

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA  
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
CORSO DI LAUREA IN FISICA

---

EMANUELE FRANCESCO PECORA

CONFINAMENTO QUANTICO  
IN NANOCRISTALLI DI SILICIO

---

ELABORATO FINALE

---

RELATORI:  
CHIAR.MO PROF. FRANCESCO PRIOLO  
DOTT. DOMENICO PACIFICI

---

ANNO ACCADEMICO 2003/2004

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Il confinamento quantico</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Proprietà ottiche dei nanocristalli di silicio</b>	<b>8</b>
3.1	Caratterizzazione strutturale dei nanocristalli . . . . .	8
3.2	Apparato sperimentale . . . . .	11
3.3	Spettri di luminescenza . . . . .	16
3.4	Vite medie . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>Ringraziamenti</b>	<b>25</b>
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	<b>26</b>

# 1 Introduzione

Il silicio è un elemento appartenente al IV gruppo della tavola periodica; la sua configurazione elettronica esterna è  $3s^2 3p^2$ . In forma solida esso forma un legame tetraedrico di tipo covalente, cristallizza con il reticolo tipico del diamante ed ha caratteristiche di semiconduttore. Questo materiale offre notevoli possibilità di applicazione nel campo della microelettronica. Recentemente se ne stanno valutando le potenzialità anche nel campo della fotonica integrata, ma con delle caratteristiche particolari. Il silicio è infatti uno scarso emettitore di luce, e ciò a causa della sua struttura elettronica; si tratta infatti di un materiale a banda energetica proibita indiretta (cfr. fig. 1): studiando la sua legge di

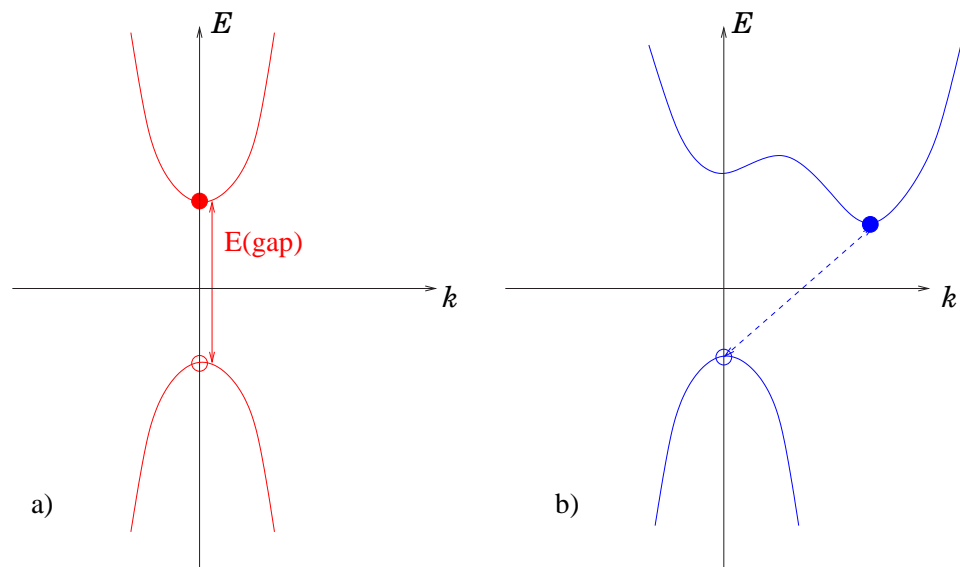


Figura 1: Confronto in maniera pittorica tra l'andamento tipico della legge di dispersione per un semiconduttore a banda proibita diretta (figura a), e l'andamento della stessa nel caso di un sistema a banda proibita indiretta, come il silicio (figura b). Il valore dell'energia di *gap* per il silicio è 1.12 eV.

dispersione [1] si nota che il *top* della banda di valenza e il *bottom* della

banda di conduzione non sono direttamente allineati nello spazio degli impulsi, ma tra loro vi è una differenza nel valore del vettore d'onda  $\vec{k}$ ; il fotone emesso, di frequenza  $\nu = \frac{E_{gap}}{h}$ , avrebbe impulso pari a

$$|\vec{p}| = \frac{h \nu}{c}$$

molto minore di  $\hbar|\vec{k}|$ , il modulo dell'impulso dell'elettrone che occupa il *bottom* della banda di conduzione. L'emissione del fotone in sostanza non modifica la quantità di moto dei portatori di carica e dunque il principio di conservazione dell'impulso vieta la ricombinazione radiativa. L'unica possibilità è che avvenga un processo a tre corpi con emissione di un fotone di energia  $E = E_{gap} - \varepsilon$  e di un fonone (il quanto della vibrazione reticolare) di energia  $\varepsilon$  e grande quantità di moto, in modo da garantirne la conservazione nel processo. Ma la sezione d'urto di questo processo è molto bassa. Ciò si può riscontrare nel fatto che per questo materiale il processo di ricombinazione radiativa ha una vita media  $\tau_r \simeq ms$ , molto maggiore di tanti altri processi non radiativi, per cui l'efficienza quantica interna (la grandezza che definisce il rapporto tra la probabilità che avvenga una ricombinazione radiativa e la probabilità che avvenga una ricombinazione in generale) assume valori dell'ordine di

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \simeq 10^{-6} \div 10^{-7}$$

essendo  $\tau_r$  il tempo di vita media radiativo e  $\tau_{nr}$  il tempo di vita media non radiativo, definito come la somma degli inversi delle probabilità di tutti i singoli processi non radiativi.

Il silicio dunque non può essere utilizzato come LED; dato però l'elevato interesse per questo materiale, sono state adottate diverse tecniche aventi lo scopo di favorirne l'emissione radiativa. In questo elaborato mi occupo di una di queste tecniche, particolarmente interessante in quanto sfrutta gli effetti del confinamento quantico di elettroni e lacune.

## 2 Il confinamento quantico

Una delle tecniche per aumentare la probabilità di ricombinazione radiativa nel silicio consiste nel costruire delle eterostrutture in cui il materiale la cui energia di gap è più piccola risulta totalmente contornato dall'altro materiale. Nel nostro caso si accrescono in una matrice isolante di  $SiO_2$  (gap di 8 eV) dei *quantum dots* di silicio, ovvero dei nanocristalli in cui il silicio è confinato in tutte e tre le direzioni in dimensioni nanometriche. Ciò genera diverse conseguenze.

Innanzitutto il confinamento spaziale comporta che le funzioni d'onda sia dell'elettrone che della lacuna non possono più essere considerate quelle di un'onda piana (o meglio un'onda di Bloch) come nel resto della matrice, in quanto le particelle risultano confinate spazialmente in una struttura (il nanocristallo) che può essere considerata come una buca di potenziale tridimensionale a barriere finite. Piuttosto le funzioni d'onda assumono la forma di un pacchetto d'onda avente impulso all'interno di un certo intervallo. Dunque si capisce anche solo graficamente (vd. fig. 1) che questo *spread* in impulso favorisce il verificarsi di una transizione radiativa *quasi verticale*, senza l'intervento di un fonone. Da un punto di vista quantitativo, per descrivere la probabilità che avvenga una transizione ottica da uno stato eccitato a quello fondamentale si definisce una grandezza, la forza di oscillatore, la cui espressione è

$$f = \frac{2m^*\omega}{\hbar} \left| \langle 2 | \hat{r} | 1 \rangle \right|^2 \quad (1)$$

cioè la forza di oscillatore è direttamente proporzionale al modulo quadro dell'operatore di dipolo elettrico ( $\hat{r}$ ) calcolato tra lo stato iniziale  $| 1 \rangle$  e lo stato finale  $| 2 \rangle$  della transizione. Si dimostra ([2] e riferimenti all'interno) che la probabilità che venga emesso un fotone di energia  $\hbar\omega$  risulta pari al prodotto della forza di oscillatore per la densità degli stati finali. Si dimostra inoltre che l'espressione esplicita della forza

di oscillatore dipende dalle dimensioni fisiche del sistema confinato (e in particolare il valore di questa grandezza aumenta al diminuire delle dimensioni), così come si può dimostrare che il confinamento ha come conseguenza un aumento della densità degli stati finali (in particolare per dei *quantum dots* la densità degli stati assume, almeno in linea di principio, la forma di una  $\delta$  di Dirac). Il risultato è allora quanto atteso: un aumento, anche notevole, della probabilità di ricombinazione radiativa, e, di conseguenza, un aumento dell'efficienza quantica rispetto a quella tipica del silicio. Ma non solo: se al diminuire delle dimensioni dei nanocristalli aumenta la probabilità di ricombinazione radiativa, diminuisce il tempo di vita media del sistema (si possono raggiungere per  $\tau$  valori dell'ordine dei  $\mu\text{s}$ ). Ciò sarà verificato sperimentalmente. Una seconda conseguenza è che elettrone e lacuna, essendo ora confinati, mostrano tutti gli effetti della quantizzazione energetica. In particolare il primo livello energetico permesso non coinciderà più con gli estremi delle due bande elettroniche, per cui l'emissione, che prima avveniva con  $E = E_{gap}$ , ora avviene tra il primo livello permesso per l'elettrone e il primo permesso per la lacuna, ovvero ad una lunghezza d'onda minore rispetto a quella tipica per il silicio (*blue shift*). Inoltre l'energia del primo livello permesso dipende dalle dimensioni fisiche della buca, dunque ci aspettiamo una dipendenza della lunghezza d'onda in emissione dalle dimensioni di questi nanocristalli (cfr. fig. 2).

Volendo costruire un modello per la descrizione dell'emissione radiativa, possiamo immaginare che la struttura dei nanocristalli sia tridimensionale, in particolare sferica. In prima approssimazione però la possiamo considerare come una box 3D avente forma di parallelepipedo. In essi dobbiamo considerare la coppia elettrone - lacuna, cui, nell'ambito dell'approssimazione di massa efficace, possiamo assegnare una massa pari a  $m_e^* = 0.5 m_e$  per l'elettrone, e  $m_h^* = 0.33 m_e$  per la lacuna (essendo  $m_e$  la massa dell'elettrone a riposo), e poi considerare la massa ridot-

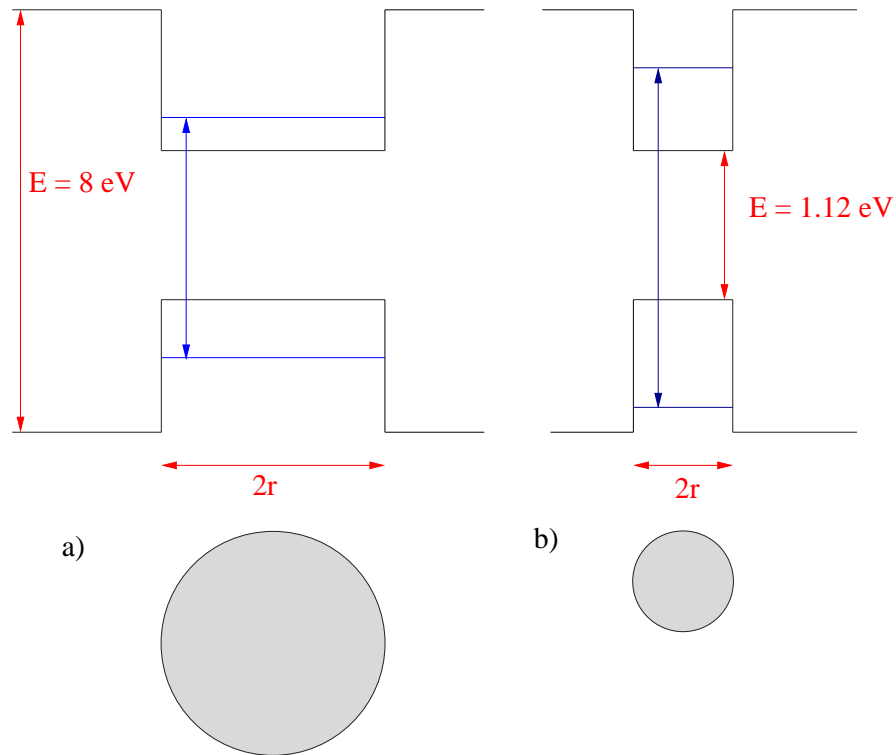


Figura 2: Rappresentazione grafica del *blue shift* dovuto al confinamento quantico nel caso 1D: al variare delle dimensioni dei nanocristalli (figura *a* e figura *b*) varia il valore del primo livello permesso nella buca di potenziale e dunque varia l'energia del fotone emesso. Si noti come a causa del diverso valore di massa efficace ( $m_h^* \simeq \frac{1}{2} m_e^*$ ), il primo livello energetico accessibile per le lacune è più profondo di quello per gli elettroni. Il valore dell'energia di *gap* per il  $\text{SiO}_2$ , la matrice in cui sono immersi i nanocristalli, vale 8 eV.

ta del sistema formato da questa coppia. L'approssimazione di massa efficace consiste [3] nel trascurare l'effetto dovuto alla presenza del reticolo cristallino del materiale sull'elettrone (o sulla lacuna), e dunque permette di considerare le particelle come se fossero libere, a patto di assegnare a queste una massa diversa da quella reale.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger per una particella di massa  $m$

confinata in una box 3D avente forma di parallelepipedo e dimensioni pari a  $L_x, L_y, L_z$ , si ricava facilmente [4] che i valori permessi per l'energia sono quantizzati e dipendenti da tre parametri interi e indipendenti ( $n_x, n_y, n_z$ ):

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Dunque assumendo come valido questo modello e assumendo che tutte le particelle si trovino nello stato fondamentale, ci aspettiamo che l'emissione avvenga con un'energia pari a

$$E = E_{Si-bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right)$$

essendo  $E_{Si-bulk}$  il valore dell'energia di gap per il Si-*bulk*. E' possibile semplificare ulteriormente la trattazione assumendo che sia  $L_x = L_y = L_z = 2r$  (supponendo cioè che la buca abbia forma cubica di lato  $2r$ ) e dunque la relazione da considerare diventa

$$E = E_{Si-bulk} + \frac{3\hbar^2 \pi^2}{8r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2)$$

evidenziando così la dipendenza dell'emissione dalla dimensione fisica del nanocristallo coinvolto. In fig. 3 ho graficato la relazione (2) per valori tipici ( $r \sim nm$ ). Si noti che la relazione non è affatto lineare, e che si ha un notevole aumento dell'energia di emissione rispetto a quella del Si-*bulk*. Ovviamente all'aumentare del valore di  $r$  i due grafici tendono a coincidere, e ciò perchè a questo punto gli effetti quantistici sono sempre meno importanti, e dunque il processo di emissione da un punto di vista energetico torna ad essere quello tipico per un semiconduttore, tra il *bottom* della banda di conduzione e il *top* della banda di valenza.



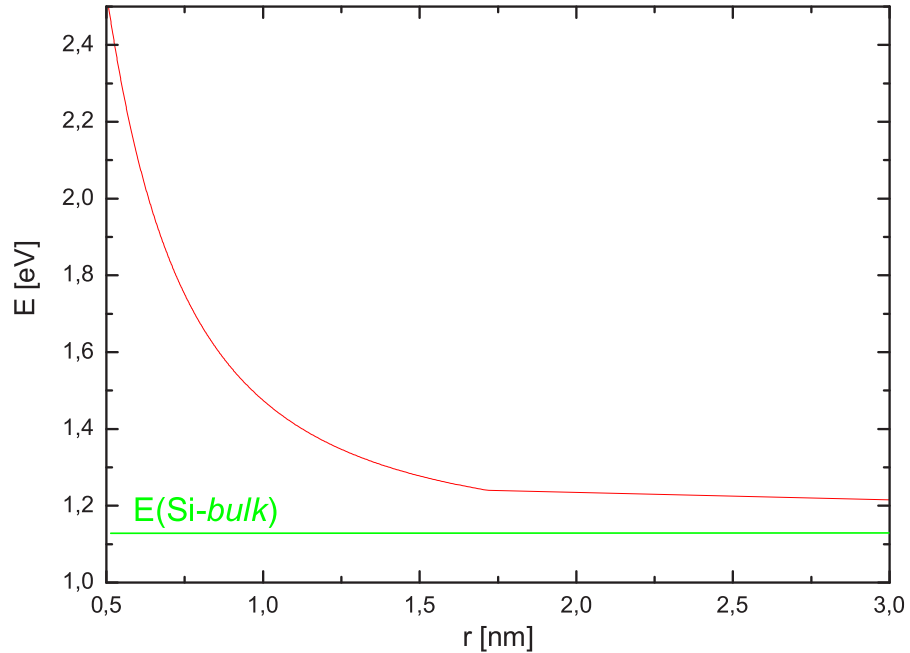


Figura 3: Dipendenza dell'energia dei fotoni emessi dal raggio dei nanocristalli

### 3 Proprietà ottiche dei nanocristalli di silicio

#### 3.1 Caratterizzazione strutturale dei nanocristalli

Una delle tecniche più comuni utilizzate per creare le particolari eterostrutture di cui ho parlato, e con la quale sono stati realizzati i campioni utilizzati durante le misure riportate in questo elaborato, è quella denominata PECVD (deposizione chimica da fase vapore assistita da plasma) [2]. Una trattazione approfondita esula dagli scopi di questo elaborato. La tecnica sostanzialmente consiste nel creare una matri-

ce spessa circa 200 *nm* di ossido di silicio substechiometrico utilizzando come gas precursori silano e protossido d'azoto. In particolare variando il rapporto tra i flussi dei due gas (rapporto comunemente indicato con  $\gamma$ ) si varia la concentrazione di silicio in eccesso. Il campione così creato subisce un trattamento termico ad alta temperatura dopo il quale il silicio in eccesso si concentra in dei nanocristalli distribuiti uniformemente nella matrice. Nelle misure di cui discuterò ho utilizzato tre campioni, che hanno le seguenti caratteristiche:

- campione  $\gamma_{10}$ , avente nella matrice il 34.9% di Si, e che ha subito un trattamento di 1 h a 1250 °C
- campione  $\gamma_6$ , avente nella matrice il 37.2% di Si, e che ha subito un trattamento di 1 h a 1250 °C
- campione  $\gamma_3$ , avente nella matrice il 46% di Si, e che ha subito un trattamento di 1 h a 1100 °C

E' chiaro che aumentando la concentrazione del silicio in eccesso la dimensione media dei nanocristalli non può che aumentare. E' stata dimostrata pure una dipendenza della dimensione media dei nanocristalli dalla temperatura alla quale sono stati sottoposti i campioni (cfr. ad es. [2] e [5]), ma di questo particolare aspetto non mi occupo in questo elaborato.

Per quanto riguarda il campione  $\gamma_6$  è stato effettuato uno studio tramite il microscopio elettronico a trasmissione per cui è stato possibile, utilizzando una serie di queste immagini effettuate su zone diverse dello stesso campione, misurare la dimensione media dei nanocristalli presenti. Assumendo che la distribuzione di questa grandezza sia gaussiana, si può calcolare che per questo campione il raggio medio dei nanocristalli vale  $1.1 \pm 0.3$  *nm* (cfr. fig. 4). Non si hanno a disposizione simili dati per gli altri campioni.

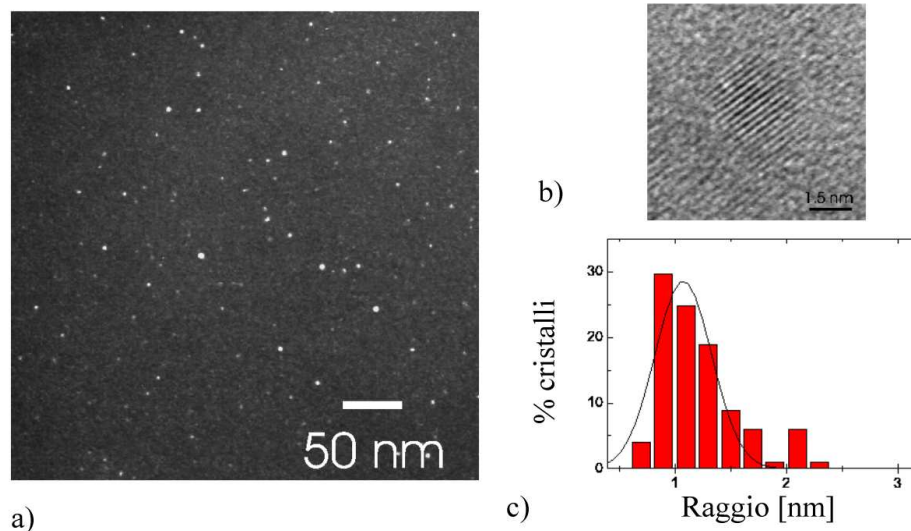


Figura 4: a) immagine TEM (microscopio elettronico in trasmissione) in vista planare del campione  $\gamma 6$ : le macchie chiare indicano i nanocristalli di silicio immersi in una matrice di ossido di silicio (il fondo scuro). b) immagine TEM ad alta risoluzione di un nanocristallo di silicio, che si osserva per la figura di diffrazione prodotta dall'interazione del fascio con i piani reticolari della nanostruttura. c) istogramma relativo alla distribuzione del raggio dei nanocristalli contenuti nel campione. La curva sovrapposta rappresenta la distribuzione gaussiana che meglio si adatta ai dati sperimentali [2].

Il campione  $\gamma 3$  è contenuto invece in un dispositivo elettroluminescente (vd. fig. 5) avente una struttura a strati [1]: sopra un primo strato di *Si-bulk* si crea uno strato di  $SiO_2$  ricco di *quantum dots*; sopra questo si pone uno strato di polisilicio, e quindi la metallizzazione. In una struttura come questa si può inviare una corrente elettrica che, attraversando per effetto tunnel [4] lo strato di  $SiO_2$ , isolante, eccita i *quantum dots* in esso presenti, che poi decadono anche in modo radiativo emettendo fotoni. E' chiaro allora che possiamo avere emissione luminosa esattamente come prima, ma stavolta inviando una corrente.

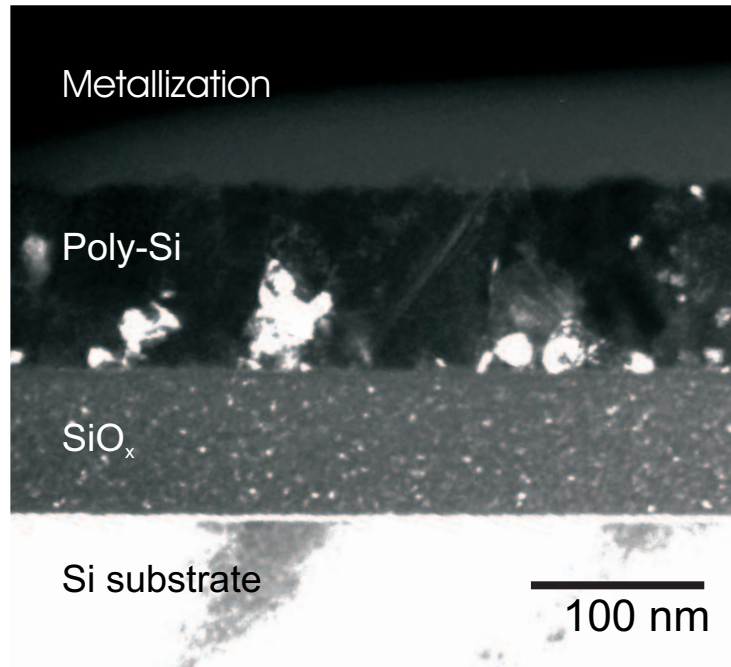


Figura 5: Immagine di un dispositivo elettroluminescente

### 3.2 Apparato sperimentale

Le misure di cui si discuterà in questo elaborato consistono essenzialmente nell'eccitazione dei tre campioni contenenti nanocristalli di silicio per poterne raccogliere lo spettro in emissione o per effettuare misure del tempo di vita media. Da un punto di vista sperimentale le varie esperienze sono raggruppabili in due classi, ognuna delle quali ha richiesto una metodologia sperimentale diversa.

La maggior parte delle misure sono state realizzate eccitando i vari

campioni utilizzando un fascio laser (fotoluminescenza). In particolare

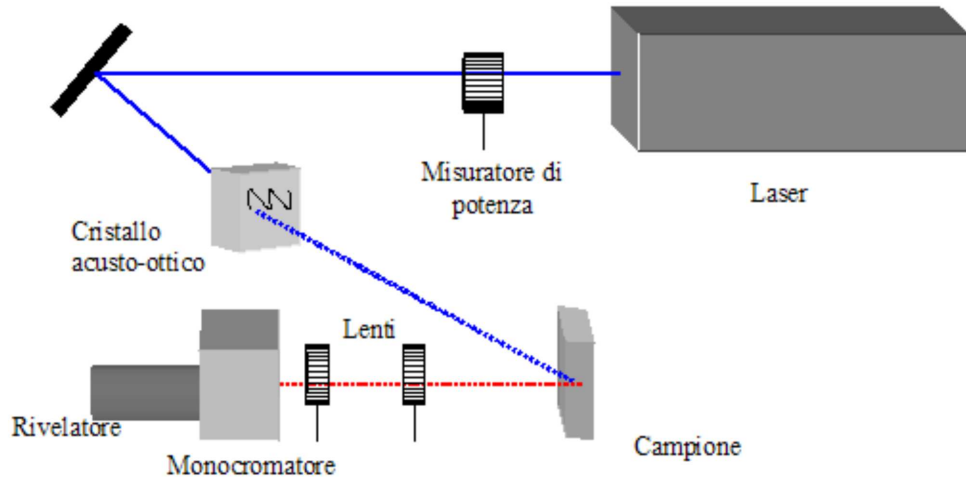


Figura 6: Schema dell'apparato sperimentale

è stato utilizzato un laser atomico ([6], [7]) in cui il materiale attivo è costituito da argon. Di tutta la radiazione emessa dal sistema atomico ne viene fatta laserare solo una ben determinata lunghezza d'onda tramite una struttura BDR (distributed Bragg reflectors) [8] che sfruttando due materiali di indice di rifrazione molto diverso permette ad una sola radiazione di sopravvivere all'interno della cavità, eliminando tutte le altre per interferenza distruttiva. In particolare in tutte le misure effettuate è stata utilizzata come lunghezza d'onda di eccitazione la riga avente  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , ovvero nel verde. La potenza del fascio veniva misurata tramite un apposito strumento posto subito dopo l'uscita del laser, ed è stata mantenuta costante al valore di 10 mW.

Il fascio inoltre è stato modulato in frequenza attraverso un cristallo acusto-ottico, ovvero un mezzo attivo in cui attraverso delle onde acustiche si inducono moti vibrazionali delle molecole, moti che variano localmente l'indice di rifrazione del cristallo creando così nel suo reticolo degli extra-piani. Il fascio laser incontrando il cristallo ve-

de una perturbazione stazionaria simile negli effetti ad un reticolo di diffrazione, e dunque si scompone in vari spot, uno dei quali dovuto esclusivamente alla presenza dell'extra-piano indotto dalla radiazione. L'apparato seleziona proprio questo particolare spot, che poi prosegue nel suo cammino. Se la radiazione inviata nel cristallo ha la forma di un'onda quadra avente una certa frequenza, le vibrazioni cristalline verranno eccitate con questa particolare frequenza e dunque ritroviamo lo spot selezionato in modo impulsato e con la frequenza voluta. In particolare tutte le misure di cui si discuterà sono state realizzate modulando il fascio laser ad una frequenza di 55 Hz.

Il secondo tipo di misura riguarda invece solo il campione  $\gamma 3$ , inserito come detto in un dispositivo elettroluminescente (cfr. fig. 5), e che è stato eccitato attraverso un segnale di corrente; per fare ciò si è utilizzato un generatore in grado di produrre un segnale avente la forma di un'onda quadra e la cui frequenza può essere variata a piacere. Nelle misure qui riportate si è scelto di utilizzare anche in questo caso la frequenza di 55 Hz. La tensione utilizzata è stata di 5 V, e la corrente aveva densità pari a  $J = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ .

Per quanto riguarda invece la rivelazione della radiazione emessa dal campione, questa, tramite opportune lenti, è stata prima inviata ad un monocromatore controllabile via software, che, sfruttando la legge di Bragg, disperde spazialmente la radiazione in base alla lunghezza d'onda. La componente selezionata è stata inviata al rivelatore.

Nelle varie misure sono stati utilizzati due rivelatori a stato solido [1]. Uno è un fotomoltiplicatore (PMT), che ha un'ottima efficienza in un ristretto range, corrispondente sostanzialmente al visibile. Per poter fare una misura completa è stato necessario allora in alcuni casi accoppiare a questo un secondo rivelatore, questa volta al germanio, sensibile in un range di lunghezze d'onda nell'infrarosso. Ovviamente nella fase di analisi bisogna tener conto della curva che riporta l'efficienza di

rivelazione dei due rivelatori per la correzione dei dati raccolti. Inoltre tra il reticolo di diffrazione e il rivelatore è stato necessario interporre un filtro che in sostanza blocca tutte le frequenze al di sotto dei  $550\text{ nm}$  e poi per valori maggiori ha una risposta sufficientemente costante. Questo accorgimento è necessario per evitare che sul rivelatore giungesse pure la radiazione di eccitazione prodotta dal laser. Le curve di risposta dei due rivelatori e la curva che riporta la trasmittanza del filtro sono determinate in fase di costruzione e sono riportate in fig. 7. E' particolarmente interessante notare come i due rivelatori riescano a

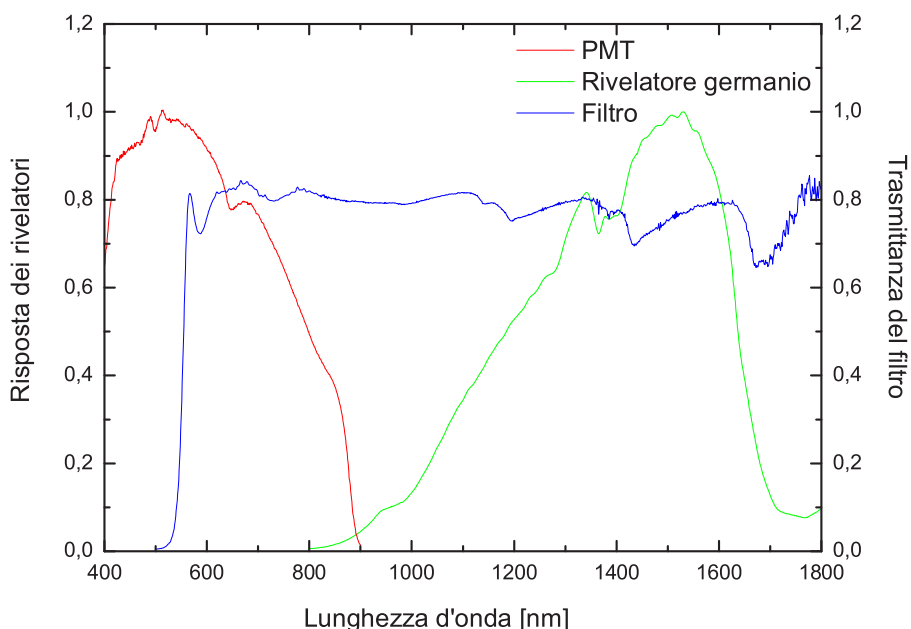


Figura 7: Curve di risposta normalizzate dei rivelatori (asse delle ordinate a sinistra) e della trasmittanza del filtro utilizzato (asse a destra).

compensarsi, nel senso che dove uno diminuisce la propria efficienza,

l'altro la aumenta. Dunque adoperando i due rivelatori e correggendo opportunamente le curve ottenute, si può ricavare, come si è fatto, lo spettro in emissione in un range piuttosto ampio (dai 550 ai 1100  $nm$ ). Per quanto riguarda in particolare il rivelatore al germanio, come è noto dalla teoria, questo presenta a temperatura ambiente un elevato valore di corrente di buio (sia corrente di generazione che corrente di diffusione), cosa che lo rende inutilizzabile se si vuole un basso rapporto segnale/rumore di fondo. Per questo motivo prima dell'utilizzo è stato raffreddato usando azoto liquido ( $T = 77\text{ K}$ ).

Nel caso in cui lo scopo della misura era di raccogliere lo spettro in emissione, si è fatto in modo da selezionare e inviare al rivelatore la radiazione in un determinato intervallo di lunghezza d'onda con uno step di rivelazione pari a 1  $nm$ . Il segnale raccolto dai rivelatori è stato poi inviato ad un *lock-in*, uno strumento che riesce ad isolare solo il segnale avente la stessa frequenza del segnale di trigger (in questo caso una copia di quello inviato al cristallo acusto-ottico), eliminando così automaticamente tutti i contributi dovuti a fenomeni non collegabili alla misura in corso e che avranno certamente frequenze diverse e/o casuali. Il dato finale è stato poi registrato tramite un apposito software. Nel caso in cui lo scopo della misura era invece studiare il tempo di decadimento del campione, è stata utilizzato un apparato diverso. Infatti stavolta, dopo aver selezionato tramite il monocromatore solo una ben determinata lunghezza d'onda, il segnale elettrico prodotto dal rivelatore è stato inviato ad un *multi-channel* in grado di registrare in un intervallo di analisi (*bin-width*) scelto dall'operatore il numero di fotoni giunti sul rivelatore. Per poter avere una misura sufficientemente accurata la *bin-width* è stata fissata in 1.28  $\mu s$ .



### 3.3 Spettri di luminescenza

In laboratorio è stato raccolto lo spettro in emissione dei tre campioni (per il  $\gamma 6$  e il  $\gamma 3$  in particolare sono stati stati utilizzati entrambi i rivelatori). Ho riportato le tre curve ottenute, dopo l'opportuna correzione e dopo averle normalizzate (in modo da poter essere confrontate), in un grafico (fig. 8) in cui in ascissa è riportata la lunghezza d'onda, in ordinate unità arbitrarie.

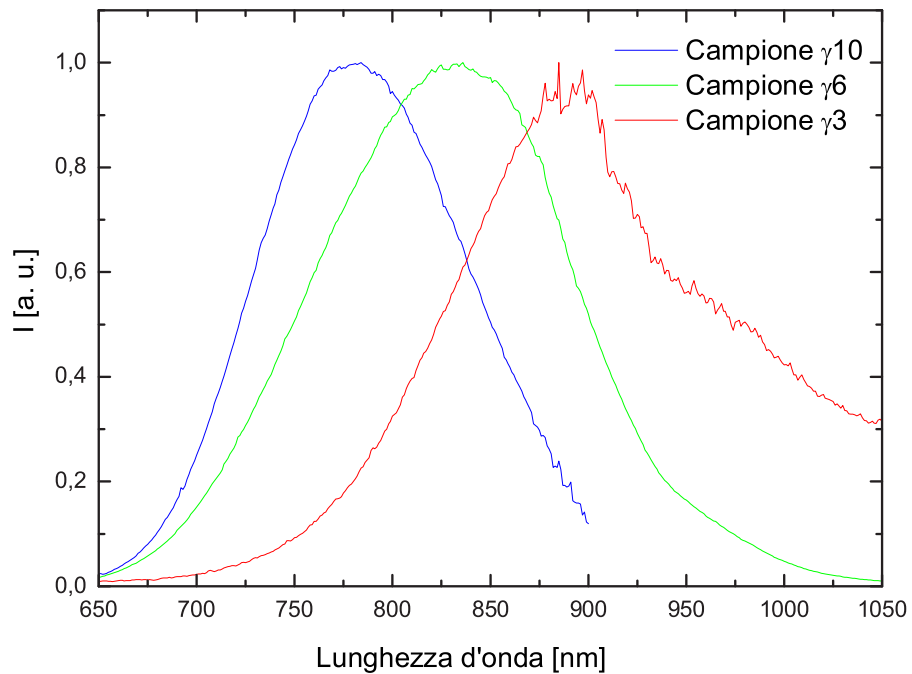


Figura 8: Spettri in emissione per i tre campioni analizzati.

Una prima osservazione: lo spettro del campione  $\gamma 3$  all'aumentare della lunghezza d'onda non tende a zero come negli altri due casi, e come prevedibile, ma denota una certa emissione "di fondo". Ciò si deve

imputare al fatto che il campione in questione è come detto inserito in un dispositivo elettroluminescente contenente pure silicio non confinato (cfr. fig. 5), e che avrà una sua emissione per  $\lambda \simeq 1110 \text{ nm}$ , esattamente nella regione in questione dello spettro.

Per quanto riguarda invece più in dettaglio lo scopo di questa misura, risulta subito evidente che la lunghezza d'onda del picco si sposta verso il blu al diminuire della concentrazione del silicio “in eccesso”, cioè al diminuire del raggio medio dei nanocristalli. Infatti se il Si-*bulk* emette fotoni di energia pari a 1.12 eV, per questi campioni si può calcolare a partire dalla lunghezza d'onda del picco che l'emissione avviene con energia pari a:

Campione	$\lambda_{picco}$ [nm]	Energia emissione [eV]
$\gamma 10$ , 34.9% at Si	$785 \pm 1$	$1.579 \pm 0.002$
$\gamma 6$ , 37.2% at Si	$828 \pm 1$	$1.497 \pm 0.001$
$\gamma 3$ , 46% at Si	$885 \pm 1$	$1.400 \pm 0.001$

Tabella 1: Valore dell'energia di emissione nei tre campioni studiati.

Da un punto di vista energetico, il contributo dovuto al confinamento nel processo di emissione è certamente notevole.

La cosa interessante da fare è utilizzare la relazione (2) ed esprimere  $r$  in funzione dell'energia di emissione dei fotoni. Si ottiene la seguente relazione:

$$r = \frac{h}{8} \sqrt{\frac{3}{2(E - E_{Si-bulk})} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)} \quad (3)$$

che serve a valutare a partire dallo spettro di fotoluminescenza il raggio dei nanocristalli contenuti all'interno dei campioni. Ho effettuato questo calcolo per la lunghezza d'onda corrispondente al picco delle tre curve, relativa cioè all'emissione dai nanocristalli la cui taglia è la più probabile nel campione. Per valutare l'indeterminazione nella misura ho considerato invece il valore della lunghezza d'onda a metà altezza

della curva. I risultati ottenuti sono riportati nella tab. 2.

Campione	r [nm]
$\gamma 10$	$0.87 \pm 0.15$
$\gamma 6$	$0.96 \pm 0.23$
$\gamma 3$	$1.12 \pm 0.29$

Tabella 2: Misura del raggio dei nanocristalli a partire dallo spettro di fotoluminescenza.

Per quanto riguarda in particolare il campione  $\gamma 6$  era stato calcolato per altra via (cfr. fig. 4) che il raggio medio dei nanocristalli è  $1.1 \pm 0.3 \text{ nm}$ . Questo valore è certamente consistente con quello ora colcolato; risultato questo molto soddisfacente tenuto conto delle tante approssimazioni fatte nella costruzione del modello per descrivere l'emissione radiativa, e indice del fatto che questo è totalmente determinato dagli effetti quantistici descritti.

Il campione  $\gamma 3$  è come detto inserito in un dispositivo in grado di poterne studiare l'emissione sia nel caso in cui le nanostrutture vengano eccitate da una radiazione laser (come fatto finora), sia sfruttando una corrente elettrica. In laboratorio sono state effettuate entrambe le misure e dunque si possono confrontare gli spettri (normalizzati) ottenuti nei due casi (fig. 9): è immediato notare che questi sono sovrapponibili, a parte il fatto che lo spettro ottenuto in elettroluminescenza presenta un elevato rumore di fondo, e ciò perchè l'emissione dovuta ad elettroluminescenza è molto meno intensa di quella ottenuta tramite l'eccitazione laser. Da questo confronto segue che in entrambi i casi i nanocristalli eccitati, il processo di emissione radiativa e dunque l'energia dei fotoni emessi sono sostanzialmente gli stessi.

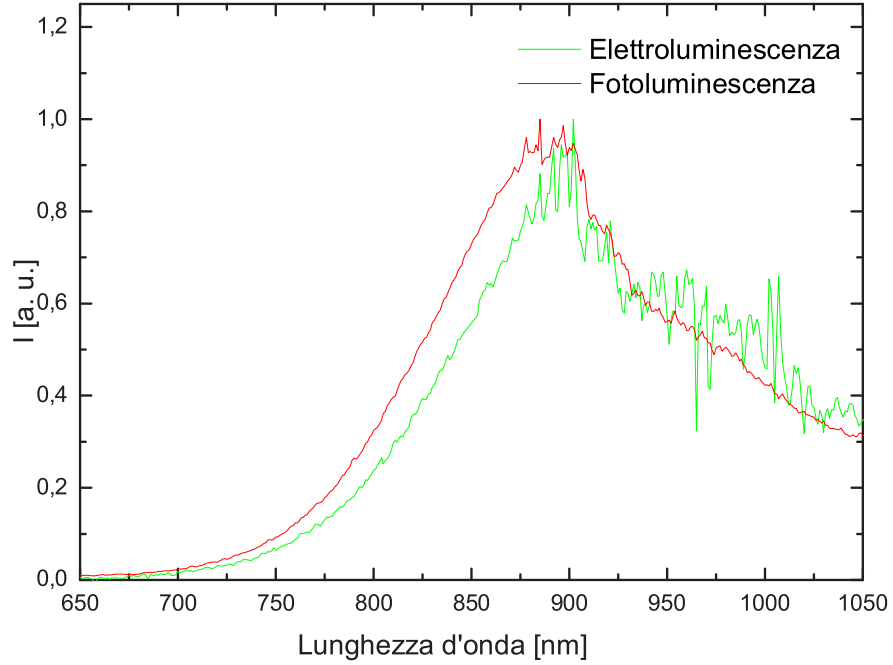


Figura 9: Spettri di fotoluminescenza ed elettroluminescenza del campione  $\gamma 3$ .

### 3.4 Vite medie

Un'altra conseguenza del confinamento quantico, legata al fatto che aumenta la probabilità di ricombinazione radiativa, è come detto la diminuzione del tempo di vita media del sistema.

Nelle misure riportate in questo elaborato è stata effettuata in particolare solo una misura del tempo di vita media globale,  $\tau$ . Per tener conto di tutti i processi di emissione, questo è definito come

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (4)$$

Valutare sperimentalmente il valore di  $\tau_r$  e di  $\tau_{nr}$  separatamente per poter ad esempio calcolare di quanto sia aumentata l'efficienza quantica interna in questa struttura, risulta invece più complesso. Misure di questo tipo sono state effettuate [5] e hanno mostrato risultati interessanti. In questa sede ne accenno solamente. Se si fa l'ipotesi che ogni nanocristallo possa subire un singolo processo di eccitazione alla volta (e ciò accade sostanzialmente con bassi flussi di pompaggio), è facile capire che l'equazione di rate per la popolazione dello stato eccitato del nanocristallo  $N^*(t)$  è della forma:

$$\frac{dN^*(t)}{dt} = \sigma\phi N - \frac{N^*(t)}{\tau}$$

essendo  $\sigma$  la sezione d'urto di eccitazione per il nanocristallo,  $\phi$  il flusso di fotoni incidenti,  $N$  la popolazione totale dei nanocristalli. In condizioni stazionarie si ottiene dunque, uguagliando a zero questa espressione, che

$$N^* = \sigma\phi\tau N$$

D'altra parte, l'intensità luminosa in emissione da fotoluminescenza è certamente proporzionale a

$$I_{PL} \propto \frac{N^*}{\tau_{rad}} = \sigma\phi N \frac{\tau}{\tau_r}$$

I valori di  $N$ ,  $\sigma$  e  $\phi$  possono essere considerati senz'altro indipendenti dalla temperatura del sistema. Una dipendenza da questa variabile è attribuibile solo ai valori di  $\tau$  e  $\tau_r$  (per la comprensione del modello fisico che spiega questa dipendenza vd. ad es. [5]); dunque a partire da misure sperimentali di  $\tau$  e del valore di  $I_{PL}$  ottenute al variare della temperatura, è possibile ricavare il valore di  $\tau_r$ :

$$\tau_r \propto \frac{\tau}{I_{PL}}$$

Noto questo, si ricava facilmente dalla relazione (4) il valore di  $\tau_{nr}$ . Come detto queste misure non sono state realizzate per la preparazione

di questo elaborato.

E' stata invece ricavata una misura sperimentale del valore di  $\tau$ , misura che si può ottenere raccogliendo la curva di decadimento del sistema per una determinata lunghezza d'onda di emissione, ovvero misurando l'intensità dell'emissione in fotoluminescenza in funzione del tempo, dopo aver smesso di eccitare il sistema; eseguendo su questi dati un opportuno fit si ottiene l'informazione desiderata. Se questa misura è effettuata nel caso di due (o più) lunghezze d'onda diverse, stiamo osservando i fotoni emessi da diverse taglie di nanocristalli, e dunque si può studiare l'andamento del valore di  $\tau$  al variare delle loro dimensioni. Per far questo è necessario preliminarmente stabilire quale sia la forma funzionale da attribuire al processo di decadimento. Sulla scorta di quanto già detto, in prima approssimazione si assume che l'equazione di rate, una volta spenta la fonte di eccitazione per il sistema, sia

$$\frac{dN^*(t)}{dt} = -\frac{N^*(t)}{\tau}$$

Risolvido questa equazione, dopo aver imposto che  $N^*(0)$  sia la popolazione al tempo  $t = 0$ , quando il sistema inizia a decadere, otteniamo che il dato sperimentale deve poter essere descritto tramite un esponenziale semplice decrescente, cioè

$$N^*(t) = N^*(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5)$$

In realtà questa forma funzionale non è esattamente sovrapponibile ai dati sperimentali (cfr. fig. 10); il motivo di ciò non è ancora stato chiarito dalla comunità scientifica. Il modello più accreditato [9] ammette che i vari nanocristalli siano perlomeno interagenti tra loro, e in particolare che nel sistema si abbia una redistribuzione dell'energia, meglio un trasferimento di energia dai nanocristalli più piccoli (aventi una energia di gap maggiore) a quelli di taglia maggiore (con energia di gap minore). Per tener conto di questo fenomeno è stata proposta come forma funzionale del decadimento un esponenziale *stretched*, ovvero

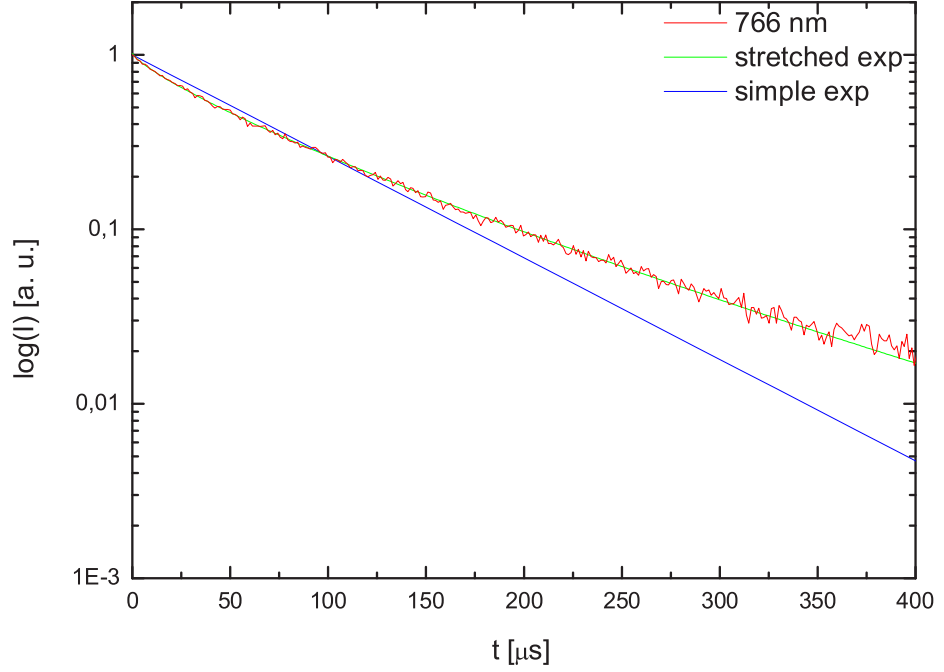


Figura 10: Curva di decadimento del campione  $\gamma 10$  ad una lunghezza d'onda di  $766 \text{ nm}$ . In rosso è riportato il dato sperimentale, in blu il fit ottenuto supponendo che il decadimento segua una legge di tipo esponenziale semplice, in verde il fit ottenuto se la legge di decadimento è uno *stretched exponential*: è evidente che nel primo caso non si ha aderenza con i dati sperimentali, mentre nel secondo caso la coincidenza tra dato sperimentale e fit è ottima.

una relazione del tipo

$$N^*(t) = N^*(0) e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (6)$$

essendo  $\beta \leq 1$  un fattore di dispersione. Sul meccanismo alla base di questo trasferimento non si indagherà oltre. E' interessante osservare però che per  $\beta \rightarrow 1$  il decadimento torna ad essere descrivibile tramite

un esponenziale semplice, ovvero il trasferimento di energia è divenuto meno probabile. Ciò accade per i nanocristalli più grandi che, data la loro minima energia di gap, non hanno l'energia sufficiente per far avvenire il trasferimento ai nanocristalli vicini, rendendo questo fenomeno trascurabile. Analogamente è stato mostrato [5] che il decadimento è descrivibile esattamente tramite un esponenziale semplice anche nel caso di particolari strutture costruite in modo tale che i nanocristalli possono essere considerati isolati l'uno dall'altro, e questo trasferimento di energia non può avvenire. Ciò a riprova della validità di questo modello.

In laboratorio è stata misurata la curva di decadimento per il campione  $\gamma 10$  selezionando due diverse lunghezze d'onda:  $\lambda = 766 \text{ nm}$  e  $\lambda = 680 \text{ nm}$ , corrispondenti, utilizzando la relazione (3), rispettivamente a nanocristalli di raggio medio pari a  $0.84 \text{ nm}$  e  $0.71 \text{ nm}$ . Le curve ottenute, dopo aver posto l'origine dell'asse dei tempi nell'istante in cui inizia il decadimento, aver sottratto il rumore di fondo e normalizzato, sono riportate in fig. 11. Eseguendo il fit utilizzando la relazione (6) si ottengono i valori riportati nella tab. 3.

$\lambda$ [nm]	$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\beta$
766	$68.41 \pm 0.20$	$0.796 \pm 0.001$
680	$44.04 \pm 0.19$	$0.761 \pm 0.002$

Tabella 3: Valori relativi al tempo di decadimento e al coefficiente di dispersione ottenuti dal fit dei dati sperimentali.

La prima cosa da notare è che il tempo di vita media ha assunto valori dell'ordine dei  $\mu\text{s}$ , indice del fatto che, rispetto al *Si-bulk*, nelle eterostrutture che stiamo studiando la probabilità di ricombinazione radiativa è in effetti aumentata di molto. Inoltre, nonostante la misura sia stata effettuata soltanto per due diverse taglie di nanocristalli, risulta chiaramente verificato che al diminuire della lunghezza d'onda (e



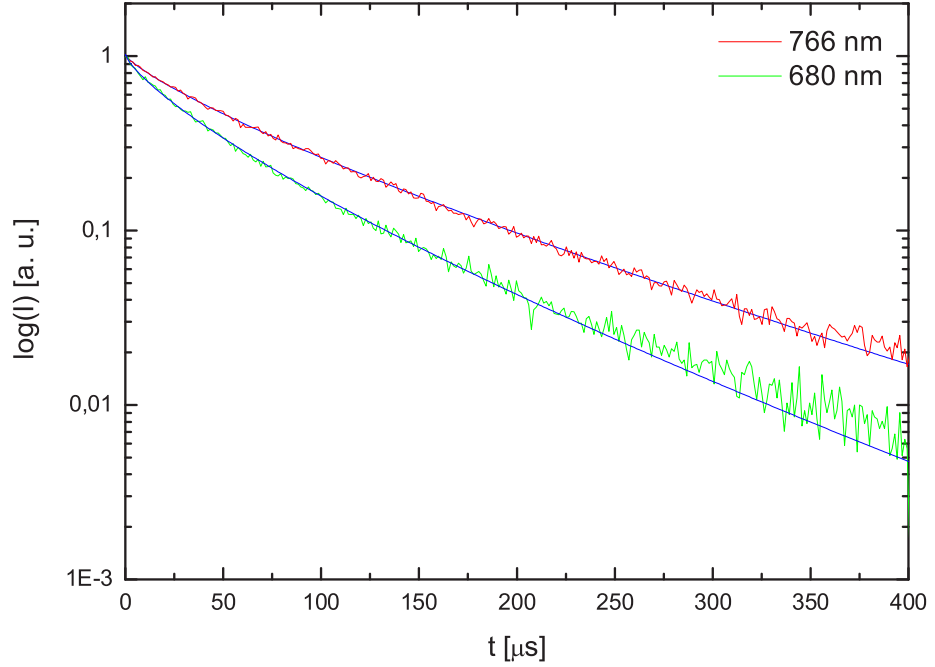


Figura 11: Curva di decadimento del campione  $\gamma_{10}$  per due diversi valori di lunghezza d'onda: in rosso è riportato il dato sperimentale per  $\lambda = 766 \text{ nm}$ , in verde per  $\lambda = 680 \text{ nm}$ ; in blu sono graficate invece le curve ottenute fittando i dati sperimentali in entrambi i casi con la relazione (6).

quindi diminuendo le dimensioni dei nanocristalli presi in considerazione) il valore di  $\tau$  diventa più piccolo, ovvero aumenta la probabilità di ricombinazione, in accordo con quanto previsto teoricamente studiando l'espressione della forza di oscillatore (1). Sempre al diminuire di  $\lambda$  (ovvero all'aumentare della energia di transizione), diminuisce poi il valore di  $\beta$ , segno del fatto che il trasferimento di energia tra i nanocristalli sta diventando sempre più influente.

## 4 Conclusioni

Lo scopo di questo elaborato era quello di discutere di una tecnica che favorisca il processo di emissione radiativa nel silicio, e in particolare la tecnica che sfrutta gli effetti quantistici di una particella confinata in una buca di potenziale. E' stato possibile costruire un semplice modello che permette di prevedere un aumento della probabilità di ricombinazione radiativa, ovvero una diminuzione del tempo di vita media dello stato eccitato, ma anche uno *shift* energetico dell'emissione dipendente dalla dimensione fisica dei nanocristalli.

Tramite semplici esperienze di laboratorio sono state verificate in modo stringente tutte le previsioni fatte da questo modello. In particolare, raccogliendo lo spettro in emissione dei tre diversi campioni analizzati è stato verificato l'aumento dell'energia dei fotoni emessi al diminuire della dimensione media dei nanocristalli contenuti nel campione, e attraverso questa misura se ne può stimare il loro raggio. E' stata mostrata inoltre la variazione della curva di decadimento dello stato eccitato studiando l'emissione da taglie diverse di nanocristalli.

E' chiaro allora che queste strutture permettono certamente di poter utilizzare il silicio nel campo della fotonica integrata, anche come buon emettitore, con la possibilità inoltre di modificare a piacimento la lunghezza d'onda d'emissione, peraltro in tutto il range del visibile.

## 5 Ringraziamenti

Desidero ringraziare in modo particolare il dott. Domenico Pacifici per la sua preziosa e gentile collaborazione durante tutta la stesura di questo elaborato, sia durante la realizzazione delle misure in laboratorio, sia durante l'analisi e il commento dei dati.

Grazie anche al dott. Giuseppe G. N. Angilella, per il suo fattivo e generoso aiuto durante la scrittura dell'elaborato.

## Riferimenti bibliografici

- [1] F. Priolo, appunti del corso *Fondamenti di fotonica B*, A. A. 2003/2004.
- [2] D. Pacifici, tesi di laurea, *Interazione tra nanocristalli di Si e ioni  $Er^{3+}$* , A. A. 1999/2000.
- [3] A. S. Grove, *Fisica e tecnologia dei dispositivi a semiconduttore* (Franco Angeli editore, Milano, 1974).
- [4] A. Messiah, *Quantum mechanics* (North Holland, Amsterdam, 1964).
- [5] V. Vinciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 8165 (2000).
- [6] B. Saleh and M. Teich, *Fundamentals of photonics* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
- [7] F. Priolo, appunti del corso *Fondamenti di fotonica*, A. A. 2002/2003.
- [8] [http://www.ing.unipi.it/d7384/com\\_ottiche](http://www.ing.unipi.it/d7384/com_ottiche).
- [9] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, and A. Irrera, *J. Appl. Phys.* **89**, 264 (2001).