

На правах рукописи

БЕЛОЛИПЕЦКИЙ Алексей Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
В КРЕМНИЕВЫХ, ГЕРМАНИЕВЫХ И
ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ**

Специальность:

01.04.10 - физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2020

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

Научный руководитель: **Ясиевич Ирина Николаевна**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Бурдов Владимир Анатольевич, доктор физико-математических наук, заведующий Кафедрой теоретической физики Физического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Каган Мирон Соломонович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, главный научный сотрудник.

Ведущая организация: **Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)**

Защита состоится “22” октября 2020 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на сайте www.ioffe.ru

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Кремний является основным материалом современной микроэлектроники. Доступность кремния и развитие кремниевой технологии обеспечили кремнию лидирующее положение в полупроводниковой электронике и солнечной энергетике. Однако применение его в оптоэлектронике ограничено фундаментальной особенностью его зонной структуры: минимумы зоны проводимости находятся почти на границе зоны Бриллюэна, а вершина валентной зоны в центре этой зоны. В силу этого прямые излучательные переходы сильно подавлены. Переходы идут, в основном, с испусканием фонона, который обеспечивает закон сохранения импульса. В силу слабости электронно-фононного взаимодействия излучательный переход с участием фонона требует дополнительного времени, поэтому доминируют безызлучательные переходы. В нанокристаллах электроны и дырки размерно квантованы и не обладают определённым квазиимпульсом, в силу соотношения неопределённости Гейзенберга. Эта особенность кремниевых нанокристаллов стимулировала бурное развитие исследовательской деятельности посвящённой кремниевым нанокристаллам и появлению многих экспериментальных и теоретических работ, обзоров и монографий, посвящённых кремниевым нанокристаллам и технологии их формирования (см. например [1]). Кремниевые нанокристаллы нашли успешное применение в различных областях современной электроники [2; 3].

Изучение германиевых нанокристаллов и нанокристаллов на основе твёрдых растворов германия-кремния также представляет интерес. Германий также является непрямозонным полупроводником, но наноструктурам на его основе уделялось меньшее внимание ввиду меньшей доступности материала. Германиевые нанокристаллы обладают рядом преимуществ по сравнению с кремниевыми: как правило формируются при более низкой температуре, что существенно с точки зрения технологии изготовления, и обладают лучшими оптическими свойствами. Однако, они обладают существенным недостатком — при взаимодействии с кислородом в процессе формирования нанокристаллов образуются поверхностные дефекты.

Нанокристаллы кремния, германия и германий-кремния обычно формируют в стекле SiO_2 посредством отжига. Нанокристаллы кремния в матрице аморфного гидrogenизированного кремния активно используются в фотовольтаике [3].

Детальный анализ таких структур расширит понимание их особенностей и физических свойств, что позволит усовершенствовать технологию создания их для практического применения. Поэтому теоретическое моделирование нанокристаллов кремния, германия и германий-кремния является актуальной задачей.

Цель настоящего исследования: моделирование состояний электронов и дырок, локализованных в нанокристаллах кремния, германия и германий-кремния, внедрённых в матрицу SiO_2 , определяющих оптические и транспортные свойства таких наноструктур, а также изучение транспортных свойств носителей заряда в матрице аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллами кремния.

Научная новизна

1. В диссертации высказана идея, что вблизи нанокристаллов кремния аморфная матрица SiO_2 будет стремиться воспроизвести кубическую полиморфную модификацию кремнезёма, а именно β -кристобалит. Показано, что в этом случае для горячих электронов появляется возможность перехода на состояния вблизи Γ -точки матрицы. Эта идея подтверждена хорошим согласием теоретических расчётов бесфононного сечения поглощения с экспериментально полученными спектрами поглощения одиночных кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 [4].
2. В диссертации проведено моделирование состояний электронов и дырок в кремниевых, германиевых и германий-кремниевых нанокристаллах в матрице SiO_2 методом сильной связи в варианте $sp3d5s^*$ с использованием для матрицы приближения виртуального кристалла на основе β -кристобалита SiO_2 .
3. Найдена зависимость сечения бесфононного поглощения от энергии возбуждающего фотона в широком энергетическом диапазоне для германий-кремниевых нанокристаллов с различной долей германия.
4. В диссертации предложен механизм безызлучательного ухода электронов из экситонного состояния в нанокристалле на ближайшее хвостовое состояние матрицы аморфного кремния, который определяет короткое время жизни экситонов в нанокристаллах кремния размером 3 нм и менее, внедрённых в матрицу аморфного гидрогенизированного кремния.

Практическая значимость работы состоит в построении модели электронных и дырочных состояний в кремниевых, германиевых и германий-кремниевых нанокристаллах внедрённых в аморфную матрицу, что позволит проводить теоретический анализ оптических и электронных свойств таких наноструктур и откроет

возможность теоретического моделирования различных устройств с такими нанокристаллами.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Электронные состояния носителей заряда в нанокристаллах кремния, германия и германий-кремния, внедренных в аморфную матрицу диоксида кремния, можно получить на основе моделирования методом сильной связи с учётом s , $3p$, $5d$ и s^* орбиталей, используя подход виртуального кристалла для матрицы на основе β -кристоболита
2. Эффективные процессы перехода из нанокристаллов в матрицу возникают для электронных состояний с энергией размерного квантования выше 1 эВ, которые перекрываются с зонными состояниями β -кристоболита.
3. Для нанокристаллов с преобладающей долей Ge для горячих локализованных электронов важную роль играет энергетическая близость долин L , Γ и X для эффективного перехода их из нанокристалла в аморфную матрицу
4. Время жизни экситонов, локализованных в нанокристаллах Si в матрице аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H), определяется безызлучательной рекомбинацией за счёт туннелирования на хвостовые состояния матрицы и лежит в интервале от 10 пс до 1 мс для нанокристаллов с размерами от 2.5 до 3.1 нм.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались на чайных семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также на всероссийских и международных конференциях:

XI и XIII Российских конференциях по физике полупроводников (С.-Петербург, 2013; Екатеринбург, 2017); 9 и 11 Российских конференциях “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики” (С.-Петербург, 2013, 2015); IX международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (С.-Петербург, 2014); Международном симпозиуме “Кремниевые наночастицы” (Бертиноро, Италия, 2018); XXIII Международном симпозиуме “Нанофизика и нанoeлектроника” (Н. Новгород, 2019); XXI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанoeлектронике (С.-Петербург, 2019). Основное содержание диссертации опубликовано в 7

научных статьях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 3 глав, Заключение и списка литературы. Она содержит 88 страниц текста, которые включают 39 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 84 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава “Моделирование методом сильной связи кремниевых нанокристаллов, в матрице SiO_2 ” посвящена моделированию электронных состояний нанокристаллов кремния, внедрённых в матрицу аморфного диоксида кремния.

В разделе 1.1 представлен краткий обзор метода сильной связи (TB, tight-binding), с помощью которого были найдены энергии электронных состояний и соответствующие им волновые функции. Выбор такого метода моделирования обусловлен тем, что представляет интерес моделирование нанокристаллов с диаметром от 2 до 5 нм, моделировать которые из первых принципов не позволяет вычислительная мощность, а методом плавных огибающих невозможно получить достоверные результаты для горячих электронов. Для получения корректного распределения электронной плотности, состояния в нанокристалле и его ближайшем окружении моделировались методом сильной связи для одного ближайшего соседа в варианте s , $p3$, $d5$, s^* . Как показано в работе [5] этот метод хорошо описывает дисперсию зон валентной и проводимости для объёмного материала. Возможность успешного применения метода сильной связи для описания нанокристаллов продемонстрирована во многих работах (см. например [6]).

Раздел 1.2 посвящён аморфной матрице SiO_2 . Поскольку моделирование аморфного материала в рамках метода сильной связи задача очень сложная, то в диссертации аморфная матрица рассматривается в рамках приближения виртуального кристалла (VCA, virtual crystal approach), следуя работе [7]. Это приближение позволяет, наряду с существенным упрощением задачи о нахождении собственных волновых функций и энергий гамильтониана, корректно учесть туннелирование

носителей заряда в матрицу. Рассмотрены различные полиморфные модификации SiO_2 , которых в настоящее время известно девять [8; 9]. Более подробно рассмотрен β -кристобалит, поскольку он является единственной полиморфной модификация с кубической решёткой.

При моделировании электронных состояний в матрице SiO_2 важно подобрать параметры ТВ таким образом, чтобы зонная структура виртуального кристалла соответствовала зонной структуре аморфного материала вблизи уровней протекания для электронов и дырок (дна зоны проводимости и потолка валентной зоны). Аморфный SiO_2 по своей зонной структуре вблизи уровней протекания похож на α -кварц [9]. В диссертации высказывается предположение, что вблизи нанокристалла аморфная матрица будет стремиться к кубической сингонии в соответствии с решёткой нанокристалла, а температура, при которой происходит отжиг при формировании нанокристаллов, позволит ей это сделать. Поэтому при моделирование матрицы в рамках подхода VCA вблизи нанокристалла нужно подбирать параметры ТВ таким образом, чтобы воспроизводилась зонная структура β -кристобалита, а вдали от нанокристалла — α -кварца. Но в диссертации не поднимался вопрос о процессах происходящих в матрице вдали от нанокристалла, поэтому при моделировании матрицы параметры ТВ подбирались таким образом, чтобы вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости воспроизводилась зонная структура β -кристобалита. На рис. 1 приведены зонные структуры β -кристобалита и виртуального кристалла, наложенные друг на друга.

Раздел 1.3 непосредственно посвящён моделированию нанокристаллов кремния. При расчётах энергия отсчитывалась от потолка валентной зоны объёмного кремния. Параметры сильной связи для кремния были взяты из работы [10]. При этом считается, что нанокристаллы кремния не деформированы. На границу нанокристалл/матрица накладываются усреднённые граничные условия (полусумма недиагональных параметров ТВ), а на ячейку матрицы, содержащую нанокристалл, накладываются периодические граничные условия. Ввиду того, что постоянная решётки виртуального кристалла может быть выбрана произвольно, можно положить её равной постоянной решётки кремния. Таким образом можно ввести квазиимпульс и делать преобразование Фурье для перехода из координатного пространства в импульсное. При учёте эффектов туннелирования определяющую роль играет положение зон в виртуальном кристалле относительно зон объёмного крем-

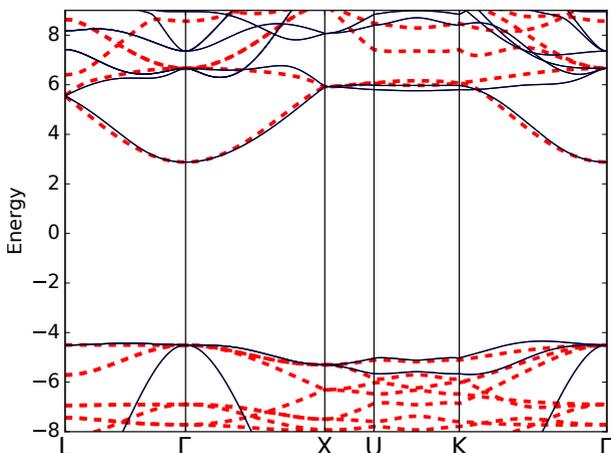


Рис. 1: Зонная структура β -кристобалита, полученная методом функционала плотности (красная пунктирная линия) и виртуального кристалла, полученная методом сильной связи (чёрная линия).

ния. В §1.3.1 приводятся экспериментальные данные разрыва зон на интерфейсе кремний/ SiO_2 для плоской границы [11]. Разброс экспериментальных значений для разрыва валентной зоны находится в интервале 4.3-4.5 эВ, а для зоны проводимости — 3.1-3.4 эВ. В расчётах, приведённых в этой главе диссертации, разрыв зоны проводимости вблизи точки X в зоны Бриллюэна для интерфейса нанокристалл/матрица брался 3.2 эВ. Там же показано, что энергетическое положение краёв запрещённых зон кремния и SiO_2 друг относительно друга практически не влияет на ширину запрещённой зоны нанокристаллов, но при этом сильно влияет на темп ухода горячих электронов в аморфную матрицу, как видно из рис. 2. В §1.3.2 приводятся результаты расчётов состояний для нанокристаллов размером 2-6 нм, особое внимание уделяется нанокристаллам с диаметром 3 нм.

В §1.3.3 приводятся результаты моделирования сечения поглощения. Показано, что при выборе скачка зоны проводимости на интерфейсе нанокристалл/матрица в соответствии с экспериментальными данными (3.2 эВ в точке X) и аккуратном учёте фактора локального поля \mathcal{F} , можно получить хорошее согласие с экспериментом [4] для нанокристалла диаметром 3 нм (см. рис. 3). Под аккуратным учётом фактора локального поля тут имеется ввиду следующее: сначала вычисляется сечение поглощения без учёта фактора локального поля вообще, затем члены, ответ-

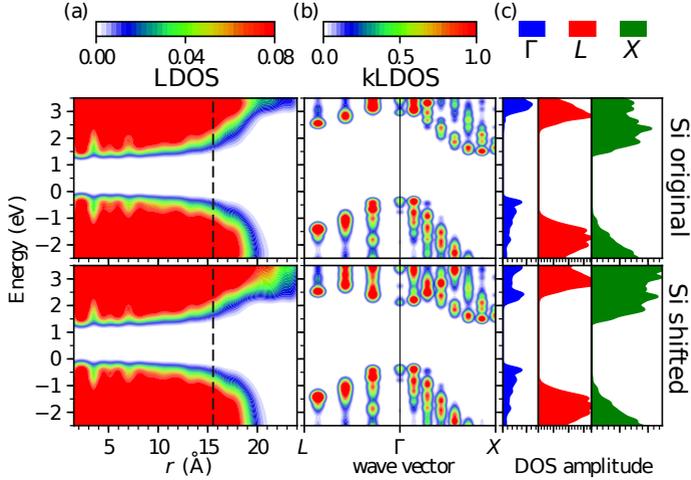


Рис. 2: Локальная плотность состояний для электронов в Si НК диаметром 3 нм. Верхние картинки — $E_{CBO} = 1.71$ эВ, нижние — $E_{CBO} = 0.85$ эВ. (a) — локальная плотность состояний в R -пространстве; (b) — локальная плотность в K -пространстве; (c) — доля квадрата модуля волновой функции в Γ , L и X долинах в относительных единицах.

ственные за переходы на интерфейсе, умножаются на \mathcal{F} , а члены, ответственные за переходы в нанокристалле — на \mathcal{F}^2 .

Раздел 1.4 посвящён моделированию цепочек кремниевых нанокристаллов, показано, что по мере уменьшения расстояния между нанокристаллами в цепочке долинное вырождение и долинное расщепление существенно подавляется эффектом образования минизон, величина которых увеличивается по мере уменьшения расстояния между соседними нанокристаллами. Продемонстрировано образования режима долинного фильтра.

В первой главе получены следующие основные результаты:

- Высказана идея, о том что окружающую нанокристалл аморфную матрицу SiO_2 можно моделировать как β -квистобалит, пренебрегая эффектом беспорядка в матрице.
- Наличие электронных состояний в окрестности Γ -точки матрицы, лежащих по энергии на 0.85 эВ выше дна зоны проводимости объёмного кремния позволяет переходить горячим электронам в матрицу, или из матрицы в нанокристалл при условии эффективного Γ - X смешивания, что увеличивает

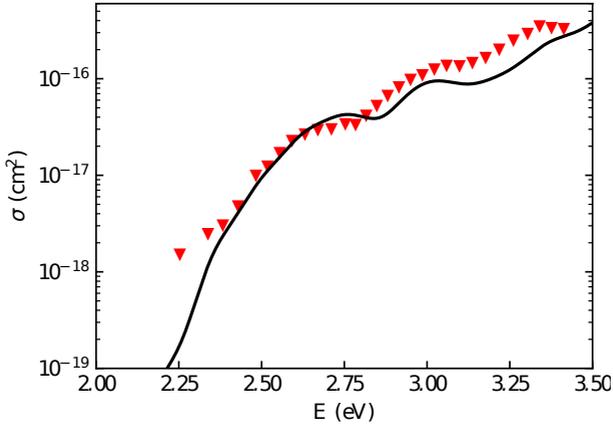


Рис. 3: Сечение бесфононного оптического поглощения для нанокристалла диаметром 3 нм. Теория — чёрная сплошная линия, эксперимент [4] — красные треугольники.

величину сечения оптического поглощения.

- Проведено моделирование сечения оптического поглощения и показано, что при аккуратном учёте фактора локального поля, результаты, полученные для одиночных кремниевых нанокристаллов с диаметром 3 нм, хорошо согласуются с экспериментальными данными.
- При формировании цепочки для электронных состояний долинное вырождение и расщепление существенно подавляются эффектом образования минизон. Ширины минизон увеличиваются по мере приближения нанокристаллов друг к другу. Эффекты туннелирования для дырок практически не выражены.

Вторая глава “Моделирование кремний-германиевых нанокристаллов в матрице SiO_2 ” посвящена моделированию электронных состояний SiGe нанокристаллов, внедрённых в матрицу аморфного диоксида кремния. Раздел 2.1 посвящён подбору параметров для твёрдого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Параметры твёрдого раствора с $0 < x < 1$ могут быть вычислены из деформационного потенциала: элементы матрицы переноса объёмных Si и Ge масштабируются из-за изменения параметра

решетки в соответствии со стандартным обобщенным законом Харрисона [5]

$$V_{m;ijk} = V_{m;ijk}^0 \left(\frac{a_m}{a_m^0} \right)^{n_{m;ijk}}, \quad (1)$$

где $V_{m;ijk}^0$ и a_m^0 — параметры переноса и постоянная решётки для материала m (Si, Ge или SiGe), а $n_{m;ijk}$ — степень в обобщенном законе Харрисона. Эти параметры взяты из [10]. Константа решетки твёрдого раствора находится из линейной интерполяции.

Помимо изменения элементов матрицы переноса также учитывается сдвиг орбитальных энергий, пропорциональный гидростатической составляющей тензора деформации:

$$E_{m;\beta} = E_{m;\beta}^0 + \alpha_{m;\beta} 3 \left(\frac{a_m}{a_m^0} - 1 \right), \quad (2)$$

где параметр α_β (β индекс базисных функций ЕТВ) также получен из работы [10].

Смещение валентной зоны (VBO) твёрдого раствора относительно зоны объёмного кремния линейно зависит от x

$$E_{\text{VBO}}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x) = E_{\text{VBO}}(\text{Ge}) \cdot x, \quad (3)$$

где $E_{\text{VBO}}(\text{Ge}) = 0.68$ эВ (см. [10])

Было выявлено, что построенные параметры ЕТВ твёрдого раствора SiGe находятся в хорошем согласии с результатами, полученными с использованием случайно выбранного распределения атомов твёрдого раствора, которое можно найти в работе [10] (см. рис. 4).

При этом нанокристаллы в матрице естественно номинально не напряжены — деформация понадобилась только для получения параметров сильной связи для твёрдого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для любого x в интервале от 0 до 1.

Раздел 2.2 посвящён моделированию SiGe нанокристаллов в матрице SiO_2 . При этом как и в первой главе энергия отсчитывалась от потолка валентной зоны объёмного кремния и для матрицы использовалось подход VCA при котором она моделировалась как виртуальный β -кристобалит. Поскольку постоянная решётки виртуального кристалла может быть выбрана произвольно, в расчётах, результаты которых приводятся в этой главе диссертации, для каждого x она полагалась равной постоянной решётки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Ввиду того, что нанокристаллы окружены

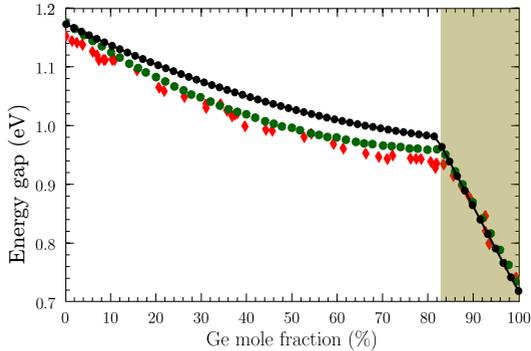


Рис. 4: Зависимость энергии запрещенной зоны от доли Ge. Черной сплошной линией с точками показаны результаты аппроксимации виртуального кристалла, зелёными точками показаны результаты из работы [10]; красными ромбиками — экспериментальные результаты [12]. Заштрихованная область показывает содержание Ge, где минимум зоны проводимости лежит в долине L .

аморфной матрицей, которая вблизи интерфейса SiGe/SiO₂ стремится воспроизвести атомную структуру нанокристалла, при моделировании считалось, что нанокристаллы не испытывают деформаций.

Приведены результаты расчётов основных энергетических состояний для нанокристаллов различного диаметра и с разной долей германия. Выяснено, что при уменьшении диаметра нанокристалла переход минимума зоны проводимости из окрестности точки X в точку L сдвигается в сторону больших долей германия (см. рис. 5).

Раздел 2.3 посвящён обсуждению полученных результатов, а также здесь в § 2.3.1 приводятся результаты моделирования сечения поглощения (см. рис. 6). При расчётах сечения поглощения учитывались только прямые оптические переходы. При этом также, как и в прошлой главе основное внимание уделено мелким нанокристаллам (диаметр 2.5 – 3.5 нм). Из рисунка видно, что сечение поглощения сильно зависит от доли Ge и растёт с её увеличением. Это обусловлено тем что электронные состояния в Γ -точке для кремниевых нанокристаллов (или с малой долей германия) лежат по энергии достаточно высоко (3.4 эВ объёмный кремний) и в поглощение фотонов с энергиями, показанными на рисунке, вносят вклад только переходы в матрице и на интерфейсе нанокристалл/матрица. А для германиевых нанокристаллов (или с большой долей германия) помимо большей интенсивности

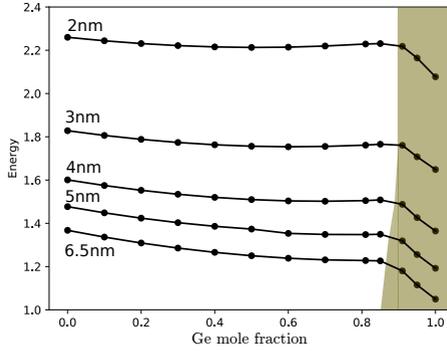


Рис. 5: Запрещённая зона как функция от доли Ge для SiGe NCs в матрице SiO₂ для нанокристаллов с диаметрами $D = 2$ nm; $D = 3$ nm; $D = 4$ nm; $D = 5$ nm и $D = 6$ nm. Заштрихованная область выделяет область, в которой минимум зоны проводимости в NCs расположен в долинах L .

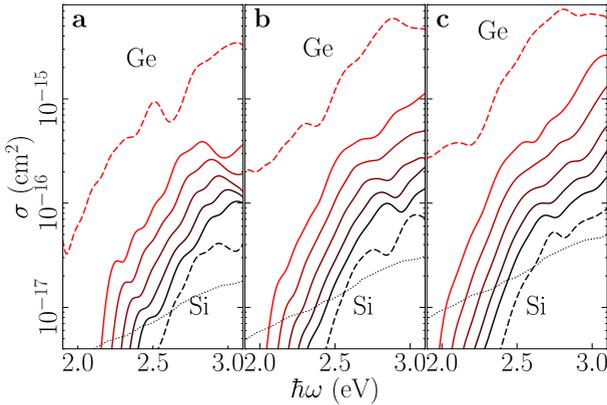


Рис. 6: Сечение поглощения, σ , сферических Si (чёрный пунктир), Ge (красный пунктир) и твёрдого раствора SiGe (сплошные линии) нанокристаллов а) $D \approx 2.5$ nm, б) 3 nm и в) 3.5 nm. Цветом показана доля германия x : 0.2 (чёрный), 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6 (красный).

переходов, обусловленных малой шириной зоны, существует прямое оптическое поглощение в самом нанокристалле фотонов с энергиями, показанными на рисунке.

Во второй главе получены следующие основные результаты:

- Показано, что моделирование на основе метода сильной связи с использованием приближения виртуального кристалла как для твёрдого раствора SiGe так и для аморфного SiO₂ является эффективным приближением для расчёта электронных состояний в нанокристаллах SiGe, внедрённых в SiO₂.
- Для нанокристаллов с преобладающей долей Si горячие электроны, локализованные в нанокристалле с энергией квантования выше 1.7 эВ становятся делокализованными за счёт перехода в матрицу в результате Γ - X смешивания.
- Найдена зависимость сечения бесфононного поглощения от энергии возбуждающего фотона в широком энергетическом диапазоне для германий-кремниевых нанокристаллов с различной долей германия.

Третья глава “Моделирование кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H” посвящена моделированию электронных состояний в кремниевых нанокристаллах в матрице аморфного гидrogenизированного кремния (a-Si:H). Раздел 3.1 посвящён ключевым особенностям матрицы a-Si:H, главными из которых является наличие хвостов плотности состояний для электронов и дырок в щели подвижности (щель подвижности — эффективная запрещённая зона равная энергетическому зазору между краями подвижности) и дефектные состояния в её центре [13]. Щель подвижности для такого материала составляет 1.8-1.85 эВ, оптическая запрещённая зона на несколько сотен мэВ меньше [13]. В диссертации для щели подвижности использовалось значение 1.82 эВ.

Раздел 3.2 посвящён непосредственно моделированию нанокристаллов кремния. На фоне состояний в нанокристалле существуют хвостовые состояния в матрице, плотность которых высока вблизи краёв подвижности (см. рис. 7). Скачок потенциала на границе Si NC/a-Si:H для дырок составляет 0.4 эВ [14], а для электронов он ещё меньше, поэтому с учётом размерного квантования ни электроны, ни дырки не могут уйти по энергии настолько далеко, чтобы плотность состояний аморфной матрицы была пренебрежимо мала. Поэтому для рассмотрения электронных процессов в такой структуре достаточно ограничиться рассмотрением основных состояний для электрона и дырки в нанокристалле. Нахождение энергий основных состояний для носителей заряда выполнялось в приближении эффективной массы, а влияние матрицы учитывалась по теории возмущений, при этом хвостовое состояние моделировалось как потенциал нулевого радиуса.

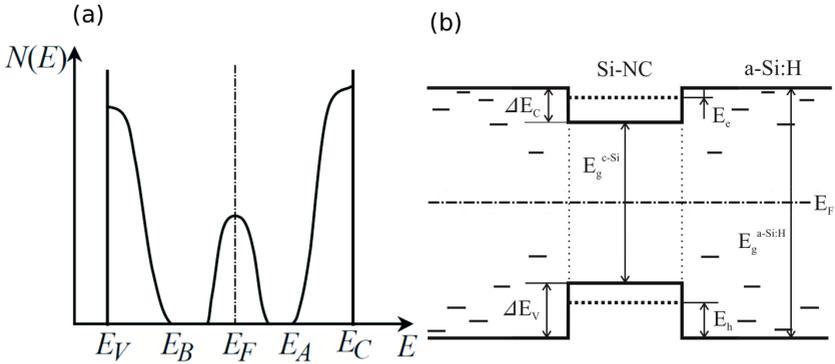


Рис. 7: (a) – плотность состояний ($N(E)$) в запрещённой зоне аморфного кремния. E_F – уровень Ферми, $E_B - E_V$ – ширина хвоста валентной зоны, $E_C - E_A$ – ширина хвоста зоны проводимости. (b) – нанокристалл кремния на фоне хвостовых состояний. Короткими горизонтальными штрихами показано наличие хвостовых состояний в матрице a-Si:H. ΔE_C и ΔE_V – скачки потенциала на границе c-Si/a-Si:H для электронов и дырок соответственно.

В диссертации вычислены основные энергетические уровни для электронов и дырок в нанокристалле с одним локализованным носителем заряда и для случая локализованного экситона. Выполнено вычисление вероятностей захвата электронов и дырок в нанокристаллы.

В плёнке a-Si:H с Si-NCs уровни размерного квантования существуют на фоне хвостовых состояний матрицы a-Si:H. Поэтому, для захваченных в нанокристалл носителей заряда существуют два конкурирующих механизма ухода из нанокристалла – излучательная рекомбинация в нанокристалле и резонансное туннелирование на ближайшее хвостовое состояние в матрице a-Si:H. Выполненные вычисления показали, что туннелирование с испусканием оптического фонона обладает существенно меньшей вероятностью, а следовательно не может конкурировать с перечисленными выше процессами. Характерное время излучательной рекомбинации в Si-NCs, сформированных в матрице SiO_2 порядка 10^{-5} с (см. например [6]). Можно ожидать, что время излучательной рекомбинации в Si NCs в матрице a-Si:H будет того же порядка, то есть в нанокристаллах, для которых вероятность резонансного туннелирования W_t на ближайшее хвостовое состояние в матрице a-Si:H меньше 10^5 c^{-1} должна доминировать излучательная рекомбинация.

Вероятность резонансного туннелирования рассчитывалась по теории возму-

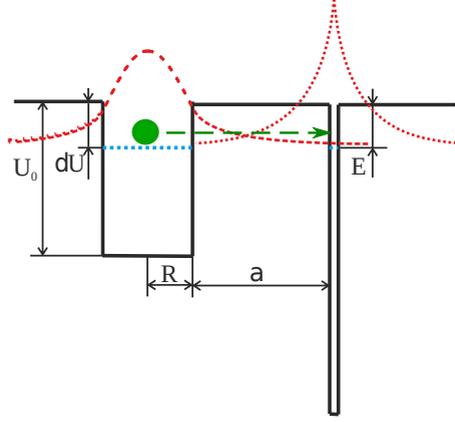


Рис. 8: Схема резонансного туннелирования носителя заряда из нанокристалла на хвостовое состояние. Для хвостового состояния использовалось приближение потенциала нулевого радиуса, $\delta U = E$. Схематично представлен вид волновых функций для носителя заряда в нанокристалле и на хвостовом состоянии.

щений. В качестве возмущения δU использовалась энергия заглупления уровня по сравнению с уровнем протекания. Расстояние до ближайшего соседа вычислялось с учётом случайного распределения хвостовых состояний в матрице a-Si:H по закону Пуассона со средней концентрацией n [15]. Схема резонансного туннелирования электрона или дырки из нанокристалла с одним локализованным носителем заряда изображена на рис. 8, а вероятность такого процесса определяется формулой:

$$W_{nm} = \frac{2}{\hbar} C^2 \frac{e^{-2\chi a_R}}{\chi^2 (a_R + R)^2} \left[\chi a_R + \frac{1}{2} (1 - e^{-2\chi R}) \right]^2 \frac{E^2}{\Delta E}, \quad (4)$$

где a_R — расстояние от поверхности нанокристалла до ближайшего хвостового состояния,

$$C = \frac{\sqrt{2k} \sin(kR)}{\sqrt{2k\chi R - \chi \sin(2kR) + 2k \sin^2(kR)}},$$

$$k = \sqrt{2m(U - E)/\hbar} \text{ и } \chi = \sqrt{2mE/\hbar}.$$

В диссертации считается, что хвостовые состояния с фиксированной энергией распределены в матрице a-Si:H случайно по закону Пуассона со средней концентрацией n . При этом, если $4\pi R^3 n/3 \ll 1$, то a_R связана с расстоянием между двумя ближайшими хвостовыми состояниями a следующим образом: $a_R = a - \pi R^4 n$. На

рис. 9 приведены зависимости вероятностей резонансного туннелирования из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояние для дырок и для электронов из экситонного состояния от размера нанокристалла.

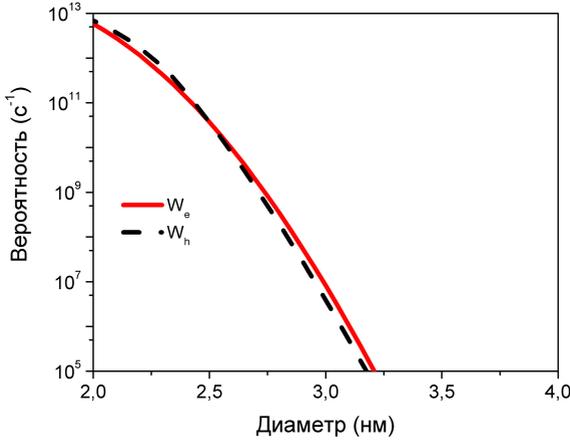


Рис. 9: Зависимость вероятности резонансного туннелирования от размера нанокристалла. Красная сплошная линия — вероятность туннелирования электронов из экситонного состояния в нанокристалле на ближайшее хвостовое состояние в a-Si:H. Чёрная пунктирная линия — вероятность туннелирования дырки из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояния в a-Si:H. Зависимость приведена для тех нанокристаллов, для которых резонансное туннелирование определяет время жизни.

Также выполнены расчёты для резонансного туннелирования между ближайшими хвостовыми состояниями. При вычислении вероятности использовались те же приближения, что и для резонансного туннелирования носителя заряда из нанокристалла на хвостовое состояния a-Si:H. Вероятность такого процесса определяется выражением:

$$W_m = \frac{2}{\hbar} e^{-2\chi a} \frac{E^2}{\Delta E}, \quad (5)$$

где расстояние между ближайшими хвостовыми состояниями $a = 0.55n^{-1/3}$.

Эти расчёты показали что при той же энергии локализации вероятность ухода дырок из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояние более чем в 4 раза (а

при размерах нанокристалла больше 3 нм более чем на порядок) меньше вероятности туннелирования между ближайшими хвостовыми состояниями. Для электронов в экситонном состоянии это сравнимые величины, но поскольку для того, чтобы электрон захватился в экситонное состояние нужно чтобы в нанокристалле была локализована дырка, а времена жизни дырок и электронов в экситонном состоянии величины одного порядка то электроны скорее туннелируют вглубь аморфной матрицы, чем вернуться в нанокристалл.

Основной результат, представленный в третьей главе — построение модели канала безызлучательной рекомбинации носителей заряда локализованных в нанокристаллах за счёт резонансного туннелирования на хвостовые состояния аморфной матрицы с последующим уходом в матрицу.

В **Заключении** обобщены основные результаты работы:

1. Высказана идея, о том что, при моделировании кремниевых и германиевых нанокристаллов, окружающую нанокристалл аморфную матрицу SiO_2 можно моделировать как β -кристоболит. Обосновано это тем, что эта единственная полиморфная модификация SiO_2 обладающая как кремний и германий кубической сингонией, а материал матрицы вблизи нанокристалла будет стремиться воспроизвести атомную структуру нанокристалла.

2. Проведено моделирование сечения поглощения для нанокристаллов разного размера. Показано, что поскольку в окрестности Γ -точки матрицы есть состояния, лежащие по энергии на 0.85 эВ выше дна зоны проводимости объёмного кремния и горячие электроны могут уходить в матрицу, сечение поглощения может быть увеличено за счёт учёта структурных особенностей матрицы. Тогда при аккуратном учёте фактора локального поля для кремниевого нанокристалла с диаметром 3 нм получается хорошее согласие с экспериментом.

3. Показано, что при формировании цепочки для электронных состояний долинное вырождение и долинное расщепление существенно подавляются эффектом образования минизон. Продемонстрировано возникновение режима долинного фильтра для цепочек по оси Z.

4. Показано, что для нанокристаллов с преобладающей долей Si горячие электроны, локализованные в нанокристалле с энергией квантования выше 1.7 эВ становятся делокализованными за счёт перехода в матрицу в результате Γ - X смешивания. Найдена зависимость сечения бесфононного поглощения от энергии возбуж-

дающего фотона в широком энергетическом диапазоне для германий-кремниевых нанокристаллов с различной долей германия.

5. Построена модель канала безызлучательной рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда в аморфном гидрогенизированном кремнии за счёт захвата их после термализации в нанокристалл, а затем резонансного туннелирования на хвостовые состояния аморфной матрицы. Показано, что для нанокристаллов с размером не более 3 нм этот механизм может играть доминирующую роль в рекомбинации носителей заряда.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] *Белоліпецкіі А., Нестоклон М., Яссіевіч І.* Моделирование уровней размерного квантования Si-нанокристаллов в матрице SiO₂: подбор параметров эмпирического метода сильной связи // *Физика и техника полупроводников.* — 2018. — Т. 52, № 10. — С. 1145.
- [A2] Tight-binding calculations of the optical properties of Si nanocrystals in a SiO₂ matrix / M. Nestoklon, I. Avdeev, A. Belolipetskiy, et al. // *Faraday Discussions.* — 2020. — Vol. 222. — P. 258.
- [A3] *Belolipetsky A., Nestoklon M., Yassievich I.* Tight-binding calculations of SiGe alloy nanocrystals in SiO₂ matrix // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2019. — Vol. 31, no. 38. — P. 385301.
- [A4] Absorption of Si, Ge and SiGe alloy nanocrystals embedded in SiO₂ matrix / I. Avdeev, A. Belolipetsky, N. Ha, et al. // *Journal of Applied Physics.* — 2020. — Vol. 127, issue 11. — P. 114301.
- [A5] Трионы в кремниевых нанокристаллах в матрице аморфного гидрогенизированного кремния / А. Белоліпецкіі, О. Гусев, А. Дмитриев и др. // *Физика и техника полупроводников.* — 2014. — Т. 48, вып. 2. — С. 249.
- [A6] *Belolipetskiy A., Gusev O., Yassievich I.* Carriers Transport in Amorphous Hydrogenated Silicon with Silicon Nanocrystals // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* — 2014. — Vol. 9, issue 6. — P. 750.
- [A7] Lifetime of excitons localized in Si nanocrystals in amorphous silicon / O. Gusev, A. Belolipetskiy, I. Yassievich и др. // *Физика и техника полупроводников.* — 2016. — Т. 50, вып. 5. — С. 639.

Список цитируемой литературы

- [1] *Delerue C., Lanoo M.* Nanostructures. Theory and Modelling. — Berling, Heidelberg : Springer Verlag, 2004.
- [2] Optical Gain in Silicon Nanocrystals / L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, et al. // *Nature*. — 2000. — Vol. 408. — P. 440.
- [3] *Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А.* Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния. — Санкт-Петербург : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011.
- [4] Single-dot absorption spectroscopy and theory of silicon nanocrystals / Iya Sychugov, F. Pevere, J.-W. Luo, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 93, issue 16. — 161413(R).
- [5] 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, no. 11. — P. 6493.
- [6] Излучение кремниевых нанокристаллов / О. Б. Гусев, А. Н. Поддубный, А. А. Прокофьев, И. Н. Ясиевич // *Физика и техника полупроводников*. — 2013. — Т. 47, № 2. — С. 147.
- [7] *Nestoklon M., Benchamekh R., Voisin P.* Virtual crystal description of III-V semiconductor alloys in the tight binding approach // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 28, no. 30. — P. 305801.
- [8] *Iler R. K.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. — New York : Wiley, 1979.
- [9] *Некрашевич С., Гриценко В.* Электронная структура оксида кремния // *Физика твёрдого тела*. — 2014. — Т. 56, № 2. — С. 209.
- [10] Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys / Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Vol. 79, issue 24. — P. 245201.
- [11] Band offsets of ultrathin high- k oxide films with Si / E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 78, issue 8. — P. 085114.
- [12] *Dismukes J. P., Ekstrom L., Paff R. J.* Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys1 // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1964. — Vol. 68, no. 10. — P. 3021.

- [13] *Street R.* Hydrogenated amorphous silicon. — New York : Cambridge University Press, 1991.
- [14] Temperature and bias dependence of hydrogenated amorphous silicon – crystalline silicon heterojunction capacitance: the link to band bending and band offsets / O. Maslova, A. Brezard-Oudot, M. Gueunier-Farret, et al. // *Can. J. Phys.* — 2014. — Vol. 92. — P. 1.
- [15] *Chandrasekhar S.* Stochastic Problems in Physics and Astronomy // *Rev. of Mod. Phys.* — 1943. — Vol. 15, no. 1. — P. 86.