2003).
- [10] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП, **34**, 8 (2000).
- [11] A.V. Dvurechenskii, A.V. Nenashev, A.I. Yakimov. Nanotechnology, **13**, 75 (2002).
- [12] K. Brunner, Rep. Progr. Phys., **65**, 27 (2002).
- [13] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons Inc., N.Y.–London, 1962).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика* (М., Физматгиз, 1963).
- [15] Yu.V. Kryuchenko, A.V. Sachenko. Physica E, **14**, 299 (2002).
- [16] D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, I.M. Kupchak, A.V. Sachenko. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **6**, 172 (2003).
- [17] R. Knox. *Theory of Excitons* (N.Y.–London, Academic Press, 1963).
- [18] А.В. Саченко, Ю.В. Крюченко, И.О. Соколовский, О.М. Сресели. ФТП, **38**, 877 (2004).
- [19] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылюк, С.В. Свечников. ФТП, **37**, 353 (2003).
- [20] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, Д.В. Марин, С.А. Аржанникова, С.В. Горайнов, А.И. Корчагин, В.В. Черепков, А.В. Лаврухин, С.Н. Фадеев, Р.А. Салимов, С.П. Бардаханов. Письма ЖЭТФ, **80**, 619 (2004).
- [21] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine. J. Appl. Phys., **87**, 3829 (2000).
- [22] F. Koch, D. Kovalev, B. Averboukh, G. Polisski, M. Ben-Chorin. J. Luminesc., **70**, 320 (1996).
- [23] P. Lavallard, R.A. Suris. Sol. St. Commun., **95**, 267 (1995).
- [24] H. Koyama, P.M. Fauchet. Appl. Phys. Lett., **77**(15), 2516 (2000); H. Koyama. J. Appl. Phys., **93**(5), 2410 (2003).

Редактор Л.В. Беляков

## Exciton characteristics and exciton photoluminescence of silicon QD structures

I.M. Kupchak, D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, A.V. Sachenko, 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** Exciton binding energies, total energies of the basic exciton radiative transitions and zero-photon exciton radiative lifetimes in silicon QDs inside SiO<sub>x</sub> barrier material are calculated using the effective mass and quadratic dispersion approximations. Spectra of cw and time-resolved photoluminescence of silicon QD structures are calculated as well. Kinetics of the photoluminescence relaxation is considered. Results of theoretical calculations are compared with the experiment. It is shown, that the main reason of photoluminescence spectra broadening in nanostructures with silicon QDs less than 4 nm in diameter is the effect of quantum mesoscopic fluctuations, when even single dangling bond at the interface or even single intrinsic defect or impurity atom in nanocrystallite of such small size or in the near lying barrier region leads to a substantial shift of the excitation energy.