

На правах рукописи

ГЕРТ АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
И ОПТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРЕМНИЕВЫХ
НАНОСТРУКТУРАХ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель: Яссиевич Ирина Николаевна,
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: Глинский Геннадий Федорович,
доктор физико-математических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им.
В.И. Ульянова (Ленина), профессор кафедры
микро- и наноэлектроники

Бурдов Владимир Анатольевич, доктор
физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского», профессор кафедры
теоретической физики

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится 16.02.2017 на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении наук Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а также на сайте института <http://www.ioffe.ru/>.

Автореферат разослан
Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.205.02,
доктор физико-математических наук

Сорокин Л. М.

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа посвящена актуальным научным задачам – теоретическому исследованию и моделированию кремниевых нанокристаллов и силицена.

Исследования нанокристаллов кремния является быстроразвивающейся областью науки, включающей в себя ряд перспективных применений в оптоэлектронике и фотовольтаике. Германиевые нанокристаллы получили меньше внимания, несмотря на то, что их рост происходит при более низких температурах. Идея создания оптоэлектронных устройств на основе кремния появилась уже достаточно давно. Для осуществления этой идеи необходимы быстродействующие элементы на основе кремния, способные испускать достаточно интенсивное излучение. Но, поскольку кремний - непрямозонный полупроводник, вероятность излучательной рекомбинации в нем весьма мала по сравнению с вероятностью безызлучательных переходов. Таким образом, люминесценция при комнатной температуре практически отсутствует. Одним из способов увеличения вероятности излучательной рекомбинации, уменьшения время задержки и повышения эффективности люминесценции в кремнии является создание низкоразмерных структур. В низкоразмерных структурах квазиимпульс электрона эффективно рассеивается на гетерогранице, что увеличивает вероятность излучательной рекомбинации. Моделирование кремниевых и германиевых нанокристаллов дает возможность получить дополнительную информацию о квантово-размерных эффектах.

Кроме кремниевых нанокристаллов большой интерес исследователей также вызывает кремниевый аналог графена - силицен. Развитие исследований такого рода связано с совершенствованием технологии получения и перспективами его практического применения в кремниевой электронике и спинтронике (подробно изложено в обзоре Кара [1]).

Недавно была опубликована работа группы исследователей из Италии и США [2], которые изготовили на базе силицена полевой транзистор, работающий при комнатной температуре. Прибор был создан на основе оригинальной технологии: силицен выращивался на тонком слое серебра, на изолирующей подложке из слюды и покрывался пленкой оксида алюминия. Полученная таким образом трехслойная структура была снята со слюды и помещена на подложку из сильнолегированного p^+ кремния, покрытого тонким слоем SiO_2 . После химического травления центральной части верхнего серебряного слоя были сформированы два контакта, служащие в качестве стока и истока транзистора, а управляющее напряжение прикладывалось к сильно легированному слою $p - Si$.

Степень разработанности темы диссертации

Изучение кремниевых наноструктур: нанокристаллов и силицена является активно развивающейся областью современной физики полупроводников. В то же время ряд вопросов в этой области остается открытым. Некоторым из них посвящена диссертационная работа.

В экспериментах по измерению фотолюминесценции нанокристаллов кремния в импульсном режиме наблюдаются две полосы излучения в видимой области спектра с низкой и высокой энергиями фотонов, которые часто называют красной и голубой полосами спектра нанокристаллов. Время затухания красной полосы гораздо больше, чем синей. В стационарном режиме доминирует красная полоса фотолюминесценции. Ее обычно называют S-полосой и связывают с излучением фотовозбужденных носителей из нижних уровней размерного квантования. Это подтверждается смещением пика спектра фотолюминесценции с уменьшением размера нанокристаллов.

Для нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 размером меньше 2 нм такое смещение отсутствует. Это явление, начиная с работы Wolkin [3], связывают с существованием автолокализованных состояний на поверхности нанокристаллов. Существуют две модели автолокализованных состояний (self-trapped exciton, STE): 1) автолокализованные экситоны, захваченные на Si-Si димеры, и 2) локализованные экситоны на связях $Si - O$ или $Si - O_2$, на границе нанокристалл-матрица SiO_2 . В работах Lannoo, Allan и Delerue [4] была построена модель образования самозахваченного экситона, локализованного на димере Si-Si, расположенного на поверхности нанокристалла кремния. Полуэмпирическим методом сильной связи и из первых принципов методом локальной электронной плотности (LDA) была продемонстрирована возможность существования автолокализованных экситонов.

Фотовозбуждение нанокристаллов кремния приводит к образованию "горячих" экситонов вследствие того, что энергия кванта возбуждения существенно превосходит эффективную ширину запрещенной зоны. При этом обычно преимущественно рождаются горячий электрон и холодная дырка. Однако, эффективное кулоновское взаимодействие между возбужденным электроном и дыркой приводит к интенсивному обмену энергией между ними. Полная энергия пары при этом не меняется. Если энергия одного из носителей велика, то он может потратить часть своей энергии на возбуждение второй электрон-дырочной пары. Если вторая электрон-дырочная пара рождается в том же нанокристалле (такое явление называется "multiplication"), и процесс ее генерации не сопровождается эмиссией фононов из нанокристалла, то энергия системы остается неизменной и с большой вероятностью будет иметь место обратный процесс за счет оже-рекомбинации одной из электрон-дырочных пар. Также существует вероятность рождения второй электрон-дырочной пары в соседнем нанокристалле (cutting) [5]. Такой про-

цесс наблюдался экспериментально и привлек большой интерес из-за возможности использования этого эффекта для увеличения квантового выхода фотолуминесценции нанокристаллов кремния, в частности, исследования этого явления проводились в Амстердамском университете.

Электрон-фононное взаимодействие является основным механизмом, определяющим энергетическую релаксацию "горячих" экситонов. Прежде всего такое взаимодействие осуществляется между локализованным носителем заряда и фононными модами кремниевого нанокристалла. В работе Прокофьева, Поддубного и Ясиевич из ФТИ им. А.Ф. Иоффе [6] было показано, что темп релаксации "горячих" носителей, связанный с эмиссией фононов, существенно замедлен из-за затрудненности выхода фононов из нанокристалла. Это приводит к накоплению фононов в нанокристалле и эффектам перепоглощения. Проведенное с учетом процессов перепоглощения моделирование показало, что для потери горячими электронами энергии порядка 1 эВ требуется время около $10^{-10} - 10^{-11}$ с.

Для расчетов в диссертации использовался эмпирический метод сильной связи (ЕТВ), который в современном виде был представлен в основополагающей статье Слэтера и Костера [7]. Формализм основан на существовании (доказанном математически) набора ортонормальных орбиталей (которые называются орбитали Лёвдина) $\phi_m(r - r_{jl})$, локализованных в окрестности узлов кристаллической решётки, где r_{jl} обозначает положение l -го атома в j -ой элементарной ячейке, и m пробегает по различным атомоподобным орбиталям. Метод сильной связи в варианте $sp^3d^5s^*$ [8] был успешно использован для расчета оптических переходов и релаксационной динамики горячих носителей [9, 10].

В последнем разделе диссертации рассматривается силицен, квази-двумерный материал из атомов кремния с гексагональной кристаллической решеткой, состоящий из двух плоских подрешеток, перпендикулярно смещенных друг относительно друга. В отличие от графена, в силицене sp^2 гибридизация является нестабильной, как показал Rothlisberger [11], что приводит к вытеснению части атомов кремния из плоскости. При этом гибридизация атомных орбиталей становится смешанной: sp^2 - sp^3 . Также важным отличием силицена от графена является наличие существенного спин-орбитального взаимодействия. Впервые силицен был экспериментально получен в 2010 году [12] в виде эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках серебра с пространственными ориентациями (110) и (111). В настоящее время существует большое количество работ по теоретическому и экспериментальному исследованию силицена.

Цель диссертационной работы:

Разработка методики моделирования низкоразмерных структур: нанокристаллов кремния и силицена.

Задачи работы:

1 Учесть роль поверхностных состояний нанокристаллов кремния в оптических процессах и энергетической релаксации горячих носителей.

2 Изучить влияние изменения кристаллической решетки нанокристаллов кремния и германия на их электронные состояния и оптические свойства.

3 Осуществить численное моделирование электронных состояний и симметричный анализ силицена, квазидвумерной кремниевой структуры.

Научная новизна работы:

1 Построена модель автокализованного экситона, связанного на поверхностной Si-O связи.

2 Показано, что благодаря энергетическому обмену между электронными состояниями в нанокристаллах кремния и поверхностным состоянием автокализованного экситона в течении 10-100 пс после оптического возбуждения формируется широкий спектр фотолюминесценции Si NC.

3 Рассчитаны электронные состояния и спектры поглощения нанокристаллов кремния и германия, покрытых водородом, с учетом изменения их кристаллической решетки за счет ограниченного размера.

4 Разработан метод моделирования силицена на основе приближения сильной связи и симметричного анализа. Показано, что слагаемые эффективного гамильтониана силицена, линейные по смещению его подрешеток не вносят значительного вклада в спектр энергетических уровней Ландау.

Методология и методы исследования:

Теоретическая модель излучательной и безызлучательной рекомбинации из поверхностного автокализованного состояния была найдена в рамках модели Хуанга и Рис.

Для моделирования релаксации горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния использовался метод Монте-Карло.

Для моделирования электронных состояний в нанокристаллах кремния и силицене использовался метод сильной связи в базисе $sp^3d^5s^*$, учитывающий взаимодействие только между ближайшими соседями.

Для определения оптимальной структуры нанокристаллов кремния использованы расчеты из первых принципов (теория функционала плотности) на основе программного пакета Gaussian.

Эффективный гамильтониан силицена был найден при помощи симметричного анализа.

Практическая значимость работы:

1 Построенная теоретическая модель автокализованного состояния экситона на Si-O связи на поверхности кремниевого нанокристалла позволяет объяснить экспериментальные данные.

2 Показано, что захват на поверхностные состояния играет суще-

ственную роль в релаксации горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния. Определен темп релаксации и скорость формирования полосы горячей люминесценции.

3 Разработан метод моделирования электронной структуры силицена на основе приближения сильной связи. Построен эффективный гамильтониан силицена и определены его параметры.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Время жизни экситона, автолокализованного на поверхностном Si-O дефекте, лежит в микросекундном диапазоне и определяется процессом безызлучательной рекомбинации.

2 Формирование широкой полосы горячей фотолюминесценции нанокристаллов кремния в течение 10-100 пс после оптического возбуждения происходит за счет эффективного туннельного обмена между высоковозбужденными состояниями экситона в нанокристалле и поверхностным автолокализованным состоянием.

3 Уменьшение межатомных расстояний в нанокристаллах кремния и германия составляет около 2 % по сравнению с объемным кремнием и германием. Это приводит к изменению электронных состояний и оптических переходов в нанокристаллах.

4 Смещение подрешеток силицена понижает симметрию его структуры и приводит к появлению дополнительных слагаемых в эффективном гамильтониане.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах сектора Теории оптических и электрических явлений в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе и были представлены на ведущих российских и международных конференциях: XI Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург 2013), XII Российская конференция по физике полупроводников (Звенигород, 2015), EMRS Spring Meeting (Лилль, Франция, 2014), EMRS Spring Meeting (Лилль, 2016) и др.

Публикации. По результатам диссертационных исследований опубликовано 12 работ (список приведен в конце автореферата), из них 9 - в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

Структура и объем диссертации. В диссертационной работе представлены исследования различных наноструктур кремния. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, двух приложений и списка литературы. Диссертация содержит 93 страницы, включая 22 рисунка и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 64 наименования.

Основное содержание работы

В введении обоснована актуальность темы исследований, сформу-

лированы цель и научная новизна работы, перечислены положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации.

Первый раздел "Автолокализованный экситон на поверхности кремниевое нанокристалла" посвящен феноменологической модели экситона, автолокализованного на поверхности нанокристалла. В первой части раздела описывается модель экситона, локализованного на Si-Si димере, описанная в работах Lanno, Allan и Delerue [4]. На рисунке 1 приведена конфигурационная диаграмма, на которой показаны энергии основного состояния (G), свободного экситонного состояния (FE) и автолокализованного экситонного состояния (STE) на димере Si-Si. Вертикальные стрелки демонстрируют возможные излучательные переходы. Рисунок соответствует полученным экспериментальным результатам для нанокристаллов диаметром 3,5 нм. Полоса ФЛ с максимумом при $\lambda = 1,06 \mu m$ (1,17 эВ) возникает в результате излучательной рекомбинации экситонов из STE (Si-Si) состояния. Ширина на половине максимума (178 мэВ) зависит от энергии сдвига адиабатического потенциала димера, растянутого в области локальной энергии колебаний. Время затухания STE фотолюминесценции велико из-за перестройки адиабатического потенциала димера, которая сопровождается оптическим переходом. Для нанокристаллов диаметром 3,5 нм состояние STE является метастабильным [A1, A2, A10, A11].

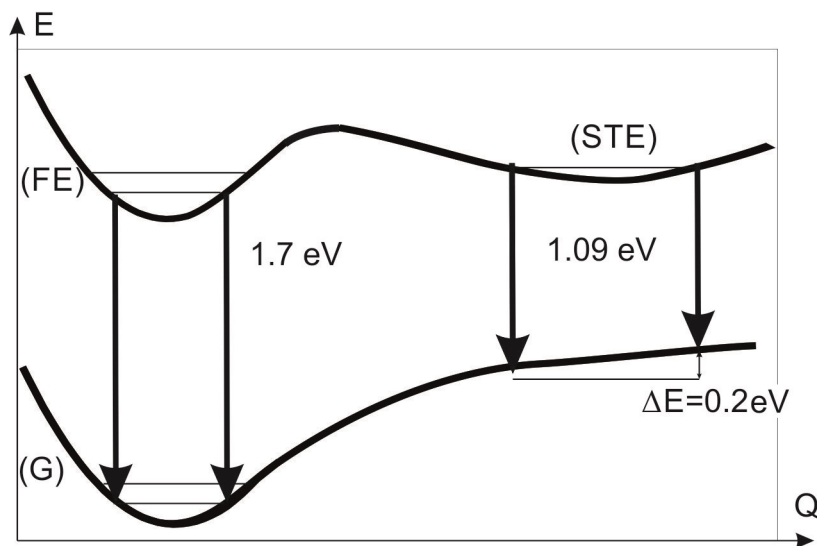


Рисунок 1 – Конфигурационная диаграмма для нанокристаллов с STE (Si-Si). Конфигурация координата Q соответствует растяжению ковалентных Si-Si связи на поверхности нанокристаллов с учетом сильного ангармонизма [A3]

В части "Экспериментальные свидетельства поверхностного экситона, автолокализованного на связи Si-O" описаны экспериментальные дан-

ные, недавно полученные методом фемтосекундной двухлучевой спектроскопии (femtosecond pump-probe spectroscopy) [13]. Они свидетельствуют о том, что ключевую роль в релаксации “горячих” экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах в матрице диоксида кремния, играет захват в метастабильное автолокализованное состояние на STE (Si-O) состояние.

В последней части "Излучательные и безызлучательные переходы из поверхностного автолокализованного состояния на связи Si-O" представлена разработанная теоретическая модель многофононной и излучательной рекомбинации автолокализованного экситона. Проведены численные оценки отношения вероятности излучательной и многофононной рекомбинации. Рассчитаны вероятности туннельного перехода экситона из автолокализованного состояния в нанокристалл при комнатной и азотной температурах для различных размеров нанокристаллов. Получен спектр излучения автолокализованного экситона, лежащий в инфракрасной области. Время жизни автолокализованного экситонного состояния лежит в микросекундном диапазоне.

Модель экситона, автолокализованного на поверхности нанокристалла на связи Si-O разработана на основе одномодовой модели Хуанга и Рис. В рамках этой модели рассматривается взаимодействие автолокализованного экситона только с одной модой локальных колебаний с фиксированной частотой ($\sim 140\text{meV}$). На рисунке 2 представлена схема адиабатических термов данной системы в конфигурационных координатах. На оси ординат отложена энергия экситона, возбужденного в нанокристалле, плюс энергия локального колебания связи Si-O на поверхности нанокристалла. Ось абсцисс характеризует растяжение Si-O связи. Адиабатический потенциал 1 соответствует отсутствию экситона в системе, потенциал 2 - экситону в основном состоянии.

Адиабатический потенциал 3 соответствует автолокализованному экситону с энергией E_{STE} . В таком состоянии экситон локализован в потенциальной яме, созданной за счет его взаимодействия с связью Si-O. Потенциал 3 сдвинут вправо, что соответствует растяжению межатомной связи Si-O. Данное состояние метастабильно для нанокристаллов с диаметром, меньше 2.5 нм, его энергия больше энергии основного состояния. Для нанокристаллов с меньшим размеров автолокализованное состояние является стабильным. Разница в их энергиях определяет энергию термического возбуждения ε_T для перехода из основного в автолокализованное состояние: $\varepsilon_T = E_{\text{STE}} - E_{\text{exc}}$. Взаимодействие между автолокализованным экситоном и локальной колебательной модой приводит к сдвигу адиабатического потенциала 3 по горизонтали в конфигурационную координату Q_0 , а его сдвиг по вертикали определяется ε_T .

Экспериментальные данные показали, что энергия $E_{\text{STE}} = \varepsilon_T + E_{\text{exc}}$

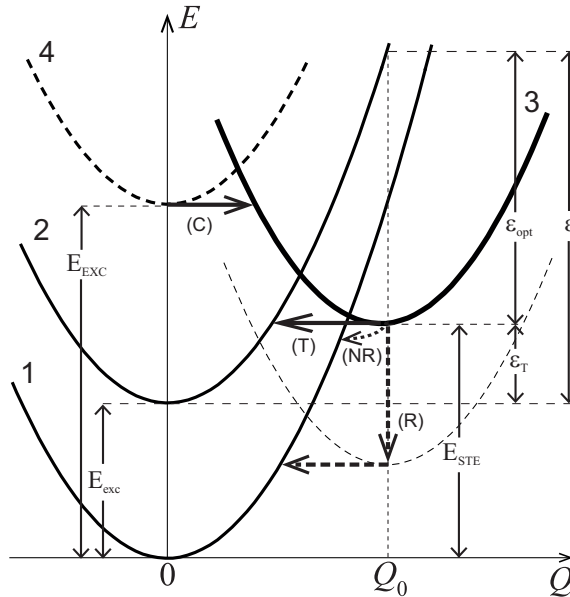


Рисунок 2 – Адиабатические колебательные потенциалы нанокристалла кремния в модели Хуанга и Рис. Потенциал 1 соответствует отсутствию экситона в системе, адиабатические потенциалы 2 и 4 - основному (E_{exc}) и возбужденному (E_{EXC}) состояниям экситона в нанокристалле, парабола 3 соответствует автолокализованному экситону с энергией E_{STE} . Стрелкой (C) на рисунке обозначен процесс захвата экситона из возбужденного состояния в автолокализованное, (T) - процесс термостимулированного туннелирования из 3 в 2 с пороговой энергией ε_{opt} . Стрелками (R) и (NR) показаны излучательная рекомбинация с энергией фотона ε_T и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона

не меняется с изменением размера нанокристалла. Основным параметр модели Хуанга и Рис в нашем случае.

$$S_{HR} = \frac{\varepsilon_{opt} + \varepsilon_T}{\hbar\omega} = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}, \quad (1)$$

где ε - энергия взаимодействия автолокализованного экситона с локальным колебанием. Знак "+" в формуле (1), обусловлен тем, что мы имеем дело с метастабильным состоянием с энергией $E_{STE} > E_{exc}$. На рисунке 2 пунктиром представлен адиабатический потенциал 4 для возбуждённого экситона при энергии возбуждения E_{EXC} . Стрелкой (C) показан процесс перехода "свободного" экситона с энергией E_{EXC} на высокий колебательный уровень автолокализованного экситонного состояния. Этот переход затем сопровождается релаксацией в основное состояние с энергией E_{STE} за счет последовательного испускания локальных фононов. Обратный переход из STE состояния в "свободное" состояние идет за счёт термостимулированного туннелирования. Этот процесс показан на рисунке 2 стрелкой (T).

Вероятность захвата в STE состояние определяется энергией фотозвозбуждения и не зависит от размера нанокристалла, тогда как вероятность туннельного перехода, падает с уменьшением размера нанокристалла. Время жизни автолокализованного экситона определяется не только его туннельным переходом, но и процессами излучательной и безызлучательной рекомбинации.

Также в разделе рассмотрена безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона. Процесс (NR) на рисунке 2, это многофононный процесс, в котором в качестве возмущения, вызывающего рекомбинацию автолокализованного экситона, выступает диполь-дипольное взаимодействие с оптическими колебаниями полярной матрицы SiO_2 .

Во втором разделе "Энергетическая релаксация горячих экситонов в нанокристаллах кремния с участием состояния автолокализованного экситона" рассматривается роль автолокализованного поверхностного состояния в релаксации горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния [A4,A5].

В первой части раздела сформулированы задачи и основные предпосылки исследования.

Во второй части описан новый механизм релаксации горячих носителей заряда, локализованных в нанокристаллах кремния в матрице SiO_2 . Эффективный энергетический обмен между "горячими" экситонами в нанокристалле и состоянием автолокализованного поверхностного экситона (self-trapped exciton, STE) приводит к возбуждению колебательной системы дефекта на поверхности нанокристалла. Энергия колебаний релаксирует за счет ангармонизма поверхностных локальных фононов, которые передают энергию в матрицу SiO_2 , распадаясь на низкоэнергетические (акустические) фононы. Показано, что этот процесс играет существенную роль в релаксации горячих носителей в нанокристалле кремния.

Представлено моделирование методом Монте-Карло релаксации горячих экситонов за счет вышеописанного механизма. Вычисления показали, что возникает широкое энергетическое распределение "горячих" носителей заряда, приводящее к формированию широкого спектра излучения "горячих" носителей в течение десятков пикосекунд после возбуждения нанокристалла.

При поглощении кванта света с энергией большей эффективной ширины запрещенной зоны, в кремниевом нанокристалле образуется экситон в высоковозбужденном состоянии. Такой экситон для нанокристалла в матрице диоксида кремния эффективно захватывается в STE состояние. В этом процессе, часть энергии экситона переходит в колебательную энергию дефекта $Si - O$ на поверхности нанокристалла, при этом полная энергия экситона не меняется.

Релаксация колебательной энергии STE идет путем последователь-

ного перехода на нижние колебательные уровни. В ходе этого процесса возможны туннельные переходы между STE и свободным экситоном. В ходе таких переходов всегда сохраняется полная энергия, а часть колебательной энергии переходит в энергию электрона и наоборот. При обратном туннельном переходе из метастабильного состояния в нанокристалл, вероятность w_e , определяющая чисто электронный переход, будет такой же, как при прямом переходе.

Было проведено моделирование процесса энергетической релаксации горячих экситонов, используя метод Монте-Карло, для двух размеров нанокристаллов, с диаметрами 5 и 2.5 нм. В рамках нашего приближения, перемещение каждого экситона было рассмотрено отдельно. В расчетах было принято, что в первый момент после возбуждения экситон образуется внутри нанокристалла с энергией 3.22 эВ, при этом колебания поверхностного дефекта не возбуждены.

В результате моделирования было получено спектральное распределение горячих экситонов в нанокристалле в разные моменты времени. Результаты расчетов для 1000 электронов в нанокристалле с диаметром 2,5 нм представлены на рисунке 3 для 30, 50 и 70 пкс после возбуждения нанокристалла (рисунок 3). Число экситонов, которые находятся в возбужденных состояниях в нанокристалле, указано на оси ординат, а энергия экситонов – на оси абсцисс.

Таким образом, процесс обмена между поверхностным состоянием STE и состояниями в нанокристалле является эффективным процессом релаксации энергии горячих носителей заряда, локализованных в кремниевых нанокристаллах в матрице диоксида кремния. Полученные широкие полосы распределения экситонов по энергии, формируемые за времена порядка десятков пикосекунд, и динамика их изменения со временем должны формировать специфическую широкую полосу рекомбинационного излучения горячих носителей заряда, локализованных в нанокристаллах кремния.

В третьем разделе "Моделирование электронных свойств и оптических переходов в нанокристаллах кремния и германия методом сильной связи" представлен метод моделирования кремниевых и германиевых нанокристаллов на основе метода сильной связи с базисом $sp^3d^5s^*$. Такой метод позволяет учитывать взаимодействие атомов только с их ближайшими соседями. Этот подход позволил нам изучить влияние деформации кристаллической решетки на электронные состояния и оптические переходы в Si и Ge NC, покрытые водородом [А6].

В первой части раздела описаны преимущества используемого варианта метода сильной связи.

Во второй части описан метод нахождения оптимальной атомной структуры нанокристаллов кремния. В качестве исходных структур в расче-

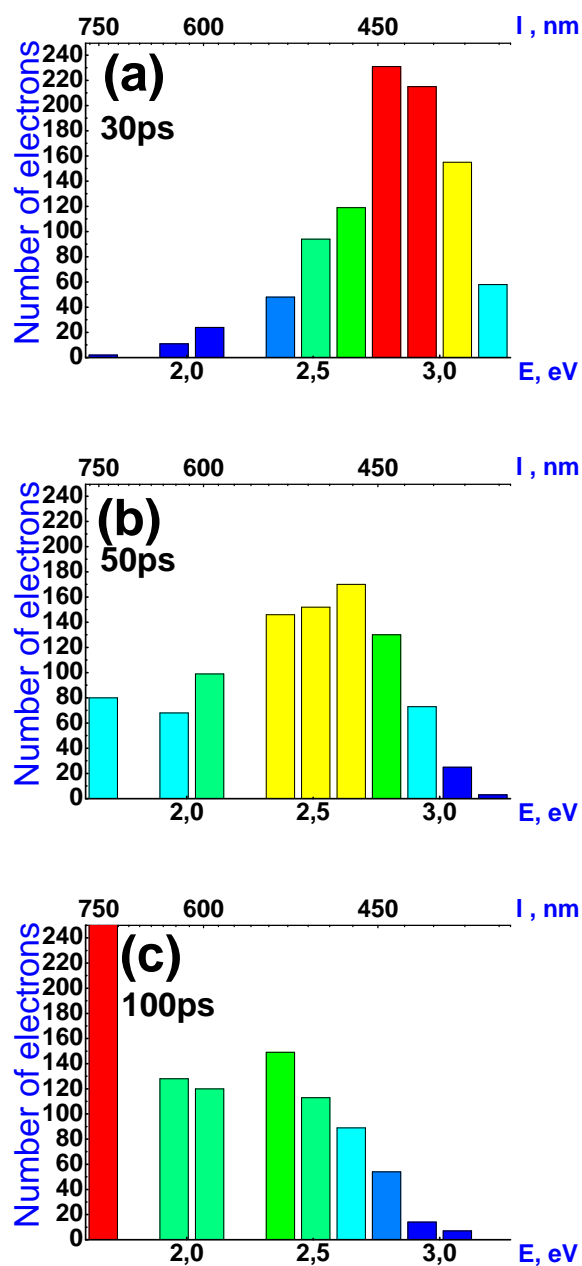


Рисунок 3 – Энергетическое распределение электронов в нанокристалле 2.5 нм в различные моменты времени

тах были использованы Ge и Si квазисферические многогранники, нанокристаллы с той же структурой решетки, что и в объемных полупроводниках.

На основе молекулярной динамики с использованием метода молекулярно-силового поля (Merck, MMFF), который интегрирован в программный пакет “Gaussian“ найдена структура кремниевых и германиевых нанокристаллов (Si и Ge NC) с учетом деформации, вызванной ограниченным размером. MMFF является универсальным методом, который хорошо рабо-

тает для широкого класса органических и химических соединений. Моделирование было проведено для Ge и Si NC, состоящих из 6, 8 и 11 атомных слоев, плюс один поверхностный слой водорода, диаметром 1.8, 2.5 и 3.6 нм, соответственно. Длина межатомных связей зависит от расстояния от центрального атома, а также от направления связи.

Рассчитанные плотности электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоны для деформированных и исходных Ge нанокристаллов представлены на рисунке 4. Деформация приводит к уменьшению энергетической щели для кремниевых нанокристаллов и к увеличению - для германиевых нанокристаллов. Также учет деформации приводит к расщеплению некоторых состояний, вырожденных в нанокристаллах с исходной структурой.

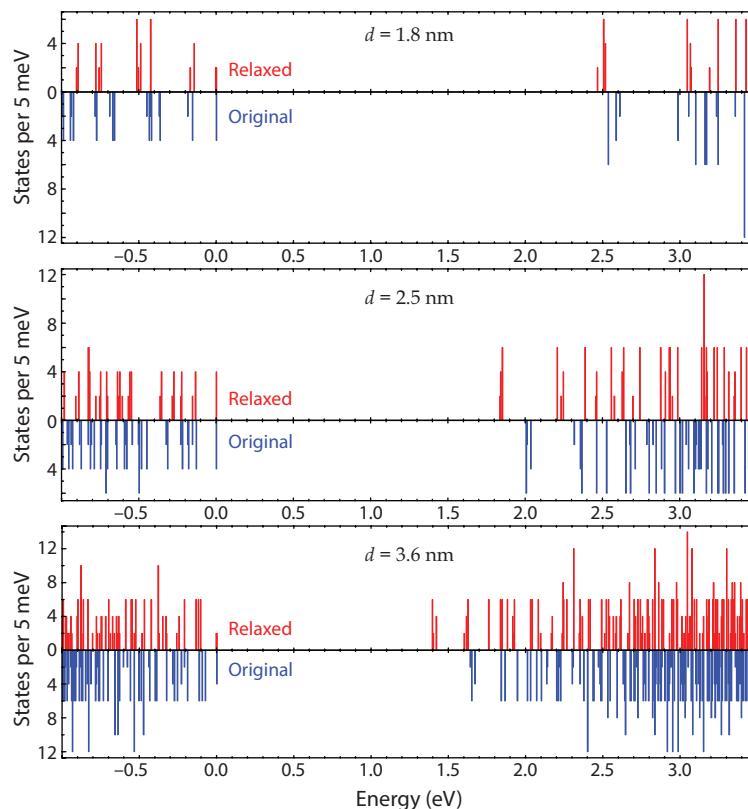


Рисунок 4 – Плотность состояний в Si нанокристаллах 1,8, 2,5, 3,6 нм диаметра, вычисленных методом сильной связи. Верхние штрихи (красные онлайн) для деформированных нанокристаллов, внизу (синие онлайн) для первоначальной структуры. Энергия верхнего состояния валентной зоны принимается равной нулю

В разделе продемонстрировано, что эффективные прямые оптические переходы осуществляются при энергиях больше 2 эВ для кремниевых нанокристаллов диаметром 2.5 нм. Представлены расчеты излучательных скоростей рекомбинации электрон-дырочной пары как функции энергии из-

лучаемого фотона, с учетом того, что энергия может распределяться произвольным образом между горячим электроном и горячей дыркой. Когда энергия электрон-дырочной пары < 2 эВ, вероятность прямого излучательного перехода не конкурирует с излучательным переходом с участием фононов. Излучательная рекомбинация электронов и дырок, расположенных в основных состояниях, сопровождается фононными процессами для нанокристаллов Si диаметром > 2 нм.

Было установлено, что уменьшение межатомного расстояния по сравнению с объемным материалом составляет около 2%. Компьютерное моделирование показало, что деформация решетки приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны для кремниевых нанокристаллов и к увеличению для германиевых нанокристаллов, подобно эффекту гидростатического сжатия. Также было продемонстрировано изменение долино-орбитального смешивания из-за деформации решетки в Si и Ge NC.

В четвертом разделе "Силицен. Энергетическая структура и эффективный гамильтониан" подробно рассмотрены эффективный гамильтониан и влияния внешних электрического и магнитного полей на оптические и электронные свойства квазидвухмерной кремниевой структуры - силицена [A7, A8, A9, A12].

Плоскости подрешеток силицена смещены относительно друг друга на Δ_Z (buckling) так, что три соседа каждого атома располагаются выше или ниже него, в зависимости от подрешетки, в которой находится этот атом. При $\Delta_Z = 0$ кристаллическая решетка силицена эквивалентна решетке графена. С другой стороны, если рассмотреть две соседние атомные плоскости (1 1 1) в объемном кремнии, то получится структура аналогичная силицену со сдвигом подрешеток (buckling) $\Delta_Z = \Delta_{Si} = a/4\sqrt{3} \approx 2.21$ Å, где a – постоянная кристаллической решетки кремния. Системы координат, используемые в нашей работе в реальном и обратном пространствах, приведены на рисунке 5.

В первой части четвертого раздела дан краткий обзор работ по изучению силицена.

Во второй части "Метод сильной связи для силицена" на основе метода сильной связи в базисе $sp^3d^5s^*$ рассчитана его зонная структура в направлениях $K - \Gamma - M - K$. Полученная дисперсия существенно отличалась от результатов расчетов из первых принципов. Это связано с тем, что силицен имеет квазидвумерную структуру: существует значительное отличие между p_z орбиталью, направленной перпендикулярно плоскости подрешеток, и p_x, p_y орбиталями, лежащими в плоскости. Чтобы учесть эту особенность были введены два дополнительных параметра: параметр Δ_1 – смещение энергии трех p орбиталей, и Δ_2 - разница между энергией p_z и $p_{x,y}$ орбиталей. В гамильтониане сильной связи параметр E_p (собственная

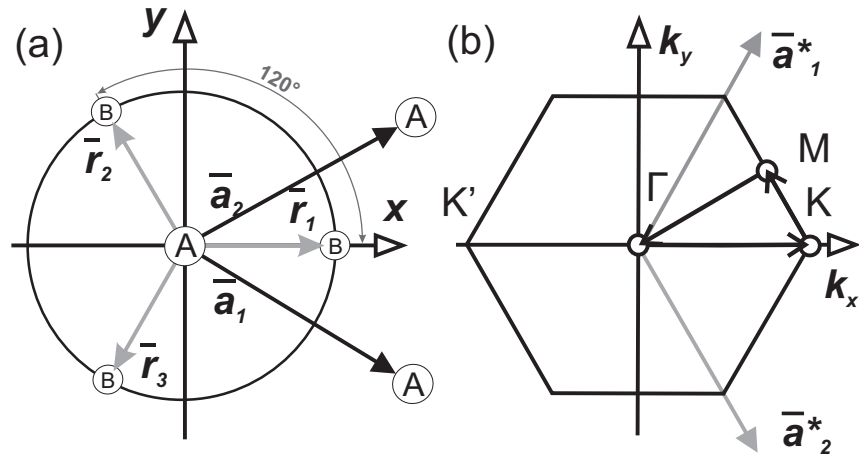


Рисунок 5 – Схема зоны Бриллюэна и атомной структуры силицена. $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3$ – векторы ближайших соседей, \bar{a}_1 и \bar{a}_2 – векторы элементарной ячейки в реальном пространстве, \bar{a}_1^* и \bar{a}_2^* – векторы обратные к \bar{b}_1 и \bar{b}_2 . Ось z направлена перпендикулярно плоскости структуры

энергия p орбиталей) был заменен на $E_p - \Delta_1 - \frac{2}{3}\Delta_2$ для p_z орбитали и на $E_p - \Delta_1 + \frac{1}{3}\Delta_2$ для $p_{x,y}$ орбиталей. Такой подход эквивалентен дополнительному расщеплению атомных орбиталей за счёт деформации.

Сравнив электронную структуру силицена, полученную нашим методом с результатами расчетов из первых принципов, мы получили наилучшее совпадение при $\Delta_1 = -0.25 \text{ eV}$ и $\Delta_2 = 3.15 \text{ eV}$. Зонная структура силицена была рассчитана для разных величин смещения атомных плоскостей силицена, Δ_z .

В третьей части четвертого раздела представлен эффективный гамильтониан силицена, построенный на основе симметричного анализа. Кристаллическую структуру силицена можно получить из двумерного кристалла графена с точечной симметрией D_{6h} . Для этого необходимо сместить относительно друг друга две подрешетки, что приводит к понижению симметрии до C_{3v} .

В приближении того, что смещение подрешеток в силицене является возмущением идеальной двумерной гексагональной структуры из атомов кремния с точечной симметрией в одной долине D_{3h} , был построен гамильтониан, инвариантный относительно элементарных преобразований этой группы симметрии. Можно показать, что симметричный анализ с использованием реальной симметрии решетки силицена, соответствующей точечной группе C_{3v} (C_3 в одной долине) приводит к тому же результату, но не позволяет отличить слагаемые линейные по смещению подрешеток от слагаемых, которые разрешены в идеальной плоской графеноподобной решётке. При этом, в отличие от графена, важную роль играет величина смещения подрешеток в направлении, перпендикулярном плоскости подрешеток сили-

цена, Δ_Z . В результате симметричного анализа, который подробно изложен в приложении 1, был получен эффективный гамильтониан в линейном по k приближении в окрестностях этих точек:

$$H(k) = \hbar v(\hat{\sigma}_x k_x \tau_z + \hat{\sigma}_y k_y \mathbf{1}_\tau) + \hbar v_\Delta \frac{\Delta_Z}{\Delta_{Si}^{S_i}} \hat{\sigma}_z (k_x \hat{s}_y - k_y \hat{s}_x) \mathbf{1}_\tau + \Delta_{SO} \hat{s}_z \hat{\sigma}_z \tau_z, \quad (2)$$

где \hbar – постоянная Планка, \hat{s} и $\hat{\sigma}$ – операторы спина и псевдоспина, соответственно, k – волновой вектор; Δ_{SO} – энергия спин-орбитального расщепления, равная половине энергетической щели в дираковской точке. Δ_Z – величина смещения подрешеток в направлении, перпендикулярном плоскости подрешеток, $\Delta_Z^{S_i} = a/(2\sqrt{6}) \approx 0.78$ – расстояние между атомными плоскостями (111) в объемном кремнии, v и v_Δ – скорость Ферми и поправка к ней, обусловленная смещением подрешеток и спин-орбитальным взаимодействием. Матрицы $\mathbf{1}_\tau$ и $\tau_{x,y,z}$ – единичная матрица и матрицы Паули, действующие в пространстве долин.

С помощью метода сильной связи в базисе $sp^3d^5s^*$ с учетом одного ближайшего соседа были определены коэффициенты эффективного гамильтониана для случая смещения подрешеток $\Delta_Z = 0.44 \text{ \AA}$ ($\Delta_Z/\Delta_{Si}^{S_i} = 0.51$), что соответствует теоретическому значению смещения, полученному из первых принципов для свободной пленки силицена. Для этого было проведено сравнение энергетической дисперсии, получаемой из этого гамильтониана и методом сильной связи, исследованы средние проекции спина псевдоспина на оси координат в зависимости от угла между компонентами волнового вектора k и от модуля k . В заключительной, четвертой части раздела, рассмотрено влияние электрического поле и магнитного поля, направленных перпендикулярно плоскости силицена на электронные состояния в силиcene.

В **Заключении** сформулированы полученные в диссертации результаты:

1 Построена теория многофононной и излучательной рекомбинации экситона, автолокализованного на Si-O связи на поверхности нанокристалла кремния в матрице SiO₂. Проведены численные оценки отношения скоростей излучательной и многофононной рекомбинаций.

2 Предложен механизм релаксации энергии горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния в матрице SiO₂, приводящий к формированию широкой полосы спектра фотолюминесценции горячих носителей в нанокристаллах кремния за времена порядка нескольких десятков пикосекунд после возбуждения. В основе этого механизма лежит эффективный туннельный обмен между поверхностным состоянием автолокализованного экситона и состояниями горячего свободного экситона в нанокристалле. В

ходе этого обмена, существенная часть энергии теряется за счет эмиссии колебательной энергии дефекта Si-O на поверхности нанокристалла. Этот механизм релаксации приводит к формированию широкого спектра фотолюминесценции Si NC в течение 10-100 пс после оптического возбуждения.

3 С помощью метода молекулярной динамики установлено, что уменьшение межатомного расстояния в нанокристаллах кремния по сравнению с объемным материалом составляет около 2%. Показано, что деформация решетки приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны для кремниевых нанокристаллов и к увеличению для германиевых нанокристаллов, подобно эффекту гидростатического сжатия.

4 Развита метод сильной связи для расчета электронной структуры силицена на основе использования s, p, d атомных орбиталей. Построен эффективный гамильтониан электронных состояний вблизи дираковской точки, на основе метода сильной связи определены его параметры. Проанализировано влияние внешних электрического и магнитного полей, направленных перпендикулярно плоскости силицена.

В **Приложении А** приведены громоздкие математические выкладки, посвященные симметричному анализу. В **Приложении В** подробно изложено нахождение энергетических уровней силицена в перпендикулярном магнитном поле.

Список цитируемой литературы:

- 1 Graphene-like silicon nanoribbons on ag(110): A possible formation of silicene / A. Bernard, A. Kara, S. Vizzini et al. // Appl. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 96. — P. 183102. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/96/18/10.1063/1.3419932>.
- 2 Silicene field-effect transistors operating at room temperature / L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe et al. // Nature Nanotechnology. — 2015. — MARCH. — Vol. 10. — P. 227. <http://www.nature.com/nnano/journal/v10/n3/full/nnano.2014.325.html>.
- 3 Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen / M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet et al. // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — Pp. 197–200. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.197>.
- 4 Allan G., Delerue C., Lannoo M. Nature of luminescent surface states of semiconductor nanocrystallites // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 76. —

- Pp. 2961–2964. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.2961>.
- 5 Timmerman D., Izeddin I., others. // Nature photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 105.
 - 6 Prokofiev A. A., Poddubny A. N., Yassievich I. N. Phonon decay in silicon nanocrystals: Fast phonon recycling // Phys. Rev. B. — 2014. — Mar. — Vol. 89. — P. 125409. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.125409>.
 - 7 Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem // Phys. Rev. — 1954. — Jun. — Vol. 94, no. 6. — Pp. 1498–1524.
 - 8 Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters / J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57. — Pp. 6493–6507. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.6493>.
 - 9 Poddubny A. N., Prokofiev A. A., Yassievich I. N. Optical transitions and energy relaxation of hot carriers in si nanocrystals // Appl. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 97, no. 23. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/23/10.1063/1.3525375>.
 - 10 Poddubny A. N., Prokofiev A. A., Yassievich I. N. Erratum: вЂњOptical transitions and energy relaxation of hot carriers in si nanocrystalsвЂќ [appl. phys. lett. 97, 231116 (2010)] // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 102, no. 16. — P. 169903. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4803012>.
 - 11 R thlisberger U., Andreoni W., Parrinello M. Structure of nanoscale silicon clusters // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Jan. — Vol. 72. — Pp. 665–668. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.665>.
 - 12 Epitaxial growth of a silicene sheet / B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez et al. // Applied Physics Letters. — 2010. — D. — Vol. 97. — P. 223109. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/22/10.1063/1.3524215>.
 - 13 Self-trapped exciton state in si nanocrystals revealed by induced absorption / W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz et al. // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 161409. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.161409>.

Список публикаций автора по теме диссертации:

В изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК:

[A1] А. В. Герт, И. Н. Ясиевич, Излучательная и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона на поверхности кремниевого нанокристалла, Письма в ЖЭТФ 97, 93, 2013.

[A2] A.V. Gert, I.N. Yassievich, Self-trapped excitons on the surface of Si nanocrystals in SiO_2 , pss (b) 252, 130, 2015.

[A3] B.A. Andreev, A.N. Yablonskiy, Z.F. Krasilnik, A.V. Ershov, D.A. Grachev, A.V. Gert, O.B. Gusev, I.N. Yassievich, Exciton self-trapped on Si-Si dimers on the surface of silicon nanocrystal: experimental evidence, pss (b), <http://dx.doi.org/pssb.201600525>, 2016.

[A4] А.В. Герт, И.Н. Ясиевич, Роль поверхностных автолокализованных экситонов в энергетической релаксации фотовозбужденных кремниевых нанокристаллов, ФТП 4, 503, 2015.

[A5] A.V. Gert, I.N. Yassievich, Radiation spectrum of hot excitons in Si nanocrystals, Lith. J. Phys. 55, 292–296, 2015.

[A6] A.V. Gert, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, Lattice deformation in silicon and germanium nanocrystals, pss(a), <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201600372>, 2016.

[A7] А.В. Герт, М.О. Нестоклон, И.Н. Ясиевич, Зонная структура силицена в приближении сильной связи, Труды Международного симпозиума Нанофизика и наноэлектроника, Том 2, стр. 457, Нижний Новгород, 2015.

[A8] А.В. Герт, М.О. Нестоклон, И.Н. Ясиевич, Зонная структура силицена в приближении сильной связи, ЖЭТФ 148, 133, 2015.

[A9] А.В. Герт, М.О. Нестоклон, И.Н. Ясиевич, Эффективный гамильтониан силицена в присутствии электрического и магнитного полей, ЖЭТФ 150, 3, 2016.

в других изданиях:

[A10] А.В. Герт, И.Н. Ясиевич, Автолокализованный экситон на поверхности кремниевого нанокристалла, Тезисы докладов "XI Российской конференции по физике полупроводников стр. 54, Санкт-Петербург, 2013.

[A11] А.В. Герт, И.Н. Ясиевич, Безызлучательная рекомбинация в нанокристаллах кремния, Тезисы докладов "15 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике стр. 7, 2013 г.

[A12] А.В. Герт, М.О. Нестоклон, И.Н. Ясиевич, Эффективный гамильтониан силицена около дираковской точки, Тезисы докладов "XII Российской конференции по физике полупроводников стр. 242, Ершово, 2015.