

Silicio Poroso: propiedades ópticas

Porous Silicon: optical properties

Miguel Cruz

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME-UC, IPN
Av. Santa Ana 1000, 04430 México, D.F., México
irisson@servidor.unam.mx

Marcela R. Beltrán and Chumin Wang

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM,
A.P. 70-360, 04510 México, D.F., México
mbeltrán@servidor.unam.mx, chumin@servidor.unam.mx

Julia Tagüeña-Martínez

Centro de Investigación en Energía, UNAM,
A.P. 34, 62580 Temixco, Mor., México
jtag@servidor.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudian procesos de transición electrónica interbanda en el silicio poroso. Los cálculos se realizan a partir de un modelo de superceldas, con un hamiltoniano de amarre-fuerte y una base de orbitales atómicos sp^3s^* . Los poros se modelan por columnas vacías, perforadas en una estructura de silicio cristalino y pasivadas con átomos de hidrógeno. Los efectos del desorden en el silicio poroso se consideran por medio de un potencial aleatorio perturbativo en el hamiltoniano que introduce transiciones no-verticales en el espacio recíproco. Dichas transiciones ocurren en un intervalo de tamaño inversamente proporcional a la longitud de localización electrónica. Finalmente, se realiza un análisis comparativo del coeficiente de absorción óptica obtenido a partir de transiciones verticales, no-verticales, y la unión de densidad de estados (JDOS).

Palabras Clave: Silicio Poroso, Propiedades Ópticas

ABSTRACT

In this work electronic interband transition in porous silicon are studied. The calculation is performed using a supercell model with a tight-binding Hamiltonian, where atomic-orbital sp^3s^* basis set is used. The pores are modelled as empty columns, digged in a crystalline silicon structure, passivated with hydrogen atoms. The effects of disorder in porous silicon are considered by introducing a random perturbative potential into the Hamiltonian, which produces non-vertical interband transitions in the reciprocal space. Such transitions occur in an interval inversely proportional to the electronic localization length. Finally, a comparative analysis of the optical absorption coefficient is performed by means vertical, non-vertical transition, and the joint density of states (JDOS)

Key Words: Porous silicon, optical properties.

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la luminiscencia observado en el visible y a temperatura ambiente en el silicio poroso (por-Si) ha generado mucho interés en los últimos años, puesto que el silicio cristalino (c-Si) tiene una brecha de energía indirecta que impide una eficiente recombinación radiativa. Las propiedades ópticas del por-Si pueden llegar a ser tan útiles como las propiedades electrónicas del Si, y desempeñar un papel fundamental en la naciente tecnología optoelectrónica. De esta forma la comprensión de las propiedades ópticas del por-Si es importante tanto desde el punto de vista científico y tecnológico. Muchas investigaciones teóricas y experimentales han sido dedicadas a este objetivo y varias conjeturas sobre el origen de esta emisión de luz visible han sido propuestas [Cullis, 1997]. Sin embargo, hasta la fecha aún existe controversia sobre el origen de este fenómeno.

En general, el espectro óptico de un semiconductor está determinado por su estructura electrónica. En particular, la absorción óptica nos proporciona información de la matriz de transición óptica dipolar, la cual es fundamental en la luminiscencia. El coeficiente de absorción se calcula por medio de transiciones interbandas entre los estados de las bandas de valencia y de conducción. Para ello hemos elegido la técnica semi-empírica de amarre fuerte, la cual tiene la virtud de ser menos intensiva computacionalmente que la de primeros principios, y en consecuencia se puede estudiar estructuras más complejas. Usando además el modelo de superceldas, se puede estudiar los efectos de la porosidad y morfología de poros, teniendo en cuenta la conectividad estructural que existe en las muestras del por-Si.

Nuestro modelo de por-Si corresponde a muestras con poros columnares paralelos, periódicamente ordenados. Sin embargo, las muestras presentan ramas entremezcladas desordenadamente. En este trabajo se introduce un potencial aleatorio perturbativo en el Hamiltoniano del sistema para simular la distribución azarosa de los poros. Este potencial aleatorio produce una localización de las funciones de onda y como consecuencia relaja las reglas de selección del vector de onda $\mathbf{k}$, provocando un ensanchamiento de la zona ópticamente activa. Cuando la longitud de localización l es mucho mayor que la longitud de onda, $l \gg \lambda$, el efecto de este pequeño desorden se puede incluir por medio de transiciones interbanda no-verticales dentro del formalismo del espacio recíproco. Estas transiciones tienen una contribución importante en un intervalo (ventana óptica), cuyo tamaño es inversamente proporcional a la longitud de localización [Cruz, 1999]. Dicha ventana óptica puede tomar diferentes formas, tales como funciones cuadradas o gaussianas.

En la próxima sección, explicamos el modelo de supercelda (figura 1) y su aplicación al cálculo del espectro de absorción. En la sección III, presentamos los resultados del coeficiente de absorción óptica del por-Si. Finalmente, proporcionamos algunas conclusiones.

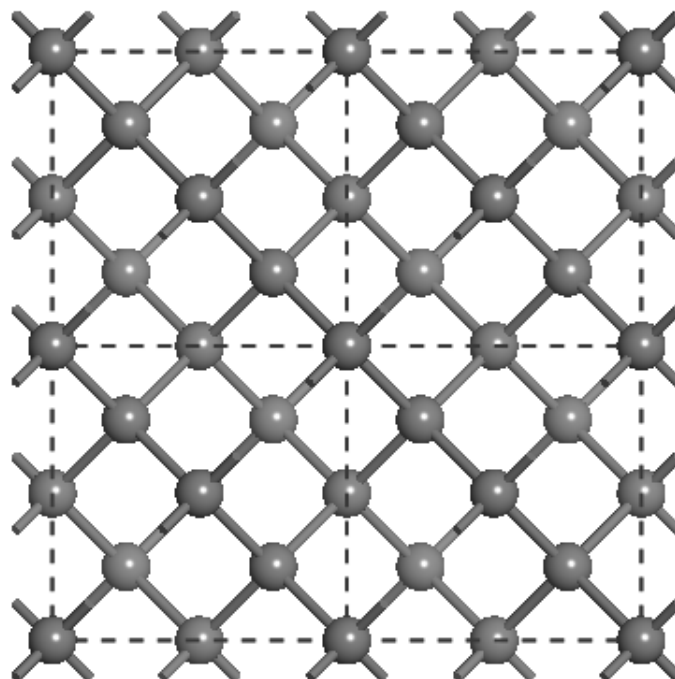


Figura 1. Representación de cuatro superceldas de 8 átomos de silicio vista en la dirección [001], cada una es cúbica simple de lado $a_0 = 5.431\text{\AA}$.

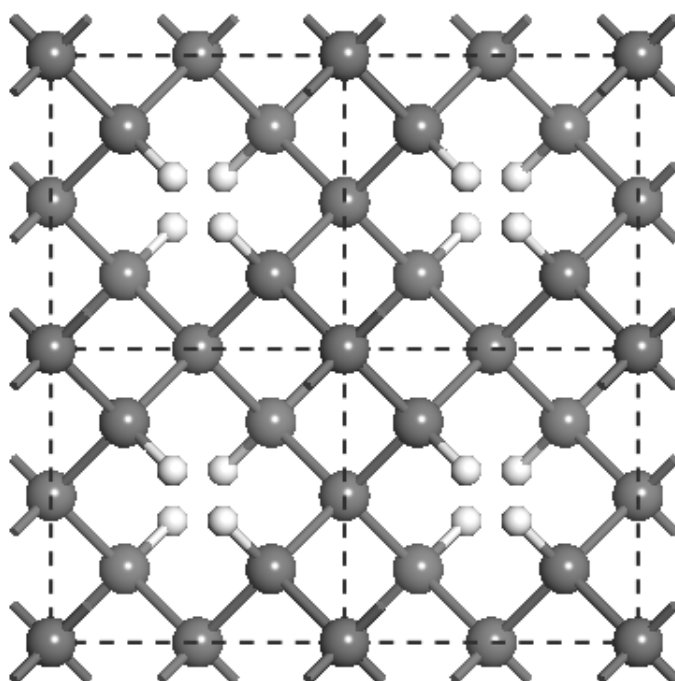


Figura 2. Cuatro superceldas de 8 átomos de silicio, con un poro columnar de forma cuadrada en cada una formado al remover 1 átomo de *Si*. La superficie del poro se satura con hidrógenos y el silicio poroso se modela al repetir periódicamente cada supercelda en todo el espacio.

TEORIA

Usamos una base mínima de orbitales atómicos sp^3s^* que reproduce la brecha indirecta de $1.1eV$ en la dirección $\Gamma - X$ para el c-Si. Los poros se modelan por medio de columnas de átomos removidos en la dirección $[001]$ dentro de la supercelda (figura 2), dado que existe evidencia experimental de ser una dirección preferente durante el proceso de formación del por-Si [Rönnebeck, 1998]. Es bien conocido que este material presenta una gran superficie pasivada principalmente con átomos de hidrógeno [Canham, 1991], por lo que los enlaces sueltos son saturados con hidrógenos como un primer modelo de superficie. Es claro que en este modelo estamos simplificando enormemente la descripción de la superficie, pues se está ignorando otros posibles saturadores así como la reconstrucción superficial. En la figura 2 se representan cuatro superceldas de 8 átomos de silicio, con un poro columnar de forma cuadrada en cada una formado al remover 1 átomo de Si. La superficie del poro se satura con hidrógenos y el silicio poroso se modela al repetir periódicamente cada supercelda en todo el espacio. Los parámetros utilizados en los cálculos están descritos en la Ref. [Cruz, 1996].

El coeficiente de absorción óptica (α) está dado [Harrison, 1989] por

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 \hbar e^2}{ncm^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c} |\langle \mathbf{k}_v | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_c \rangle|^2 \delta(E(\mathbf{k}_c) - E(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega), \quad (1)$$

donde n es el índice de refracción del medio, c la velocidad de la luz en el vacío, $\mathbf{e}$ el vector de polarización de la luz, V es el volumen de normalización, $\mathbf{p}$ el momento electrónico lineal, $|\mathbf{k}_v\rangle, |\mathbf{k}_c\rangle$ son los estados de la banda de valencia y de conducción, respectivamente. En la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) los estados de Bloch se describen como $|\mathbf{k}\rangle = \sum_{i,\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{i,\mu}(\mathbf{k}) |i, \mu\rangle$ donde i es el índice de sitio y μ identifica el orbital, de forma que la matriz dipolar en la Ec. (1) puede expresarse como:

$$\langle \mathbf{k}_v | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_c \rangle = \sum_{i,j,\mu,\nu} e^{i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_j - \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R}_i)} a_{i,\mu}^c(\mathbf{k}_v) a_{j,\nu}^c(\mathbf{k}_c) \mathbf{e} \cdot \langle i\mu | \mathbf{p} | j\nu \rangle. \quad (2)$$

Los elementos de la matriz dipolar en la Ec. (2) pueden describirse en términos de los operadores Hamiltoniano (H) y de posición electrónica ($\mathbf{r}$), usando la relación de conmutación $\mathbf{p} = \frac{im}{\hbar} [H, \mathbf{r}]$. Además, si la superposición de los orbitales entre diferentes átomos es pequeña en comparación con los correspondientes términos intra-atómicos, se tiene que

$$\langle i\mu | \mathbf{p} | j\nu \rangle = \frac{im}{\hbar} \sum_{\lambda} (\langle i\mu | H | j\lambda \rangle \langle j\lambda | \mathbf{r} | j\nu \rangle - \langle i\mu | \mathbf{r} | i\lambda \rangle \langle i\lambda | H | j\nu \rangle),$$

con el elemento de matriz del operador de posición dado por

$$\langle i\mu | \mathbf{r} | i\lambda \rangle = \delta_{\mu\lambda} \mathbf{R}_i + \mathbf{d}_{\mu\lambda}^i,$$

donde $\mathbf{d}_{\mu\lambda}^i = \langle i\mu | \mathbf{r}' | i\lambda \rangle$ y $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$. Nótese que cuando $\mu = \lambda$, por argumentos de simetría, $\mathbf{d}_{\mu\lambda}^i = 0$. Dentro del modelos de sp^3s^* los elementos de matriz $\mathbf{d}_{\mu\lambda}^i$ para c-Si diferentes de cero son $\langle s | x | p_x \rangle = 0.27\text{\AA}$ y $\langle s^* | x | p_x \rangle = 1.08\text{\AA}$ [Selloni, 1983].

Por otro lado, el coeficiente de absorción puede estimarse con el método de la unión de la densidad de estados (JDOS), el cual supone que los elementos de matriz dipolar eléctrica (Ec. 2) no dependen de los estados inicial y final de la transición, es decir, son constantes. De esta manera $\alpha(\omega)$ es proporcional [Harrison, 1989] a la integral de la densidad de estados (DOS) de la banda de valencia $n_v(E)$, y la DOS de la banda de conducción $n_c(E)$, es decir,

$$JDOS(\hbar\omega) = \int dE n_v(E) n_c(E + \hbar\omega), \quad (3)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón

En la próxima sección compararemos el coeficiente de absorción óptica calculado a partir de los dos procedimientos antes mencionados en las ecuaciones (1) y (3).

RESULTADOS

Los cálculos se han realizado en una supercelda de 8 átomos con luz polarizada en la dirección-X. La figura 3(a) muestra el espectro de absorción óptica, de $\alpha(\omega)$, del silicio cristalino, mientras que las figuras 3(b), 3(c) y 3(d) corresponden al espectro del silicio poroso. En cuanto al método empleado, los resultados 3(a) y 3(b) se obtienen por medio de las transiciones verticales de 1,030,300 vectores $\mathbf{k}$ del espacio recíproco, y el 3(c) corresponde a transiciones no-verticales con 729 $\mathbf{k}_c$ y 1331 $\mathbf{k}_v$, todos con la ecuación (1). Mientras que la figura 3(d) proviene del cálculo de la JDOS, definida en la ecuación (3).

Nótese que el espectro de la figura 3(a) reproduce los picos característicos de c-Si [Aspnes, 1983] en 4.4 y 5.2 eV. Asimismo, las figuras 3(b) y 3(c) muestran el espectro de absorción óptica del por-Si y la diferencia entre ellos radica en que la figura 3(b) la cual se calculó sólo con transiciones verticales, mientras que la 3(c) incluye el desorden a través de transiciones no-verticales. Puede observarse que el desorden produce un corrimiento aproximado de 50 meV en el inicio del espectro. Sin embargo, la forma de la cola en ambos espectros no se debe al desorden sino al modelo de supercelda ya que en el caso poroso ésta se convierte en la celda unitaria del sistema. Esta nueva celda reduce la brecha óptica con respecto al caso cristalino y como consecuencia aparecen nuevos procesos umklapp, $\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v = \mathbf{G}$ donde $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca.

Por último, la figura 3(d) muestra los resultados de la JDOS, la cual es proporcional al coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$. Como podemos observar, se suavizan los picos conservando los rasgos comunes de las figuras 1(b) y 1(c), es decir, todas estas muestran un hombro de 3 eV, característico del por-Si [Lugo, 1997]. Es importante enfatizar que el espectro calculado a partir de la JDOS equivale a tomar todas las posibles transiciones interbandas, verticales y no verticales, con la misma probabilidad.

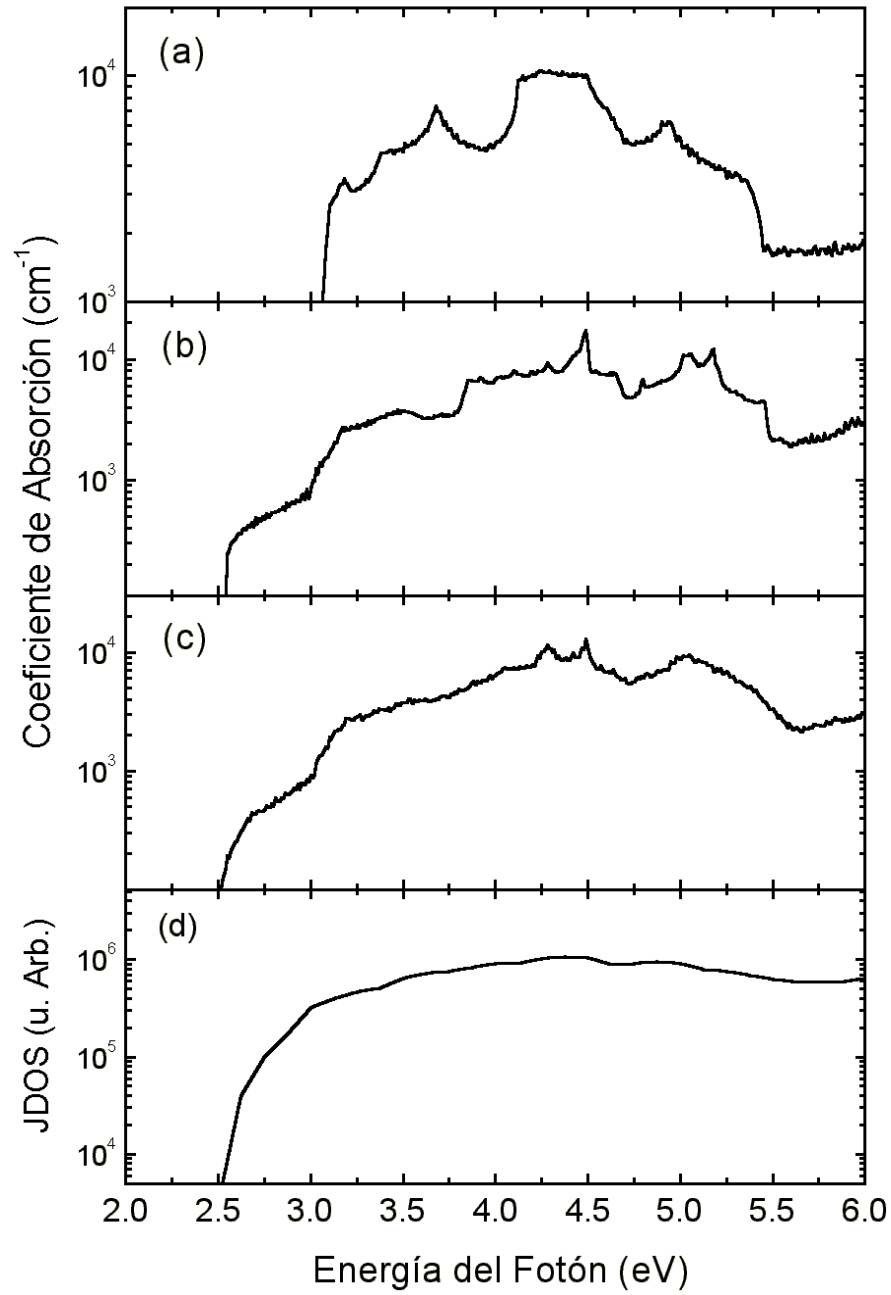


Figura 3. Espectro de absorción óptica calculado en una supercelda de 8 átomos con luz polarizada en la dirección- X . La figura 3(a) muestra $\alpha(\omega)$ del c-Si, mientras que las figuras 3(b), 3(c) y 3(d) corresponden al por-Si. Los resultados 3(a), 3(b) y 3(c) se obtienen por medio de la Ec. (1), mientras que la figura 3(d) proviene del cálculo de la JDOS, definida en la Ec. (3).

CONCLUSIONES

El por-Si es un material complejo, en el cual el confinamiento cuántico y el desorden son dos de las características más importantes. El efecto del confinamiento cuántico se considera dentro del modelo de superceldas. Sin embargo, el desorden es difícil de tratar dentro de las técnicas convencionales, tal como la de aproximación del potencial coherente (CPA). El esquema de transiciones no-verticales introducido en este trabajo proporciona una aproximación sencilla para tratar el desorden en el por-Si y los resultados son comparables con datos experimentales existentes [Lugo, 1997]. Se obtiene que el desorden produce un corrimiento del borde de absorción de aproximadamente 50meV y además suaviza la forma de $\alpha(\omega)$. Sin embargo, la cola a bajas frecuencias proviene del hecho de que los poros producen una brecha casi directa, debido a la aparición de nuevos estados a través de procesos umklapp.

De esta forma hemos mostrado que un tratamiento cuántico sencillo, mediante la técnica de amarre-fuerte, y un Hamiltoniano aleatorio perturbativo es capaz de reproducir algunas de las características principales del por-Si. Actualmente se están realizando otros estudios para cuantificar el peso de cada una de las transiciones no-verticales, las cuales dependen del potencial aleatorio específico que se incluye en el Hamiltoniano.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos DGAPA-IN-101701, CONACYT-32276-E y CGPI-IPN: 4402. Los cálculos numéricos han sido realizados en las computadoras Origin-2000, UNAM.

REFERENCIAS

- Aspnes, D.E. and Studna A.A.: *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- Canham, L.T., Houlton, M.R., Leong, W.Y., Pickering C., y Keen, J.M.: *J. Appl. Phys.* **70**, 422 (1991).
- Cruz, M., Wang, C., Beltrán, M.R. and Tagüña-Martínez, J.: *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996).
- Cruz, M., Beltrán, M.R., Wang, C., Tagüña-Martínez, J., and Rubo, Y.G.: *Phys. Rev. B* **59**, 15381 (1999).
- Cullis, A.G., Canham, L.T. and Calcott, P.D.J., *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- Harrison, W.A.: *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, New York, 1989).
- Lugo, J.E., Tesis Doctoral: “*Estudio Teórico y Experimental del Nanocompuesto Silicio Poroso*”, Universidad Autónoma de Morelos, 1997.
- Rönnebeck, S., Ottow, S., Carstensen, J. and Föll, H.: *Proc. Of International Conference on Porous Semiconductors – Science and Technology*, editado por Canham L.T. y Parkhutik V., 1998.
- Selloni, A., Marsella P., and Del Sole R.: *Phys. Rev. B* **33**, 8885 (1986).