

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В КВАНТОВЫХ ПРОВОДАХ КРЕМНИЯ

Ю.В.Копеев, С.Н.Молотков\*, С.С.Назин\*

Физический институт им. П.Н.Левебева РАН  
117924, Москва\*Институт физики твердого тела РАН,  
142432, Черноголовка, Московская обл.

Поступила в редакцию 6 мая 1992 г.

Показано, что размерное квантование в квантовых проводах кремния может приводить к наблюдаемой интенсивной люминесценции.

Кремний представляет собой наиболее изученный полупроводниковый материал. Благодаря удачному сочетанию своих физико-химических свойств кремний является основным материалом для микроэлектроники. Однако, из-за того, что кремний является непрямозонным полупроводником, объемный материал слабо излучает свет, и поэтому не может быть использован для создания оптоэлектронных приборов. Для этих целей приходится применять прямозонные полупроводники GaAs, InP и другие, которые не совместимы с кремниевой технологией.

Недавно в работе Canham et al.<sup>1</sup> было продемонстрировано, что так называемый пористый кремний (получаемый электрохимическим травлением из обычного объемного материала), при возбуждении лазерным облучением обнаруживает интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне. Энергия фотонов заметно превышает величину непрямой запрещенной зоны, но в то же время, существенно меньше прямой щели в  $\Gamma$ -точке (последняя составляет  $E_g(\Gamma) = E(\Gamma_{15}) - E(\Gamma_{25}) = 3,42$  эВ). Частота излучаемого фотона определяется разностью энергий электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. В объемном кремнии, из-за правил отбора, прямая излучательная рекомбинация дырки в вершине валентной зоны и электрона в боковом минимуме вблизи X-точки зоны проводимости невозможна. Если трансляционная инвариантность нарушена, что имеет место в микрокристаллитах, квантовых проводах, то запрет по правилам отбора снимается.

Результаты работы<sup>1</sup> по наблюдению люминесценции были подтверждены рядом групп на микрокристаллитах Si<sup>2-3</sup> и Ge<sup>5</sup>. В работах<sup>1-5</sup> было высказано предположение, что за люминесценцию ответственно размерное квантование. Излучение наблюдается, когда диаметр микрокристаллитов или поперечник квантового провода изменяется в интервале 20–40 Å, энергия фотонов находится в диапазоне 1,3–1,8 эВ.

Влияние размерного квантования и кулоновского взаимодействия в микрокристаллитах прямозонных полупроводников  $A^3B^5$ ,  $A^2B^6$  на эффективную ширину запрещенной зоны изучалось в ряде работ<sup>6,7</sup>. Поскольку прямые излучательные переходы возможны уже в объеме полупроводников, то расчеты фактически сводятся к нахождению поправок к объемной запрещенной зоне. Метод эффективной массы достаточно хорошо работает для частиц размером  $d > 50$  Å. Кулоновское взаимодействие существенно лишь для размеров  $d > 50$  Å. При меньших размерах более существенна кинетическая энергия частиц (которая пропорциональна  $1/d^2$ ), чем энергия их кулоновского взаимодействия (пропорциональная  $1/d$ ). Параметром является отношение борновского радиуса экситона к диаметру. Поскольку типичное значение  $a_B = 50$  Å, то кинетическая энергия за счет размерного квантования при  $a_B/d \gg 1$ , и кулоновским взаимодействием можно пренебречь. Для меньших размеров изменение

спектра за счет размерного квантования описывается методом эффективной массы недостаточно точно и требуются более аккуратные расчеты <sup>8</sup>.

В данной заметке мы хотим показать, что в квантовых проводах кремния достаточно малых размеров, за счет двумерного размерного эффекта спектр становится прямозонным и происходит эффективное увеличение ширины запрещенной зоны, что делает возможным люминесценцию в видимой области.

Метод эффективной массы для частиц малых размеров Si не пригоден еще и по следующей причине. Как известно, в объемном Si в центре зоны Бриллюэна зона проводимости трехкратно вырождена (спин-орбитальное взаимодействие из-за его малости не учитываем). Волновые функции преобразуются по представлению  $\Gamma_{15}$ , как компоненты  $x, y, z$ . Спектр в вершине валентной зоны также трехкратно вырожден (представление  $\Gamma_{25}$ , волновые функции преобразуются как  $xy, xz, yz$ ). Расстояние  $E(\Gamma_{15}) - E(\Gamma_{25}) = 3,42$  эВ. В отличие от валентной зоны, где все ветви имеют одинаковую кривизну ( $E(\Gamma_{25})$  – точка максимума), в зоне проводимости в окрестности  $\Gamma$ -точки разные ветви спектра имеют различный знак кривизны. При достаточно малых размерах кластера, из-за движения в разные стороны по энергии зон с положительной и отрицательной массой, зона проводимости в  $\Gamma$ -точке может сравняться по энергии с боковым минимумом, что открывает новый канал для прямых оптических переходов в  $\Gamma$ -точке. Однако, как видно из рассуждений, при таких малых размерах кластеров уже нельзя ограничиться волновыми функциями эффективной массы вблизи  $\Gamma$ - и  $X$ -точек отдельно, так как масштаб подмешивания волновых функций с разными  $k$  имеет порядок  $|k|^2 \propto 1/d^2 \propto 2$  эВ (расстояние между  $E(\Gamma_{15})$  и боковым минимумом). Таким образом, метод эффективной массы не позволяет учесть интересующий нас эффект.

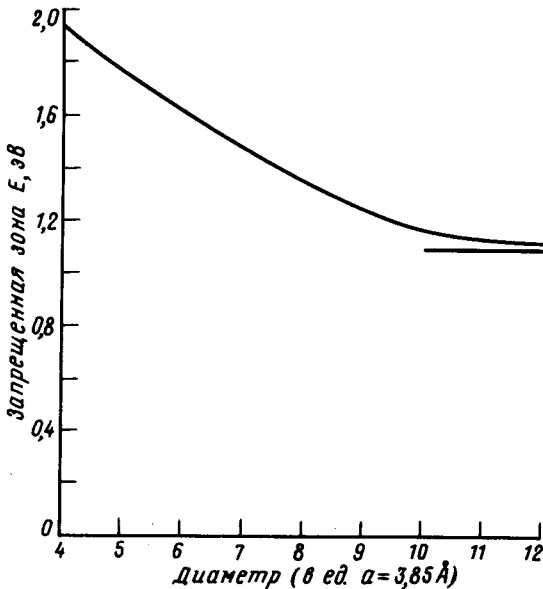


Рис.1. Зависимость запрещенной зоны в  $\Gamma$ -точке от диаметра провода

Нами были проделаны расчеты плотности состояний и спектра для квантовых проводов квадратного сечения ориентированных вдоль  $[001]$ . Расчеты

проводились методом сильной связи в рамках  $sp^3s^*$  базиса <sup>9</sup>. На рис.1 приведена зависимость ширины запрещенной зоны в  $\Gamma$ -точке ( $k_x = 0, k_y = 0$  – квазиимпульс вдоль квантового провода), от размера сечения (числа периодов в плоскости сечения с осями вдоль  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ , период  $a_0 = 3,85\text{\AA}$ ). Вертикальными линиями показана объемная  $E_g$ . Поскольку информация об атомной структуре боковой поверхности провода отсутствует (кроме того, эксперимент указывает, что люминесценция связана с объемом провода <sup>1</sup>, либо микрокластера <sup>5</sup>), то состояния от болтающихся связей исключались компьютерной программой. Как показывают расчеты закона дисперсии от  $k_x$ , минимальная щель реализуется при  $k_x = 0$  (вплоть до сечения  $5 \times 5$ ). На рис.2 приведена

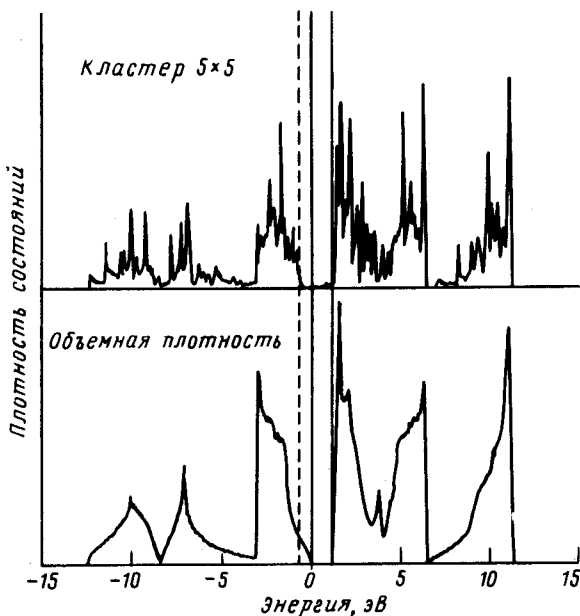


Рис.2. Плотность состояний в объеме кремния и на центральном атоме в проводе сечением  $5 \times 5$

плотность состояний для объемного Si и квантового провода сечением  $5 \times 5$  (на центральном атоме в сечении). Как следует из рис.2, эффективное увеличение  $E_g$  происходит в основном за счет сдвига вниз по энергии валентной зоны из-за размерного квантования. Край зоны проводимости из-за движения в разные стороны зоны в  $\Gamma$ -точке и вблизи X-точки, практически не сдвигается из-за размерного квантования. Расчет парциальных плотностей состояний для разных  $s, p_x, y, z$ -орбиталей показывает, что край валентной зоны формируется в основном из  $p$ -орбиталей, а край зоны проводимости содержит примерно в равной степени как состояния  $s$ , так и  $p$ -орбиталей. Это обстоятельство делает отличными от нуля прямые оптические переходы в квантовых прово-

дах. Однако вопрос о величине дипольного матричного элемента для таких переходов остается открытым. Ясно, что при увеличении сечения провода, спектр все более приближается к объемному, и интенсивность прямых переходов должна стремиться к нулю. При достаточно большом сечении провода трансляционная инвариантность, строго говоря, нарушена, и боковые минимумы в зоне проводимости, отстоящие на 1,17 эВ от края валентной зоны вдоль направлений (100), проектируются в  $\Gamma$ -точку ( $k_z = 0$ ). Такой спроектированный спектр (аналогично тому как это делается при расчете свойств поверхности) является прямозонным. Формально можно спроектировать спектр и для объемного образца, но это будет фиктивной процедурой, так как интенсивность переходов в  $\Gamma$ -точке между валентной зоной и зоной проводимости (энергия перехода 1,17 эВ) будет нулевой.

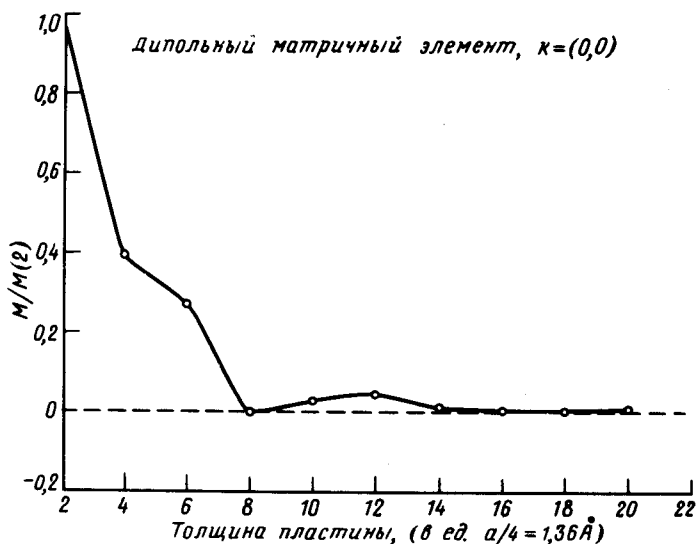


Рис.3. Зависимость дипольного матричного элемента между состоянием на дне зоны проводимости и потолке валентной зоны от толщины слоя

Вычисление дипольного матричного элемента для провода проблематично, поскольку экспериментально неясна атомная структура поверхности провода (по-видимому, поверхностные состояния пассивированы). Для того, чтобы оценить толщину провода, для которой исчезает дипольный матричный элемент, удобно провести расчет для стопки из конечного числа слоев неограниченных в плоскости поверхности. Атомная и электронная структура поверхности [001] достаточно хорошо известна. Кроме того, в этом случае боковой минимум вблизи X-точки проектируется в  $\Gamma$ -точку ( $k_{x,y} = 0$ , прямая щель при этом 1,17 эВ). Результаты расчета дипольного матричного элемента между состоянием края валентной зоны и зоны проводимости представлены на рис.3. Поскольку две поверхностные зоны хорошо отделены от объемного спектра, то несложно исключить их из рассмотрения, и оставить переходы между поверхностными состояниями. Как следует из рис.3 за счет размерного квантования поперек слоев, дипольный матричный элемент отличен от нуля для толщин около 12 слоев (15 Å). На этом же масштабе запрещенная зона выходит на

свое объемное значение. Для квантового провода, где имеет место квантование в двух направлениях, выход щели на объемное значение происходит при сечениях  $30\text{\AA}$ , на этом же масштабе должен стремиться к нулю дипольный матричный элемент.

- 
1. L.T.Canham Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990). A.G.Cullis, and L.T.Canham, Nature **353**, 335 (1991).
  2. H.Takagi, H.Ogawa, Y.Yamazaki, and T.Nakagiri, Appl. Phys. Lett. **56**, 2379 (1990).
  3. A.Bsiesy, J.C.Vial, F.Gaspard et al., Surface Science **254**, 195 (1991).
  4. N.S.Averkiev, V.M.Asnin, I.I.Markov et al., JETP Lett. **55**, 631 (1992).
  5. Y.Maeda, N.Tsukamoto, and Y.Yazawa Appl. Phys. Lett. **59**, 3168 (1991).
  6. L.E.Brus, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983); *ibid.* **80**, 4403 (1984); Nature **353**, 301 (1991).
  7. Y.Kayanuma, Phys. Rev. **B38**, 9797 (1988).
  8. P.E.Lippens, and M.Lannoo, Phys. Rev. **B39**, 10935 (1989); Phys. Rev. **B41**, 6079 (1990).
  9. P.Vogl, H.P.Hjalmarson, and J.D.Dow, J. Phys. Chem. Sol. **44**, 365 (1983).