

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

на правах рукописи

Герт Антон Владимирович

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОПТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Специальность: 01.04.10 - физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор И. Н. Ясиевич

Санкт-Петербург

2016

Содержание

Введение	4
1 Автолокализованный экситон на поверхности кремниевого нанокристалла	14
1.1 Автолокализованный экситон	14
1.2 Экспериментальные свидетельства поверхностного экситона, автолокализованного на связи Si-O	17
1.3 Излучательные и безызлучательные переходы из поверхностного автолокализованного состояния на связи Si-O	21
2 Энергетическая релаксация горячих экситонов в нанокристаллах кремния с участием состояния автолокализованного экситона .	30
2.1 Высоковозбужденные носители заряда в нанокристаллах кремния	30
2.2 Энергетическая релаксация	31
3 Моделирование электронных свойств и оптических переходов в нанокристаллах кремния и германия методом сильной связи	39
3.1 Метод сильной связи	39
3.2 Деформация нанокристаллов кремния и германия за счет ограниченного размера	42
3.3 Состояния электрона в деформированном нанокристалле	43
3.4 Влияние деформации на бесфононные оптические переходы в Si NC	51
4 Силицен. Энергетическая структура и эффективный гамильтониан	55

4.1 Сравнение с графеном. Краткий обзор основных эксперимен- тальных работ	55
4.2 Метод сильной связи для силицена	56
4.3 Эффективный гамильтониан	61
4.4 Электрическое поле и магнитное поля, направленные перпен- дикулярно плоскости силицена	65
4.5 Орбитальное движение в магнитном поле, перпендикулярном поверхности силицена	66
Заключение	68
Список литературы	69
Приложение А Симметричный анализ	80
Приложение В Движение в магнитном поле, направленном перпен- дикулярно плоскости силицена	89

Введение

Актуальность темы исследования

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 [1].

Впервые кремниевые квантовые точки были получены в 1956 г. А. Улиром, при частичном электрохимическом растворении кремния. Сейчас такие кремниевые структуры принято называть пористым кремнием (PSi), поскольку в результате травления, в них образуются небольшие пустоты перпендикулярно поверхности, разделяющие нанокристаллы кремния (Si NC). В 1998 году впервые были получены нанокристаллы кремния имплантацией ионов Si^+ в слой SiO_2 .

Первое сообщения о люминесценции PSi при комнатной температуре в красном и инфракрасном диапазоне спектра было сделано L.T. Canham в 1990 г. [2]. Этот эффект был объяснен как следствие квантово-размерного эффекта, что подтверждалось зависимостью спектра фотолюминесценции от температуры и размера нанокристаллов.

Кроме кремниевых нанокристаллов большой интерес исследователей также вызывает кремниевый аналог графена - силицен. Развитие таких исследований связано с совершенствованием технологии получения и перспективами его практического применения в кремниевой электронике и

спинтронике [3–5].

Недавно была опубликована работа группы исследователей из Италии и США, которые изготовили на базе силицена полевой транзистор, работающий при комнатной температуре [6]. 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 $p - Si$. Вольт-амперная характеристика этого транзистора, измеренная при комнатной температуре, соответствовала теоретической модели амбиполярного дираковского транспорта с подвижностью $100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Недавно силицен также был выращен на ZrB_2 [7].

Исследование нанокристаллов кремния является быстро развивающейся областью исследований, 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, что делает их перспективными для использования в зонной инженерии. Моделирование кремниевых и германиевых нанокристаллов дает возможность получить дополнительную информацию о квантово-размерных эффектах в этих структурах.

Решению вышеуказанных актуальных задач, имеющих как научный, так и прикладной характер, посвящена настоящая диссертационная работа.

Степень разработанности темы диссертации

Исследование оптических свойств кремниевых нанокристаллов, которое активно развивается в настоящее время, стимулируется потенциальной возможностью их приложения к оптоэлектронике, фотовольтаике и медицине [8–10]. В одной из первых работ, посвященных исследованию излучения пористого кремния [11], было сделано предположение о суще-

ствовании поверхностного автолокализованного экситона (STE, self-trapped exciton). Появление этой идеи было вызвано двумя фактами: большим стоксовским сдвигом, 1 эВ, между пороговой энергией кванта поглощения и энергией кванта излучения для нанокристаллов размером < 1.5 нм и отсутствием голубого сдвига в фотолюминесценции нанокристаллов, покрытых окислом, с диаметром < 2.1 нм [12, 13].

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 [14], 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 [11] 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. Оптический зазор для состояния STE равен 0,72 эВ при расчете в приближении сильной связи и 0,8 эВ методом LDA для нанокристаллов с диаметром 1,03 нм (29 атомов Si). Также были рассчитаны автолокализованные состояния на поверхности $Si(001)$ —

SiO_2 , ширина запрещенной зоны STE, в этом случае, равна 1,51 эВ. Ширина полосы оптического излучения STE состояния лишь незначительно зависит от размера нанокристаллов. Для маленьких нанокристаллов STE состояние становится стабильным из-за значительного смещения энергии свободных экситонов в нанокристаллах в синюю сторону.

В [15] спектральная полоса и время излучательных переходов автолокализованных экситонов, связанных на димере Si-Si на поверхности нанокристаллов кремния, совпадает с предсказанным в статье [16]. Максимум ФЛ полосы STE (Si-Si) в многослойной структуре $SiO_2/Si/SiO_2...Si$ со средним диаметром нанокристаллов 2,5 и 3,5 нм находится на длине волны 1,06 μ м (1,17 эВ) независимо от среднего размера нанокристаллов. Таким образом, в этой работе были представлены прямые экспериментальные доказательства участия автолокализованных экситонов в излучении кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 .

Основное и возбужденные состояния являются делокализованными состояниями в нанокристалле с размером больше двух нанометров. Из возбужденного состояния носители могут, преодолев барьер, захватываться на центр, равновесное состояние которого находится при смещенном значении конфигурационной координаты Q. В таких нанокристаллах может возникать помимо S полосы дополнительная полоса фотолюминесценции в инфракрасной области. Если размер нанокристалла меньше 2 нм, тогда эта инфракрасная полоса становится доминирующей и эффект размерного квантования пропадает.

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 электроном и дыркой. 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") [17, 18], 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.

Следует отметить, что существует вероятность рождения второй электрон-дырочной пары в соседнем нанокристалле (cutting) [19]. Такой процесс наблюдался экспериментально и привлек большой интерес из-за возможности использования этого эффекта для увеличения квантового выхода фотолюминесценции нанокристаллов кремния [20, 21].

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 [22] 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 [22] показало, что для потери горячими электронами энергии порядка 1 эВ требуется время около $10^{-10} - 10^{-11}$ с.

В современном виде эмпирический метод сильной связи (ЕТВ) был представлен в основополагающей статье Слэтера и Костера в 1954 году [23]. 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.

Для описания зонной структуры полупроводников на основе элементов IV группы в рамках метода сильной связи с учетом только ближайших соседей минимально необходим учёт s (момент импульса $L = 0$) и трех p ($L = 1$) орбиталей. Эта модель успешно описывает дисперсию дырочных состояний, сформированных в основном из p орбиталей. Однако, набор sp^3

не достаточен для описания электронной ветви дисперсии кремния [24]. Эта проблема решается увеличением набора базисных функций [25] или выходом за пределы приближения взаимодействия только с ближайшими соседями

Использование базиса из двух s орбиталей (s, s^*), трёх p орбиталей (p_x, p_y, p_z), и пяти d орбиталей ($d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) позволяет описать зонную структуру объемного кремния с точностью до мэВ при учете взаимодействия только с ближайшими соседями [25]. Как показал Жанку (Jancu) с соавторами [25], модель с s, p, d и s^* , ограничивающаяся только ближайшими соседями, получается “численно полной” в большом диапазоне энергий (15 эВ) и достаточна для практически идеального воспроизведения зонной структуры во всей зоне Бриллюэна.

Метод сильной связи в варианте spd5s* был успешно использован в [26, 27] для расчета оптических переходов и релаксационной динамики горячих носителей.

Зонная структура и электронные состояния монокристаллов кремния размером несколько нанометров с поверхностью, пассивированной группами (OH), (H) и (CH₃), были проанализированы с помощью локального орбитального DFT кода Fireball [28]. Результаты, полученные в [28], показали, что релаксация атомов Si в области сердцевинки незначительна и, следовательно, ядро nc-Si имеет атомную структуру аналогичную объемному кремнию.

Силицен - квазидвухмерный 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 [29], что приводит к вытеснению части атомов кремния из плоскости. При этом гибридизация атомных орбиталей становится смешанной: sp^2-sp^3 . Также важным отличием от графена является наличие существенного спин-орбитального взаимодействия.

Впервые силицен был экспериментально получен в 2010 году в виде эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках серебра с простран-

ственными ориентациями (110) и (111) [30, 31].

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 автолокализованного 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 автолокализованного 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 силицине 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 силицина был найден при помощи симметричного анализа.

Практическая значимость работы.

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

2 Показано, что захват на поверхностные состояния играет существенную роль в релаксации горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния. Определен темп релаксации и скорость формирования полосы горячей люминесценции.

3 Разработан метод моделирования электронной структуры силицина на основе приближения сильной связи. Построен эффективный гамильтониан силицина 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 Изменение 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 13 работ (список приведен в конце диссертации), из них 10 - 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 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 64 наименования.

Первый раздел "Автолокализованный экситон на поверхности кремниевого нанокристалла" посвящен феноменологической модели экситона, автолокализованного на поверхности нанокристалла.

Во втором разделе "Энергетическая релаксация горячих экситонов в нанокристаллах кремния с участием состояния автолокализованного экситона" рассматривается роль автолокализованного поверхностного состояния в релаксации горячих носителей в нанокристаллах кремния.

В третьем разделе "Моделирование электронных свойств и оптических переходов в нанокристаллах кремния и германия методом сильной связи" приводятся результаты моделирования нанокристаллов кремния и германия, рассматриваются их электронные и оптические свойства с учетом изменения кристаллической решетки за счет размера.

Эффективный гамильтониан и влияние внешних электрического и магнитного полей на оптические и электронные свойства квазидвухмерной

кремниевой структуры, силицена, подробно рассмотрены в четвертом разделе.

В Заключении приведены выводы, сделанные по результатам диссертационной работы.

В Приложениях А и В приведены громоздкие математические выкладки, посвящённые симметричному анализу.

Формулы, рисунки, таблицы диссертации нумеруются в порядке появления в тексте, в конце диссертации приведен единый для всего текста список литературы.

1 АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЙ ЭКСИТОН НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВОГО НАНОКРИСТАЛЛА

1.1 Автолокализованный экситон

Возможность существования поверхностного автолокализованного экситона (STE, self-trapped exciton) была представлена в одной из первых работ [11], посвященных исследованию излучения пористого кремния. Данная модель возникла из-за наличия большого стоксовского сдвига, равного 1 эВ, между пороговой энергией кванта поглощения и энергией кванта излучения для нанокристаллов, у которых < 1.5 нм, и отсутствием голубого сдвига в фотолюминесценции нанокристаллов, покрытых окислом, с диаметром, равном < 2.1 нм [12, 13]. В работе Lannoo, Allan и Delerue [11] была предложена модель samozахваченного экситона, локализованного на димере Si-Si, который расположен на поверхности нанокристалла кремния, а возможность существования автолокализованных экситонов была показана методом сильной связи и методом расчета из первых принципов локальной плотности (LDA). Для нанокристаллов с диаметром 1,03 нм (29 атомов Si) оптический зазор для состояния STE равен 0,8 эВ при расчете методом LDA и 0,72 эВ - при расчете в приближении сильной связи. Расчет был выполнен и для автолокализованных состояний на поверхности $Si(001) - SiO_2$, ширина запрещенной зоны STE равнялась 1,51 эВ. Состояние становится стабильным для малых нанокристаллов STE в результате значительного смещения энергии свободных экситонов в нанокристаллах в синюю сторону.

В видимой области спектра с низкой и высокой энергиями фотонов существуют, как правило, две полосы излучения. Их называют красной и голубой полосами спектра нанокристаллов, наблюдаются они в экспериментах по измерению фотолюминесценции в импульсном режиме. Время затухания красной полосы значительно больше, чем синей. В стационарном режиме преобладающей является красная полоса фотолюминесценции

(ее еще называют S-полосой). Появление такой полосы спектра фотолюминесценции связано с излучением фотовозбужденных носителей, которые расположены в нижних уровнях размерного квантования, что подтверждается смещением пика спектра фотолюминесценции с уменьшением размера нанокристаллов. Смещение отсутствует для нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 , размер которых меньше 2 нм. Это явление связывают с существованием автолокализованных поверхностных состояний [14].

В настоящее время рассматривают существование двух моделей автолокализованных состояний (STE): состояние экситонов, захваченных на Si-Si димеры, и их состояние на связи $Si - O$ или $Si - O_2$ на границе нанокристалл-матрица SiO_2 .

На рисунке 1 приведена конфигурационная диаграмма, на которой показаны энергии основного энергетического 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 3,5 нм диаметром. Полоса ФЛ с максимумом при $\lambda = 1,06 \mu$ (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 сопровождает оптический переход. Для нанокристаллов диаметром 3,5 нм состояние STE является метастабильным.

Обнаруженная в работе [15] спектральная полоса и время излучательных переходов автолокализованных экситонов, связанных на димере Si-Si на поверхности нанокристаллов кремния, совпадает с предсказанным в статье [16]. Максимум ФЛ полосы STE (Si-Si) в многослойной структуре $SiO_2/Si/SiO_2...Si$ со средним диаметром нанокристаллов 2,5 и 3,5 нм находится на длине волны $1,06 \mu$ м (1,17 эВ) независимо от среднего размера нанокристаллов. Таким образом, в этой работе были представлены прямые экспериментальные доказательства участия автолокализованных экситонов

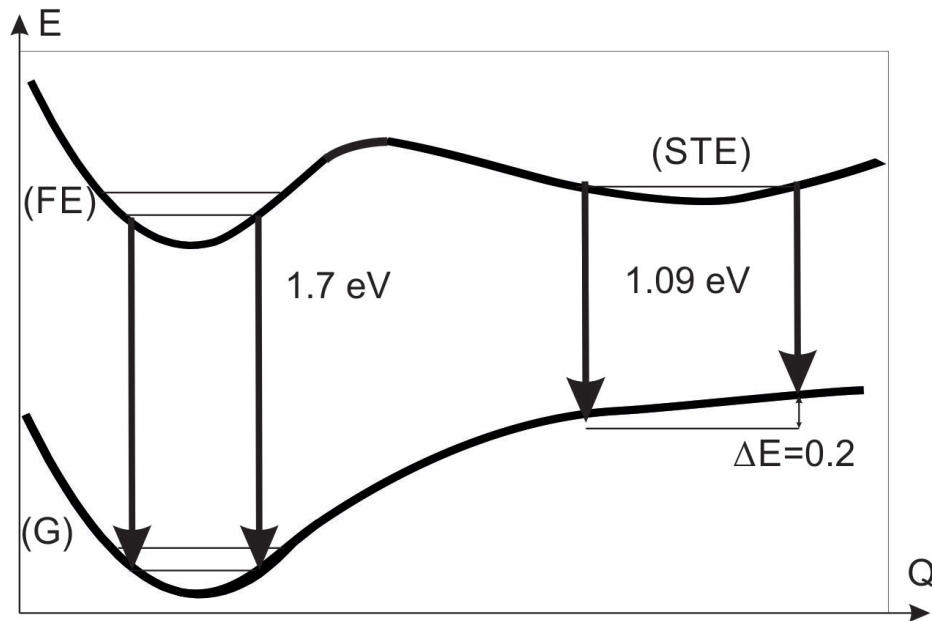


Рисунок 1 – Конфигурационная диаграмма для нанокристаллов с STE (Si-Si). Конфигурация координата Q соответствует растяжению ковалентных Si-Si связи на поверхности нанокристаллов с учетом сильного ангармонизма [11]

в излучении кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 .

Основное и возбужденные состояния являются делокализованными состояниями в нанокристалле с размером больше двух нанометров. Из возбужденного состояния носители могут, преодолев барьер, захватываться на центр, равновесное состояние которого находится при смещенном значении конфигурационной координаты Q. В таких нанокристаллах может возникнуть помимо S полосы дополнительная полоса фотолюминесценции в инфракрасной области. Если размер нанокристалла меньше 2 нм, тогда эта инфракрасная полоса становится доминирующей и эффект размерного квантования пропадает.

1.2 Экспериментальные свидетельства поверхностного экситона, автолокализованного на связи Si-O

Недавно экспериментальные данные, полученные методом фемтосекундной двулучевой спектроскопии (femtosecond pump-probe spectroscopy), показали, 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 [32]. В экспериментах амплитуда индуцированного поглощения (IA) уменьшалась с возрастанием энергии пробных фотонов, но только до определенного порогового значения. Для более высоких энергий фотонов IA увеличивается. Этот порог поглощения был интерпретирован, как энергия оптического поглощения автолокализованного состояния, а переход от уменьшения IA к увеличению – как начало захвата экситонов на поверхностное автолокализованное состояние. В экспериментах исследовались нанокристаллы кремния в матрице SiO_2 , выращенные при помощи радиочастотного магнетронного распыления. Путем изменения избытка Si и температуры отжига, были получены монокристаллы со средним размером 2,5-5 нм в оптически активном слое толщиной 1 мкм. Для экспериментов по измерению индуцированного поглощения была применена технология накачка-зондирование (pump-probe). Сигнал IA регистрировался многоканальной ПЗС камерой. В экспериментах IA определяется как:

$$I_A = \frac{I_{total} - I_{lin.abs}}{I_{lin.abs}}, \quad (1)$$

где I_{IA} - это IA сигнал, I_{total} - совокупность линейного и индуцированного поглощения пробного луча, и $I_{lin.abs}$ - линейное поглощение, вычитаемое для того чтобы отделить вклад свободных носителей. $I_{A_{signal}}$ делится на линейное поглощение зонда, чтобы получить относительное изменение IA по линейному поглощению, и устранить эффект колебания мощности пробного луча. Все эксперименты проводились при возбуждении нескольких эксито-

нов в НК при комнатной температуре. Для всех исследованных образцов не было выявлено зависимости спектров IA от энергии фотона возбуждения (в диапазоне энергий $E_{exc} = 2,5-3,8$ эВ). Это послужило доказательством тому, что сечение IA фотогенерированных носителей практически не зависит от их энергии. Также в работе [33] экспериментальные результаты сравнивались с двумя различными теоретическими расчетами поперечного сечения IA: моделью Друде с зависимостью λ^{-2} , и полуэмпирическим методом сильной связи в базисе $sp3d5s^*$. Обе модели предсказывают, что амплитуда сигнала IA должна уменьшаться при увеличении энергии зондирующих фотонов. Это, действительно, наблюдается в эксперименте для детектируемых фотонов с энергией до порогового значения $E_{th} = 2.4eV$. Для энергий фотонов, превышающих этот порог, экспериментальные результаты расходятся с теоретическим моделированием, измеренный IA сигнал возрастает с энергией зондирующего фотона. На рисунке 2 показан IA сигнал, измеренный для двух различных энергий зондирующих фотонов, ниже [$E_{probe} = 1,8$ эВ (Черный)] и выше [$E_{probe} = 3$ эВ (серый)] пороговой энергии. Обе кривые спадают экспоненциально с характерными временем порядка 1-100 пс. Для фотонов с энергией ниже энергии зондирующих фотонов, сигнал IA практически полностью исчезает в течение 1 нс. Напротив, интенсивность проходящего излучения при энергии пробных фотонов больше 3 эВ затухает гораздо медленнее. Так как сигнал IA при этом стабилен, авторы [34] делают вывод о том, что медленная компонента сигнала соответствует процессу распада, происходящему в наносекундно-микросекундном временном диапазоне.

Как правило, сигнал IA отражает концентрацию носителей, генерируемую импульсом возбуждения, где различные компоненты в динамике затухания сигнала соответствуют различным релаксационным и/или рекомбинационным процессам. Так как эксперимент проводился при высоком потоке фотонов, таком, что в одном нанокристалле возникает несколько электрон-дырочных пар, в динамике измеренного сигнала преобладает ожереккомбинация экситонов, образованных в одном нанокристалле. Как показано на рисунке 2, в случае низких энергий зондирующих фотонов сигнал

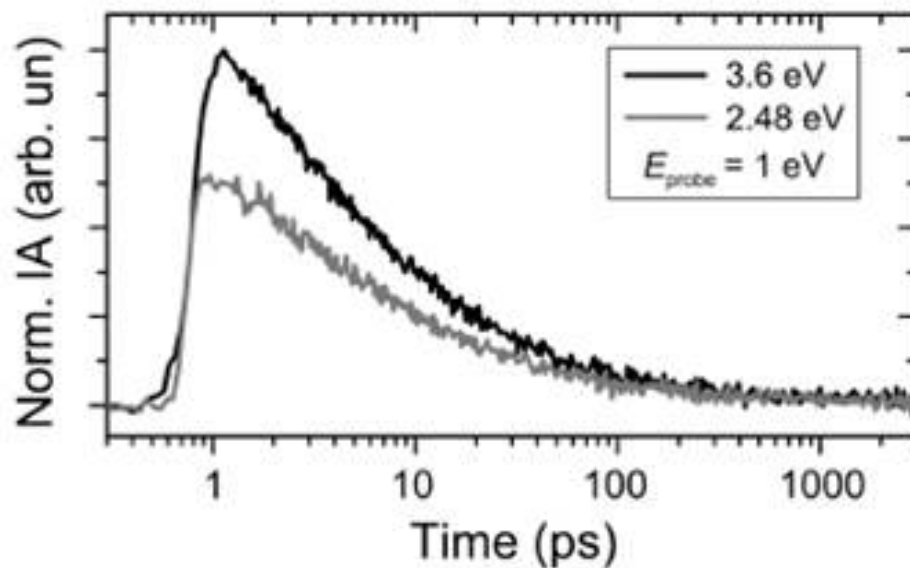


Рисунок 2 – Динамика затухания IA при низкой (черная кривая) и высокой энергии пробного фотона [34]

IA практически полностью исчезает в субнаносекундном диапазоне времен, что свидетельствует в пользу того, что свободные носители заряда в монокристалле полностью исчезли. Но вторая кривая затухания на рисунке 2 показывает, что свободные носители (экситоны) все еще присутствуют, когда зондирование осуществляется при более высоких энергиях фотонов, выше порогового значения. Кроме того, исчезновение носителей за короткие времена, порядка нескольких наносекунд, находится в прямом противоречии с результатами измерения фотолюминесценции [33].

Тот факт, что в течение длительного времени после накачки носители заряда не доступны для обнаружения с помощью зондирующих фотонов в нижнем диапазоне энергий, и обнаруживаются только при помощи фотонов, энергия которых превышает определенный порог, предполагает эффективный захват свободных носителей заряда на поверхностное состояние.

На рисунке 3 показаны спектры, полученные для IA Si NC со средними диаметрами 2,5 нм (черный), 4 нм (зеленый) и 5 нм (красный) при большой задержке между накачкой и зондирующим импульсом ($\delta t = 1$). После этого времени захват носителей должен быть завершен, и поглощение зондирующего луча может протекать практически исключительно за счет оптической ионизации из поверхностного состояния. Действительно,

сдвиг пороговой энергии поглощения тем больше, чем больше энергия фотонов. Для наибольшего размера нанокристалла $E_{th}=2,25$ эВ, для Si NC с диаметром 4 нм – $E_{th} = 2,45$ эВ, и 2,75 эВ для нанокристалла диаметром 2,5 нм. Синее смещение зоны нанокристалла составляет около 0,5 эВ для исследуемого диапазона размеров и хорошо согласуется с полученным результатом.

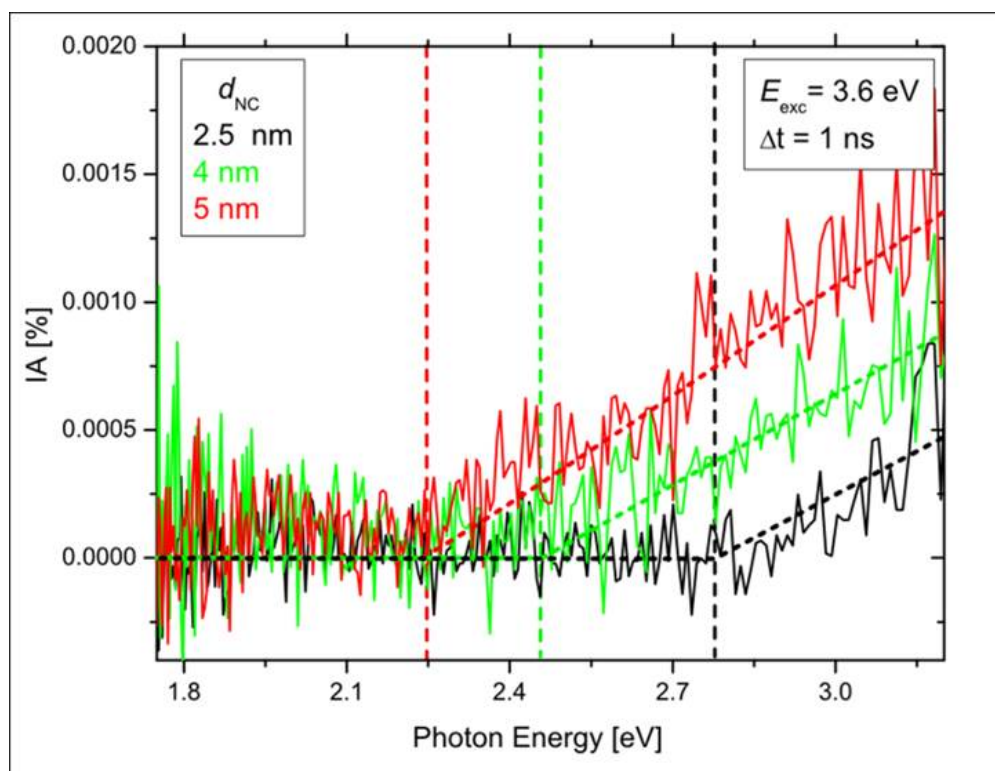


Рисунок 3 – Индуцированное поглощение для нанокристаллов с диаметрами 2.5, 4 и 5 нм [34]

В работе [33] на основе экспериментальных данных также была предложена модель автолокализованного экситона, рассмотрены захват "горячего" экситона из нанокристалла и возвращение экситона в нанокристалл из STE состояния. В данном разделе эта модель будет подробно изложена, дополнительно будут рассмотрены процессы излучательной и многофононной рекомбинации автолокализованного экситона.

1.3 Излучательные и безызлучательные переходы из поверхностного автолокализованного состояния на связи Si-O

Модель экситона, автолокализованного на поверхности нанокристалла на связи Si-O, разработана на основе одномодовой модели Хуанга и Рис [35]. В рамках этой модели рассматривается взаимодействие автолокализованного экситона только с одной модой локальных колебаний с фиксированной частотой ($\sim 140\text{meV}$) [36].

На рисунке 4 представлена схема адиабатических термов данной системы в конфигурационных координатах. На оси ординат отложена энергия экситона, возбужденного в нанокристалле, + 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 [32] показали, что энергия $E_{\text{STE}} = \varepsilon_T + E_{\text{exc}}$ не меняется с изменением размера нанокристалла. Основной параметр модели Хуанга и Рис в нашем случае.

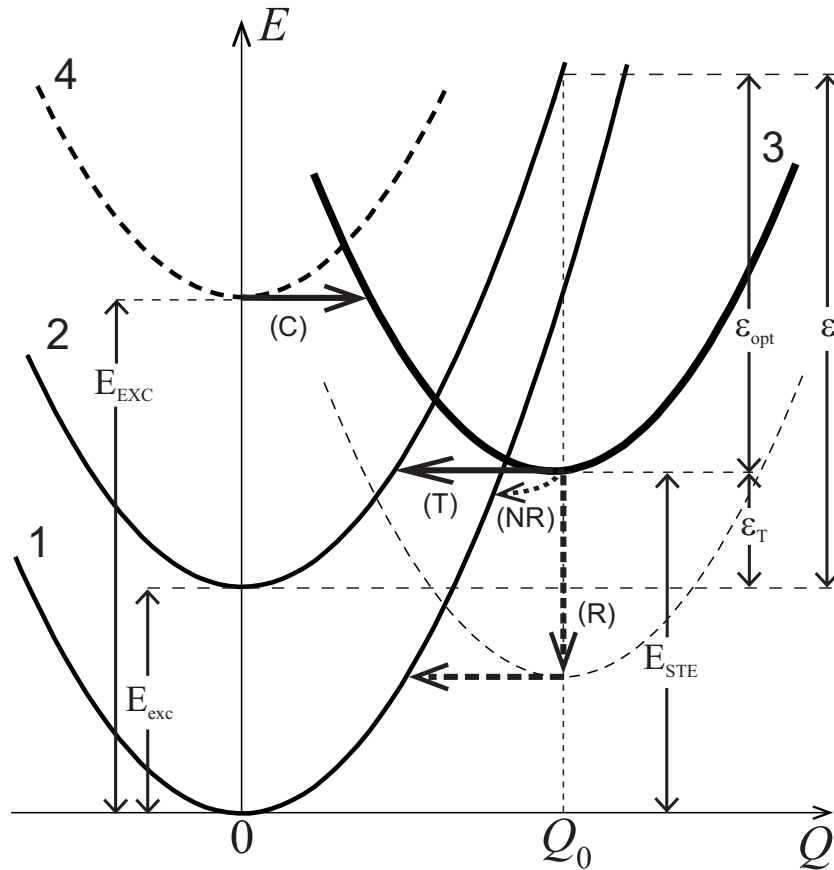


Рисунок 4 – Адиабатические колебательные потенциалы нанокристалла кремния в модели Хуанга и Рис. Потенциал 1 соответствует отсутствию экситона в системе, адиабатические потенциалы 2 и 4 - основному (E_{exc}) и возбужденному (E_{EXC}) состояниям экситона в нанокристалле, парабола 3 соответствует автолокализованному 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

$$S_{HR} = \frac{\epsilon_{opt} + \epsilon_T}{\hbar\omega} = \frac{\epsilon}{\hbar\omega}, \quad (2)$$

где ϵ - энергия взаимодействия автолокализованного экситона с локальным колебанием. Знак "+" в формуле (2), обусловлен тем, что мы имеем дело с метастабильным состоянием с энергией $E_{STE} > E_{exc}$. На рисунке 4 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 4 стрелкой (Т).

Вероятность захвата “свободного” возбуждённого экситона в автолокализованное состояние на высокий колебательный уровень (процесс (С) на рисунке 4), происходит без изменения энергии системы и определяется выражением:

$$W_C = w_e J(p, S_{HR}, \Theta), \quad (3)$$

где w_e - вероятность чисто электронного перехода (этот процесс может, например, определяться туннелированием электрона, сопровождающимся захватом дырки для образования связанного экситона), а безразмерный множитель $J(p, S_{HR}, \Theta)$ появляется в результате перестройки адиабатических термов и определяется интегралом перекрытия колебательных волновых функций в адиабатических потенциалах для “свободного” экситона и STE [35]

$$J(p, S_{HR}, \Theta) = I_p\left(\frac{S_{HR}}{sh(\Theta)}\right) \exp\left(-\frac{S_{HR}}{th(\Theta)} + p\Theta\right), \quad (4)$$

где $I_p(x)$ - функция Бесселя от мнимого аргумента, $\Theta = \hbar\omega/2kT$, а p – номер колебательного уровня на который идет переход в состояние STE:

$$p = \frac{E_{EXC} - E_{STE}}{\hbar\omega}. \quad (5)$$

При обратном процессе, туннельном переходе из метастабильного состояния в нанокристалл, вероятность w_e , определяется в основном электронным переходом и не будет меняться. В этом случае, для вероятности этого перехода W_T будет справедлива формула, аналогичная (3):

$$W_T = w_e J(p', S_{HR}, \Theta), \quad (6)$$

где параметр p' определено соотношением:

$$p' = \frac{\varepsilon_T}{\hbar\omega}. \quad (7)$$

Таким образом, вероятность захвата в STE состояние определяется энергией фотовозбуждения и не зависит от размера нанокристалла, а 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. Рассмотрим более подробно эти процессы.

Излучательная рекомбинация STE возможна только в сопровождении многофононного перехода, так как из-за большого значения параметра Хунга и Рис требуется значительная перестройка адиабатического потенциала (рисунок 4). Мы покажем, что это приводит к широкой полосе излучения в инфракрасной области. Вероятность рекомбинации с испусканием фотона с энергией $\hbar\Omega$ дается выражением:

$$W_R = \frac{4e^2\Omega\sqrt{\varepsilon_{\text{out}}}E_{\text{STE}}^2}{3\hbar^3c^3} | \langle f|\mathbf{r}|i \rangle |^2 \times J(p_1, S_{\text{HR}}, \Theta). \quad (8)$$

Здесь $e\langle f|\mathbf{r}|i \rangle$ - дипольный момент оптического перехода, ε_{out} - диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится нанокристалл. При комнатной температуре, скорее всего, как и для “свободного” экситона имеет место вырождение автолокализованного экситона, в этом случае под $\langle f|\mathbf{r}|i \rangle$ мы понимаем значение, полученное усреднением по всем вырожденным состояниям. Число фононов p_1 в формуле (8):

$$p_1 = \frac{E_{\text{STE}} - \hbar\Omega}{\hbar\omega}. \quad (9)$$

Рассмотрим теперь безызлучательную рекомбинацию, процесс (NR) на рисунке 4, как многофононный процесс, в котором в качестве возмущения, вызывающего рекомбинацию автолокализованного экситона, выступает диполь-дипольное взаимодействие с оптическими колебаниями полярной матрицы SiO_2 . При этом мы воспользуемся результатами работы [37]. Ве-

роятность такого многофононного процесса определяется формулой:

$$W_{\text{NR}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\hbar\omega_j} | \langle 0 | \hat{V}_j | i \rangle |^2 \times \delta(E_{\text{STE}} - \hbar\omega_j - p_2\hbar\omega) \times J(p_2, S_{\text{HR}}, \Theta), \quad (10)$$

где $\hbar\omega_j$ – энергия локальных оптических колебаний матрицы SiO_2 . В формуле (10) матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия STE с локальными оптическими колебаниями j полярной аморфной матрицы SiO_2 дается выражением:

$$\langle 0 | \hat{V}_j | j \rangle = \frac{(e \langle f | \mathbf{r} | i \rangle \times \mathbf{p}_0^j)}{\varepsilon_{\text{out}}(r_0^j)^3} - \frac{(e \langle f | \mathbf{r} | i \rangle \times \mathbf{r}_0^j)(\mathbf{p}_0^j \times \mathbf{r}_0^j)}{\varepsilon_{\text{out}}(r_0^j)^5}, \quad (11)$$

$$\mathbf{p}_0^j(t) = \sum_i e_i^{(j)} \mathbf{u}_i^{(j)}(t). \quad (12)$$

В формуле (12) $e_i^{(j)}$ – заряд колебательной моды j , участвующей во взаимодействии, r_0^j – расстояние от STE до диполя p_0^j , а $\mathbf{u}_i^{(j)}(t)$ – смещение иона i из положения равновесия. Для оценки скорости безызлучательной рекомбинации нам следует установить среднюю величину дипольного момента $\langle \mathbf{p}_0^j \rangle$. Средняя величина квадрата смещения $\langle \mathbf{u}_i^{(j)} \rangle^2$ может быть найдена из соотношения:

$$\frac{1}{2} \sum_i^N M_i (\mathbf{u}_i^{(j)})^2 (\omega_j)^2 \approx \frac{1}{2} N M \langle \mathbf{u}_i^{(j)} \rangle^2 (\omega_j)^2 \approx \hbar\omega_j, \quad (13)$$

где N – среднее число атомов, участвующих в колебательной моде. Естественно использовать для оценки массы M соотношение: $M = (M_{\text{Si}} + 2M_{\text{O}})/3$ (M_{Si} и M_{O} – массы атомов кремния и кислорода). При оценке средней величины диполя $\langle \mathbf{p}_0^j \rangle$ мы учтём, что смещения ионов могут быть направлены в разные стороны. При случайном распределении направлений, среднее число ионов, колеблющихся в одном направлении, пропорциональ-

но \sqrt{N} . Соответственно с учётом (13) получаем оценку:

$$\langle |\mathbf{p}_0^j| \rangle \approx e \sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega_j}}. \quad (14)$$

Так как диполь-дипольное взаимодействие падает пропорционально кубу расстояния до диполя $\mathbf{p}_0^j(t)$, то основную роль играет взаимодействие с ближайшим к STE диполем. Из формулы (13) мы получаем:

$$W_{\text{NR}} \approx \frac{4\pi}{3\hbar\epsilon_{\text{out}}^2} \frac{e^2 |\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2 \langle |\mathbf{p}_0^j| \rangle^2}{l^6} \times \frac{0.2}{\hbar\omega_j} \times J(p_2, S_{\text{HR}}, \Theta), \quad (15)$$

где длина l – среднее расстояние до ближайшего диполя. Здесь мы воспользовались тем же приближением, что и в [37], полагая, что средняя плотность высокочастотных колебаний $\approx 0.2/\hbar\omega_j$. На основе этой формулы получено время жизни STE состояния, которое составляет порядка нескольких микросекунд.

В рассматриваемом случае больших по размеру диполей по сравнению со средним расстоянием между соседними диполями согласно [38] расстояние до ближайшего соседа $l \cong 1.2\sigma$ (σ -средний диаметр диполя). При оценки σ мы, следуя работе [37], будем предполагать, что средний диполь включает 15 колеблющихся ионов.

Проведем численные оценки. Прежде всего обратим внимание, что вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации STE не зависят от размера нанокристалла и определяются только энергией локальной моды $\hbar\omega$ и энергетическим положением автолокализованного экситона (E_{STE}). Обе эти величины не известны и могут рассматриваться как параметры теории, подлежащие определению из последующих экспериментов. Ниже мы покажем в каком диапазоне лежат их наиболее вероятные значения.

Эксперименты показали, что для нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния пик полосы фотолюминесценции перестаёт сдвигаться в голубую сторону при уменьшении размера нанокристаллов после того,

как он достигает величины порядка 2 эВ [12, 13]. Если предположить, что для таких нанокристаллов положение STE оказывается ниже ширины запрещенной зоны, то естественно выбирать энергию $E_{\text{STE}} \sim 2$ эВ. В работе [32] были проведены оценки вероятности туннельного перехода из STE для нанокристаллов с диаметрами 5, 4 и 2.5 нм, для которых экспериментально были определены энергии оптической ионизации автолокализованного экситона ε_{opt} : 2.25, 2.45 и 2.75, соответственно. Заключение о том, что положение уровня энергии STE не зависит от размера нанокристалла, было сделано в [32] на основании того факта, что разница в энергии оптической ионизации автолокализованных экситонов совпадала с изменением эффективной ширины запрещенной зоны нанокристаллов. В качестве энергии связи с локальным колебанием использовалось значение $\varepsilon = 2.75$ эВ. В этом случае, $E_{\text{STE}} = 1.83$ эВ. Энергия локальной моды $\hbar\omega$ принималась равной 140 мэВ, что соответствует наиболее вероятной энергии колебаний для связи кремний-кислород. В этом случае, параметр Хуанга и Рис $S_{\text{HR}} = 19.6$. В наших оценках мы будем использовать несколько большее значение $E_{\text{STE}} = 1.93$ эВ и проведем расчеты для двух значений $\hbar\omega = 150$ мэВ ($S_{\text{HR}} = 19.0$) и $\hbar\omega = 140$ мэВ ($S_{\text{HR}} = 20.4$).

Спектры рекомбинационного излучения, рассчитанные при выбранных параметрах для $T = 300$ К, представлены на рисунке 5. Полоса 1 соответствует $\hbar\omega = 150$ мэВ, полоса 2 - $\hbar\omega = 140$ мэВ. Пики спектров излучения находятся при значении $\hbar\Omega \approx 0.3$ эВ. Излучение в инфракрасной области наблюдалось для кремниевых нанокристаллов с диаметрами $4.2 \div 9$ нм в работе [39] при гелевой температуре. Экспериментальные значения для пика инфракрасной полосы фотолюминесценции находились при энергии ≈ 0.8 эВ. Отметим, что вероятности излучательной (8) и многофононной рекомбинации (15) автолокализованного экситона содержат один и тот же множитель – квадрат матричного элемента дипольного оптического перехода, $e^2 |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2$, который можно рассматривать как параметр при сравнении с экспериментом. Число фононов, участвовавших в многофононном переходе, p принимает целые значения. При расчете спектра излучения это приводит к его дискретности. На рисунке 5 приведены сглаженные

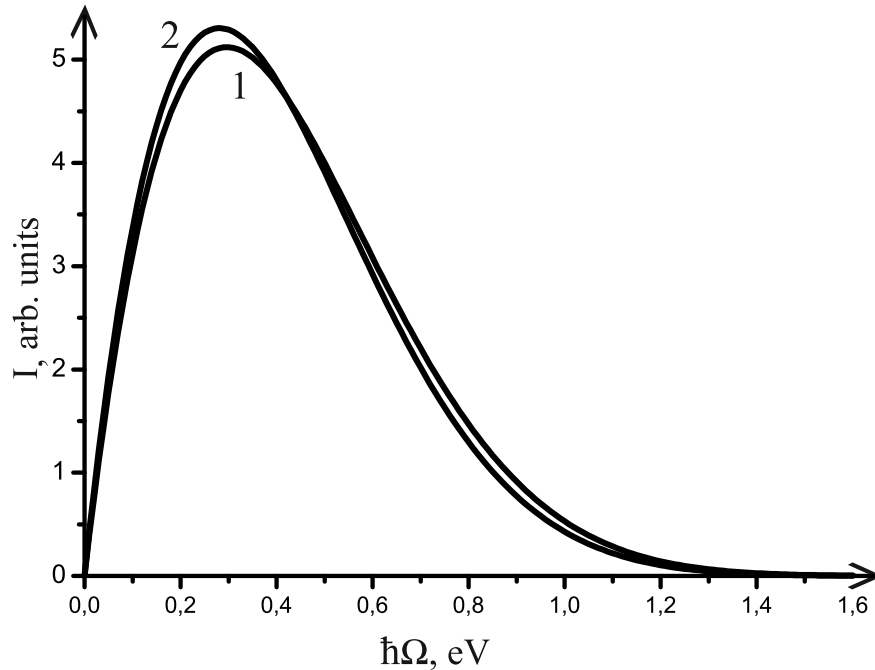


Рисунок 5 – Спектры рекомбинационного излучения из автолокализованного состояния. Полоса 1 соответствует $\hbar\omega = 150$ мэВ, полоса 2 - $\hbar\omega = 140$ мэВ. Оба спектра лежат в инфракрасной области, и рассчитаны при комнатной температуре

спектры. Тот факт, что p – целое число, может существенно сказаться на температурной зависимости многофононной безызлучательной рекомбинации. Это связано с тем, что энергия промотирующего фонона $\hbar\omega_j$ должна лежать внутри диапазона энергий оптических колебательных мод в SiO_2 : $120 \text{ мэВ} < \hbar\omega_j < 160 \text{ мэВ}$ [40]. При выборе $\hbar\omega = 150$ мэВ, $E_{STE} = 1.93$ эВ, из (10) мы приходим к значениям $p_2 = 13$ и $\hbar\omega_j = 130$ мэВ, удовлетворяющим данному условию. Однако, если $\hbar\omega = 140$ мэВ, многофононный безызлучательный переход с целочисленным p не возможен при любом значении $\hbar\omega_j$ из указанного интервала. Тогда для безызлучательного перехода становится необходимой термическая ионизация на энергию $\Delta = 10 \div 20$ мэВ. Это приводит к появлению дополнительного множителя $\exp(-\frac{\Delta}{kT})$, который существенно уменьшает вероятность многофононной рекомбинации W_{NR} при низких температурах.

При $T = 300 \text{ K}$ и $\hbar\omega = 150$ мэВ из (8), (15) мы имеем для отношения вероятности излучательной и многофононной рекомбинации в пике спектра рекомбинационного излучения ($\hbar\Omega = 0.3$ эВ): $W_R/W_{NR} \simeq 0.9 \cdot 10^{-2}$. В этом

случае, зависимость от температуры слабая, и время жизни автолокализованного экситона τ_l^{STE} определяется только многофононной рекомбинацией и процессом туннельного перехода экситона в нанокристалл:

$$\frac{1}{\tau_l^{\text{STE}}} = W_{\text{NR}} + W_t. \quad (16)$$

При $\hbar\omega = 140$ мэВ, как было указано выше, W_{NR} имеет сильную зависимость от температуры.

В работе [32] для энергии фотовозбуждения 3.6 эВ было найдено, что вероятность захвата “горячих” экситонов $W_C \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$ при комнатной температуре. Используя эту величину, формулы (3), (6) и значения E_{exc} из обзора [41], мы вычислили вероятность туннельного перехода автолокализованного экситона для нанокристаллов различных размеров при $\hbar\omega = 150$ мэВ и $\hbar\omega = 140$ мэВ для комнатной и азотной температур. Результаты этих расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Вероятность туннельного перехода из STE состояния

$\hbar\omega,$ meV	d, nm	2	2.5	4	5
		$E_{\text{exc}}(300 K), eV$	1.88	1.68	1.41
150	$W_t(300 K) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$	0.18	3.9	90	194
	$W_t(77 K) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$	0.03	1.4	46	106
140	$W_t(300 K) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$	0.08	2.0	56	126
	$W_t(77 K) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$	0.01	0.6	25	62

Таким образом, построена 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 микросекундах диапазоне 1 мкс.

2 ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ГОРЯЧИХ ЭКСИТОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ С УЧАСТИЕМ СОСТОЯНИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННОГО ЭКСИТОНА

2.1 Высоковозбужденные носители заряда в нанокристаллах кремния

В этом разделе изложены результаты исследования высоковозбужденных, так называемых "горячих" экситонов в нанокристаллах кремния.

В том случае, когда энергия кванта возбуждения существенно превосходит эффективную ширину запрещенной зоны, фотовозбуждение нанокристаллов кремния приводит к образованию "горячих" экситонов. При этом, как правило, преимущественно рождаются горячий электрон и холодная дырка. Следует учесть, что к интенсивному обмену энергией между электроном и дыркой приводит эффективное кулоновское взаимодействие между возбужденным электроном и дыркой. Полная энергия пары, в этом случае, не меняется. Однако, если энергия одного из носителей велика, то он способен потратить часть своей энергии на возбуждение второй электронно-дырочной пары. Но, если вторая электронно-дырочная пара рождается в том же нанокристалле (такое явление называется "multiplication") [17, 18], а процесс ее генерации не сопровождается эмиссией фононов из нанокристалла, то тогда энергия системы остается неизменной, и с большой вероятностью возможен обратный процесс за счет оже-рекомбинации одной из электронно-дырочных пар.

Необходимо отметить, что существует вероятность рождения второй электронно-дырочной пары в соседнем нанокристалле (cutting) [19]. Данный процесс наблюдался экспериментально, он привлек большой интерес из-за возможности использования такого эффекта для увеличения квантового выхода фотолюминесценции нанокристаллов кремния [20, 21].

Основным механизмом, определяющим энергетическую релаксацию "горячих" экситонов, является электрон-фононное взаимодействие. Такое взаимодействие, обычно, осуществляется между локализованным носите-

лем заряда и фононными модами кремниевого нанокристалла. Как известно из работы [22], темп релаксации "горячих" носителей, связанный с эмиссией фононов, существенно замедлен из-за затрудненности выхода фононов из нанокристалла. В результате этого происходит накопление фононов в нанокристалле и появляется эффект перепоглощения. Моделирование, проведенное с учетом процессов перепоглощения [22], показало, что для потери энергии порядка 1 эВ горячими электронами требуется время около $10^{-10} - 10^{-11}$ с.

В данном разделе предложен 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 (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. Мы покажем, что этот процесс играет существенную роль в процессе релаксации горячих носителей в нанокристалле кремния.

Также в этом разделе 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.

2.2 Энергетическая релаксация

При поглощении кванта света с энергией большей эффективной ширины запрещенной зоны в кремниевом нанокристалле образуется экситон в высоковозбужденном состоянии. Как показано в [34] экситон в нанокри-

сталле 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.

Вероятность захвата "свободного" возбуждённого экситона в автолокализованное состояние (рисунок 6) на высокий колебательный уровень определяется выражением:

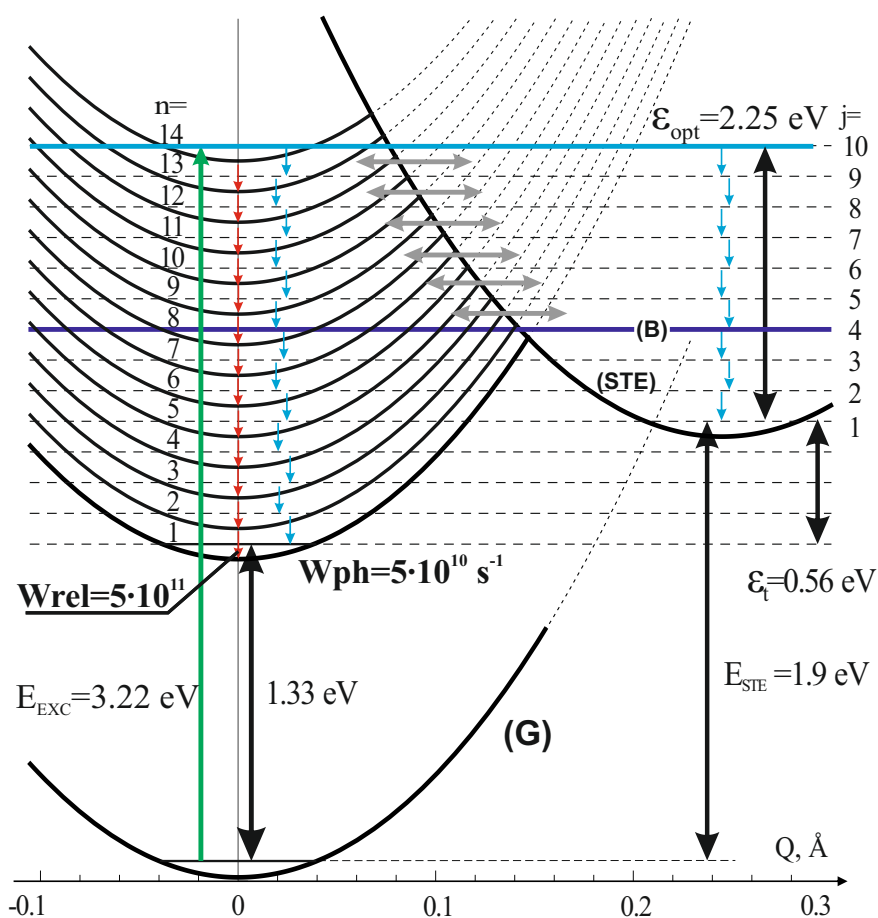


Рисунок 6 – Конфигурационная диаграмма нанокристалла с поверхностным автолокализованным состоянием: релаксация носителей заряда

$$W_C = w_e |I(i, j)|^2, \quad (17)$$

где w_e - вероятность чисто электронного перехода. Этот процесс может, например, определяться туннелированием горячего электрона и локализацией "холодной" дырки у поверхности нанокристалла вблизи дефекта. Интеграл

перекрытия $I(i, j)$ колебательных волновых функций $\Psi_{NC}^{i,n}(Q)$ и $\Psi_{STE}^j(Q)$, соответствующих уровню i в адиабатическом потенциале "свободного" экситона и колебательному уровню j в адиабатическом потенциале для STE:

$$I(i, j) = \int \Psi_{NC}^{i,n}(Q) \cdot \Psi_{STE}^j(Q) dQ, \quad (18)$$

$$\Psi_{NC}^{i,n}(Q) = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \times \frac{1}{\sqrt{2^i i!}} * e^{-\frac{M\omega}{2\hbar} Q^2} \cdot H_i \left(\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} Q \right) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{STE}^j(Q) = & \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \times \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2^j j!}} * e^{-\frac{M\omega}{2\hbar} (Q-Q_0)^2} \times \\ & \times H_j \left(\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} (Q - Q_0) \right), \end{aligned} \quad (20)$$

где n - номер колебательного адиабатического потенциала, определяемого энергией свободного экситона в нанокристалле E_{EXC}^n (рисунок 6). Q - конфигурационная координата, Q_0 - координата сдвинутого положения равновесия адиабатического потенциала при автолокализации экситона на поверхностном дефекте, H_i и H_j - полиномы Эрмита. В силу закона сохранения энергии $i = j + p - n$, где p определяется разницей в энергетическом положении дна потенциалов для свободного экситона в основном состоянии ($n=0$) и положением адиабатического потенциала для STE: $p = (E_{STE} - E_{exc})/\hbar\omega$.

Релаксация колебательной энергии STE идет путем последовательного 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 электронную энергию и наоборот. При обратном туннельном переходе из метастабильного состояния в нанокристалл, веро-

ятность w_e , определяющая чисто электронный переход, будет такой же, как при прямом переходе. Для вероятности этого перехода W_T будет справедлива формула аналогичная (3):

$$W_T = \nu(n) * w_e \cdot |I(i, j)|^2, \quad (21)$$

где ν -плотность состояния, на которое переходит экситон.

Для примера, на рисунке 6 изображена конфигурационная схема адиабатических потенциалов для кремниевого нанокристалла с диаметром 2.5 нм. Кривая (G) соответствует адиабатическому потенциалу $U_G(Q)$ при отсутствии экситона в системе, (1) - потенциал, соответствующий экситону в основном состоянии, (2)-(14) – экситон в различных возбужденных состояниях в нанокристалле, (STE)-адиабатический потенциал поверхностного автолокализованного экситона.

Колебательная энергия поверхностного STE состояния может быть выведена из системы путем эмиссии локального фонона с вероятностью W_{ph} . Потерянная при этом энергия $\hbar\omega$ уходит в матрицу SiO_2 . Экситон таким образом переходит на более низкоэнергетическое колебательное состояние, экситонная энергия при этом не изменяется. С другой стороны, часть "свободных" экситонов может терять энергию за счет взаимодействия с фононами кремниевого нанокристалла. Такой процесс может быть описан как переход из одного параболического потенциала в другой с положением дна параболы, смещенным вниз по энергии. Полагаем, что вероятность такого процесса определяется величиной W_{rel} .

Мы провели 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 (рисунок 7).

Для моделирования мы выбрали следующие параметры. Для каж-

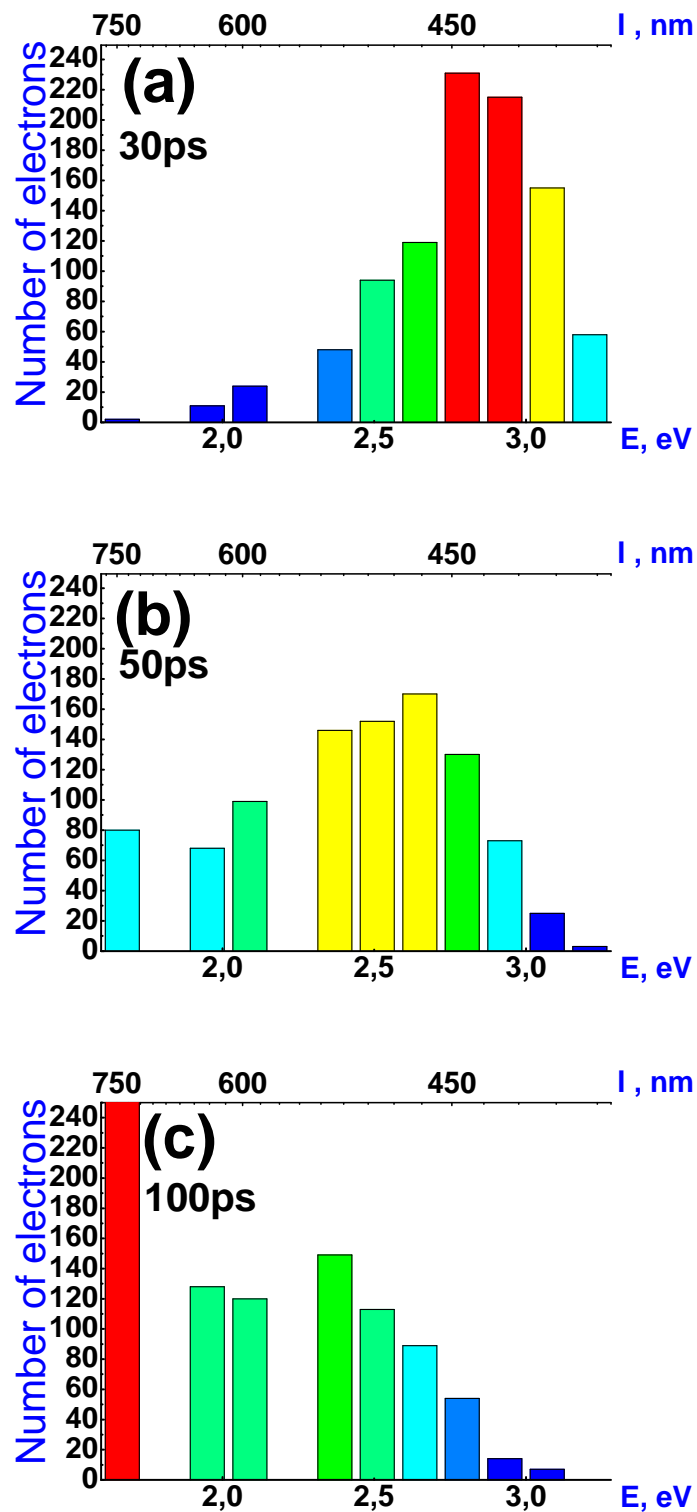


Рисунок 7 – Энергетическое распределение электронов в нанокристалле 5 нм в различные моменты времени

дого возможного состояния экситонов вводится численный интервал от 0 до 1, который делится пропорционально вероятностям изменения состояния экситона. Интервал времени, за который один раз вычисляется шанс изменения состояния экситона мы приняли равным 10^{-14} секунд. На каждом шаге генерируется случайное число от 0 до 1, и электрон имеет шанс остаться в изначальном состоянии или перейти в другое, в соответствии с положением этого числа в численном интервале. Таким образом, с помощью генератора случайных чисел, выбрав значения параметров, мы нашли положение электрона по истечении заданного времени.

Каждое повторение означает появление нового электрона в системе, и процесс начинается с начала. Мы выбрали следующие параметры для вероятностей переходов в наших расчетах, которые нам представляются вполне правдоподобными. Вероятность спуска на следующий колебательный уровень – $W_{ph} = 5 \cdot 10^{10} c^{-1}$, вероятность экситонной релаксации, при которой на $\hbar\omega$ понижается дно адиабатического потенциала равна $W_{rel} = 5 \cdot 10^{11} c^{-1}$. Уточнение этих параметров требует сравнения полученных результатов с экспериментом.

Плотность электронных и дырочных состояний в нанокристаллах кремния различных размеров рассчитывалась в [22]. Туннелирование дырки существенно затруднено [42]. Поэтому в наших расчетах мы предполагали, что переход экситона между состояниями происходит благодаря электронному туннелированию горячего электрона, а дырка, при этом, находится в основном состоянии. В этом приближении, плотность экситонного состояния равна плотности электронного плюс плотность основного дырочного состояния.

Мы учли, что вероятность переходов из STE в нанокристалл становится маловероятной для энергий ниже линии (B) на рисунке 6, которая определяется энергетическим положением точки пересечения парабол основного состояния свободного экситона и STE состояния. Ниже этой линии перекрытие осцилляторных волновых функций определяется уже только их экспоненциальными хвостами. Вероятность w_e в наших расчетах – линейная функция от энергии, которая принимает значения от $10^{11} c^{-1}$ для 3,28 эВ

до 10^{10} с^{-1} для 1,75 эВ (энергия STE состояния).

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 7 для 30, 50 и 70 пкс после возбуждения нанокристалла. Число экситонов, которые находятся в возбужденных состояниях в нанокристалле, указано на оси ординат, а энергия экситонов – на оси абсцисс.

Через 30 пкс после возбуждения, наибольшее количество экситонов находится в сильно возбужденных состояниях, но уже через 50 пкс, появляется широкая полоса спектрального распределения с пиком около 3 эВ и после 100 пкс большинство экситонов уже срелаксировало в основное состояние.

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. Максимум распределения экситонов по энергии смещается со временем в сторону меньших энергий.

Таким образом, в данном разделе был представлен новый эффективный механизм релаксации энергии горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния в матрице SiO_2 , приводящий к релаксации горячих экситонов за времена порядка 100 пс. 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.

Используя метод Монте-Карло, мы продемонстрировали, как обмен между нанокристаллом и возбужденным автолокализованным состоянием приводит к широкому энергетическому спектру распределения высоковозбужденных носителей в нанокристаллах кремния за несколько десятков пикосекунд после возбуждения.

3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ И ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

3.1 Метод сильной связи

В этом разделе будет подробно 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.

В современном виде эмпирический метод сильной связи (ЕТВ) был представлен в основополагающей статье Слэтера и Костера в 1954 году [23]. 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 означает различные орбитали. Трансляционная инвариантность позволяет ввести блоховские суммы:

$$\Phi_{mlk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{k}) \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) , \quad (22)$$

где N – число примитивных ячеек. Блоховские суммы формируют полный базис для кристаллических собственных состояний (Блоховские функции), которые могут быть выражены как

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{m,l} C_{m,l} \Phi_{mlk}(\mathbf{r}) . \quad (23)$$

Если подставить это выражение в уравнение Шредингера

$$\mathcal{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (24)$$

и явно воспользоваться ортогональностью орбиталей Лёвдина, получается набор линейных уравнений на коэффициенты C_{ml} :

$$\sum_{m'l'} (H_{ml,m'l'} - E_{\mathbf{k}} \delta_{mm'} \delta_{ll'}) C_{m'l'} = 0, \quad (25)$$

в котором матричные элементы гамильтониана задаются как

$$H_{ml,m'l'} = \frac{1}{N} \sum_{jj'} \exp i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{jl} - \mathbf{r}_{j'l'}) \times \quad (26)$$

$$\times \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) \phi_m | \mathcal{H} | \phi_{m'} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j'l'}) \rangle.$$

Так как явный вид орбиталей Лёвдина (так же как и потенциала) неизвестен, то матричные элементы $\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) \phi_m | \mathcal{H} | \phi_{m'} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j'l'}) \rangle$ не могут быть рассчитаны. В эмпирическом подходе они полагаются свободными параметрами и подгоняются чтобы получить известные особенности зонной структуры (которые получаются в эксперименте и/или в расчётах из первых принципов). Количество матричных элементов очевидно зависит от числа орбиталей на атом и от того, на каком расстоянии обрезается взаимодействие между атомами.

Для описания зонной структуры полупроводников на основе элементов IV группы в рамках метода сильной связи с учетом только ближайших соседей минимально необходим учёт s - (момент импульса $L = 0$) и трех p - ($L = 1$) орбиталей. Эта модель успешно описывает дисперсию дырочных состояний, сформированных в основном из p орбиталей. Однако, набор sp^3 не достаточен для описания электронной ветви дисперсии кремния [24]. Эта проблема решается увеличением набора базисных функций [25] или выходом за пределы приближения взаимодействия только с ближайшими соседями

Использование базиса из двух s орбиталей (s, s^*), трёх p орбиталей (p_x, p_y, p_z), и пяти d орбиталей ($d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) позволяет описать зонную структуру объемного кремния с точностью до мэВ при учете взаимодействия только с ближайшими соседями [25]. Как показал Жанку (Jancu) [25], модель с s, p, d и s^* орбиталями, ограничивающаяся только ближайши-

ми соседями, получается “численно полным” в большом диапазоне энергий (15 эВ), достаточного для практически идеального воспроизведения зонной структуры во всей зоне Бриллюэна. Зонная структура объемного кремния рассчитанная вышеописанным методом приведена на рисунке 8.

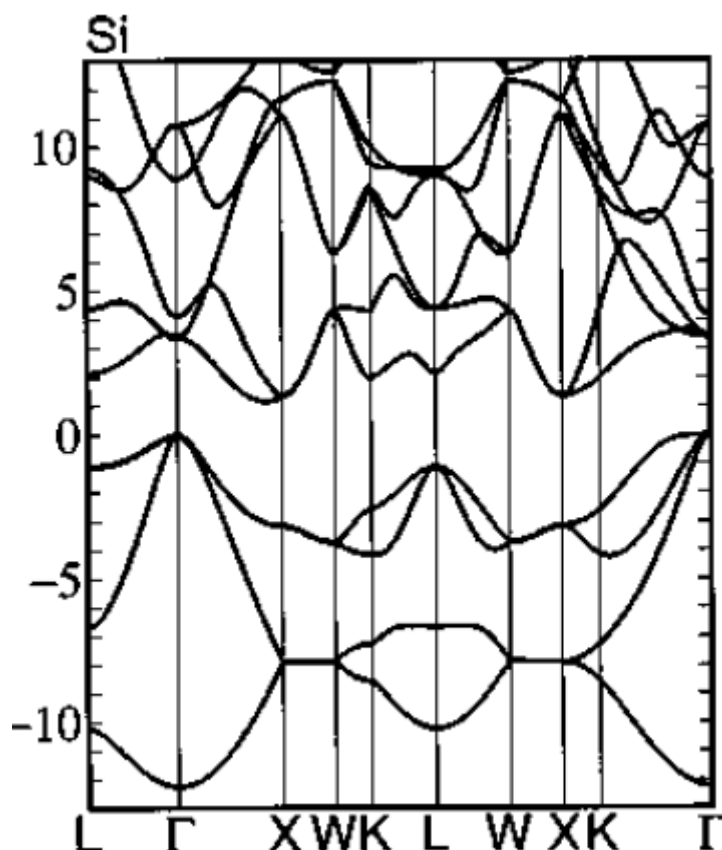


Рисунок 8 – Энергетическая зона объемного кремния, рассчитанная методом сильной связи в варианте $sp^3d^5s^*$ [25]

Очень важный результат, полученный авторами [25], состоит в том, что состояния свободного электрона (соответствующие блоховским функциям “пустого” кристалла) могут быть очень точно воспроизведены в $spds^*$ базе. Это означает, что метод может использоваться для расчёта особенностей физики поверхности.

Возможность учитывать взаимодействия только между ближайшими соседями дает большие преимущества при расчете электронного энергетического спектра нанокристаллов по сравнению с ранее используемым ме-

тодом, который ограничивался рассмотрением только sp^3 орбиталями, что требовало учета взаимодействия вплоть до третьего соседа [43].

Метод сильной связи в варианте $spd5s^*$ был успешно использован в [26, 27] для расчета оптических переходов и релаксационной динамики горячих носителей.

В данном разделе диссертации было рассмотрено влияние на электронный спектр и оптические переходы деформации кристаллической решетки нанокристаллов кремния и германия. Исследование проведено для нанокристаллов, покрытых атомами водорода. Такие граничные условия широко используются в расчетах в рамках модели сильной связи [43] и соответствуют свободно стоящим нанокристаллам [44].

3.2 Деформация нанокристаллов кремния и германия за счет ограниченного размера

В качестве исходных структур для расчета энергетической структуры деформированных нанокристаллов кремния и германия в наших расчетах брались Ge и Si квазисферические многогранники, нанокристаллы с той же структурой решетки, что и в объемных полупроводниках. На рисунке 9 представлена схема нанокристалла, состоящего из 295 атомов кремния и 5 слоев, на поверхности 148 атомов водорода.

На основе молекулярной динамики с использованием метода молекулярно-силового поля (Merck, MMFF) [45], который интегрирован в программный пакет "Gaussian", мы нашли структуру Si и Ge NC с учетом деформации, вызванной ограниченным размером. MMFF является универсальным методом, который хорошо работает для широкого класса органических и химических соединений. Здесь мы приведем результаты моделирования Ge и Si нанокристаллов, состоящих из 6, 8 и 11 атомных слоев плюс один поверхностный слой водорода, диаметром 1.8 (рисунок 9), 2.5 и 3.6 нм, соответственно.

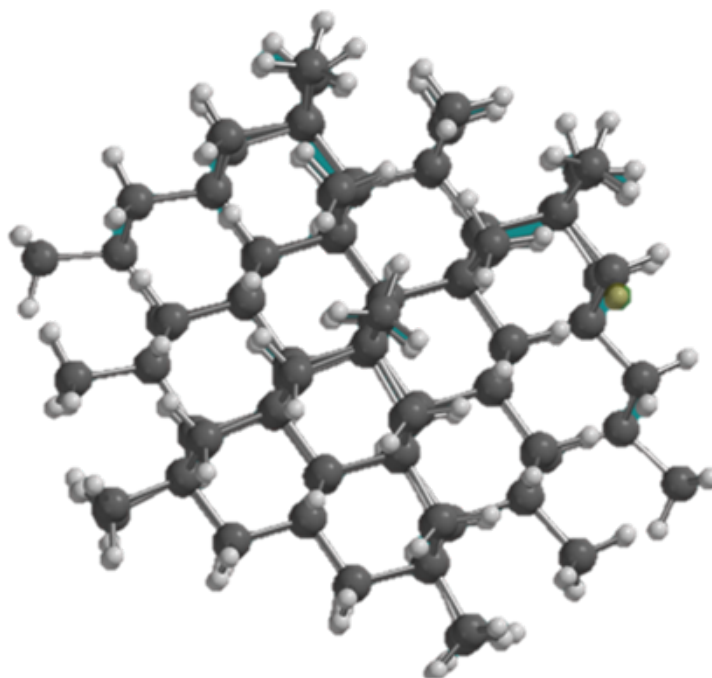


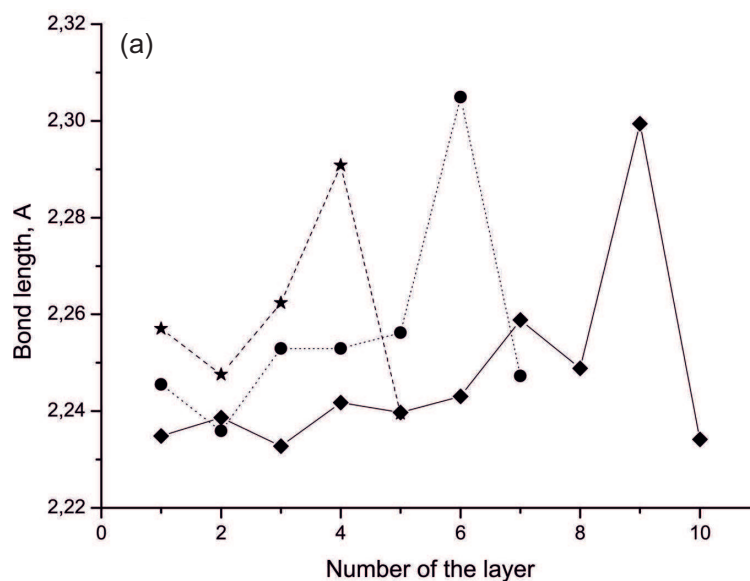
Рисунок 9 – Схема атомов нанокристалла кремния размером 1.8 нм

Длина связи между атомами зависит от расстояния, на котором они находятся от центрального атома, а также от направления связи.

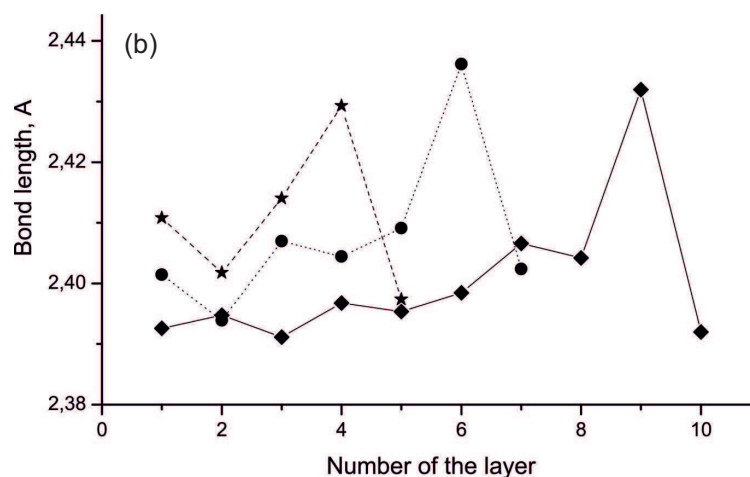
Результаты компьютерного моделирования межатомных расстояний в деформированном кремниевых и германиевых нанокристаллах показаны на рисунке 10 (a) и (b), соответственно. Длины связей в объемном Si и Ge: 2,35 и 2,45 Å, соответственно. Представленные результаты показывают около 2% уменьшение межатомного расстояния по сравнению с объемным материалом. Можно ожидать, что эффект релаксации будет аналогичен эффекту гидростатического давления, и это приведет к уменьшению ширины запрещенной зоны в объемном Si и, наоборот, ее увеличению в объемном Ge [46].

3.3 Состояния электрона в деформированном нанокристалле

Для вычисления состояний носителей заряда, локализованных в нанокристаллах, было использовано эмпирическое приближение сильной свя-



(a)



(b)

Рисунок 10 – Межатомные расстояния в деформированном Si (а) и Ge (б) нанокристаллах с диаметрами 1,8 (пунктирная линия), 2,5 (точки), 3,6 (сплошная линия) нм в зависимости от числа слоев: слой 1 соответствует ближайшему слою к центральному атому, последний слой (поверхностный) пассивирован атомами водорода

зи в варианте $s^3d^5s^*$ с учетом взаимодействия только с ближайшими соседями и было принято во внимание спин-орбитальное взаимодействие как для Si и Ge нанокристаллов. Параметры для Si-Si и Ge-Ge взаимодействий (таблицы 2, 3) были взяты из работы [25], а для Si-H и Ge-H взаимодействий (таблицы 4, 5) из работ [47, 48].

Для того, чтобы исследовать влияние деформации решетки на элек-

Таблица 2 – Параметры метода сильной связи для Si-Si взаимодействия. E_i -собственная энергия орбитали i , ijk -энергия k -связи между орбиталями i и j

Параметр	E_s	E_p	E_d	E_{s^*}	$ss\sigma$	$s^*s^*\sigma$
эВ	-2.0196	4.5448	14.1836	19.6748	-1.9413	-3.3081
Параметр	$s^*s\sigma$	$sp\sigma$	$s^*p\sigma$	$sd\sigma$	$s^*d\sigma$	$pp\sigma$
эВ	1.6933	2.7836	2.8428	-2.7998	-0.7003	4.1068
Параметр	$pp\pi$	$pd\sigma$	$pd\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$	$dd\delta$
эВ	-1.5934	-2.1073	1.9977	-1.2327	2.5145	-2.4734

Таблица 3 – Параметры метода сильной связи для Ge-Ge взаимодействия. E_i - собственная энергия орбитали i , ijk - энергия k - связи между орбиталями i и j

Параметр	E_s	E_p	E_d	E_{s^*}	$ss\sigma$	$s^*s^*\sigma$
эВ	-3.2967	4.6560	13.0143	19.1725	-1.5003	-3.6029
Параметр	$s^*s\sigma$	$sp\sigma$	$s^*p\sigma$	$sd\sigma$	$s^*d\sigma$	$pp\sigma$
эВ	-1.9206	2.7986	2.8177	-2.8028	-0.6209	4.2541
Параметр	$pp\pi$	$pd\sigma$	$pd\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$	$dd\delta$
эВ	-1.6510	-2.2138	1.9001	-1.2172	2.5054	-2.1389

Таблица 4 – Параметры метода сильной связи для Si-H взаимодействия. E_i - собственная энергия орбитали i , ijk - энергия k - связи между орбиталями i и j

Параметр	E_s	E_p	$ss\sigma$	$s^*s^*\sigma$	
эВ	-4.2	1.715	6.685	0	
Параметр	$sp\sigma$	$s^*p\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$s^*s\sigma$
эВ	2.84	-2.80	-0.70	4.10	-16.426

тронные состояний нанокристаллов мы использовали результаты работы [49]. Авторы обобщенного закона Харрисона [50] для сильной связи между атомами интегралов ijk :

$$ijk(d) = ijk(d_0) \cdot \left(\frac{d}{d_0}\right)^{n_{ijk}}, \quad (27)$$

где ijk - параметр метода сильной связи для k (например σ или π) взаимо-

Таблица 5 – Параметры метода сильной связи для Ge-H взаимодействия. E_i - собственная энергия орбитали i , ijk - энергия k - связи между орбиталями i и j

Параметр	E_s	E_p	$ss\sigma$	$s^*s^*\sigma$	
эВ	-4.2	1.715	6.685	0	
Параметр	$sp\sigma$	$s^*p\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$s^*s\sigma$
эВ	2.84	-2.80	-0.70	4.10	-16.426

действия между i и j атомными волновыми функциями, $n_{ijk}(d_0)$ - параметр, характеризующий расположение функций i и j относительно атомного ядра, d - расстояние между соседними атомами в деформированном нанокристалле, d_0 - расстояние между соседними атомами в объемном кремнии или германии. Мы принимаем во внимание сдвиг атомных орбиталей только для Si - Si и Ge - Ge связи.

Спин-орбитальное взаимодействие в рамках метода сильной связи традиционно учитывается только для p орбиталей на внутриатомных матричных элементах гамильтониана [51]. Добавка к нему выглядит следующим образом:

$$H_{SO} = \frac{\Delta}{3} \begin{pmatrix} & p_x \uparrow & p_y \uparrow & p_z \uparrow & p_x \downarrow & p_y \downarrow & p_z \downarrow \\ \hline p_x \uparrow & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ p_y \uparrow & i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ p_z \uparrow & 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ \hline p_x \downarrow & 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ p_y \downarrow & 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ p_z \downarrow & 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь матрица приведена в базисе состояний $|x \uparrow\rangle$, $|y \uparrow\rangle$, $|z \uparrow\rangle$, $|x \downarrow\rangle$, $|y \downarrow\rangle$, $|z \downarrow\rangle$, где символы $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$ обозначают проекцию спина $\pm 1/2$ на ось z . Для кремния спин-орбитальное взаимодействие достаточно мало, соответствующая внутриатомная константа $\Delta/3$ составляет примерно 19.5 мэВ.

Рассчитанные плотности электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоны для деформированных и исходных Si и Ge нанокри-

сталлов представлены на рисунке 11 для кремния и рисунке 12 для германия, соответственно.

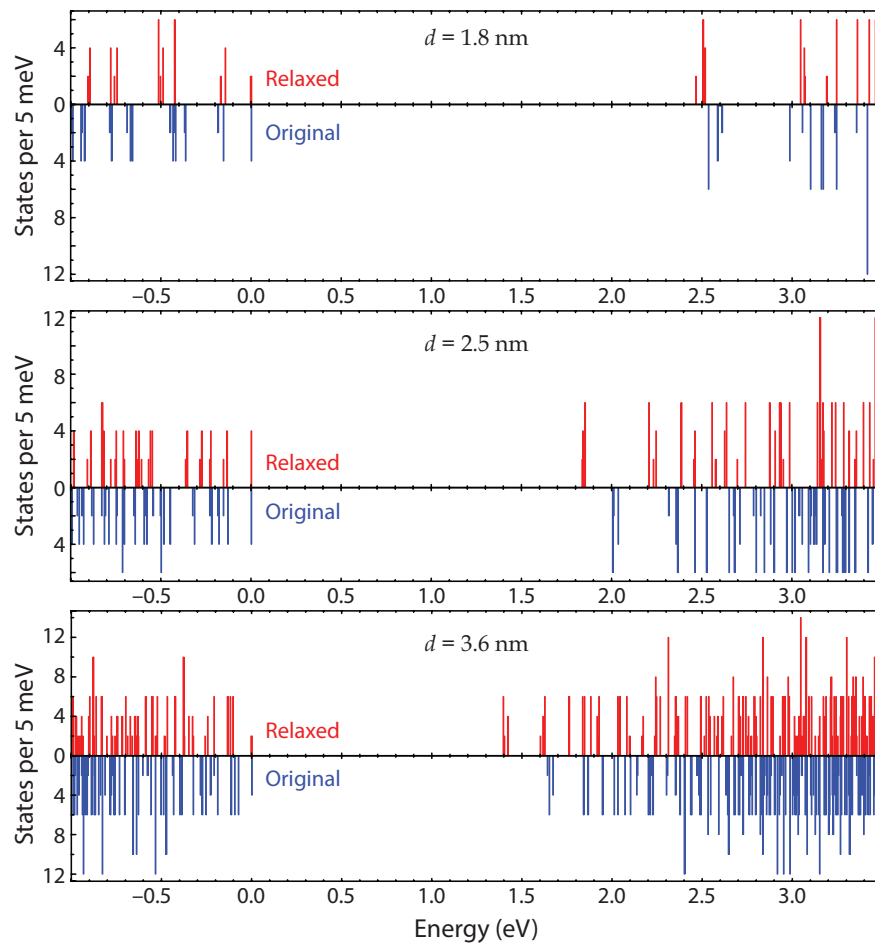


Рисунок 11 – Плотность состояний в Ge нанокристаллов 1,8, 2,5, 3,6 нм диаметра, вычисленных методом сильной связи. Верхние штрихи (красные онлайн) для деформированных нанокристаллов, внизу (синие онлайн) для первоначальной структуры. Энергия верхнего состояния валентной зоны принимается равной нулю

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.

Для выяснения изменения в структуре электронных состояний, индуцированных пространством квантованием и смещение атомов в расслабленном нанокристаллов, мы представляем эскиз распределения плотности состояний в k -пространстве, рассчитанную по методу [52], для исходного и деформированного Si NC диаметром 2,5 нм на рисунке 13 и Ge NC того же

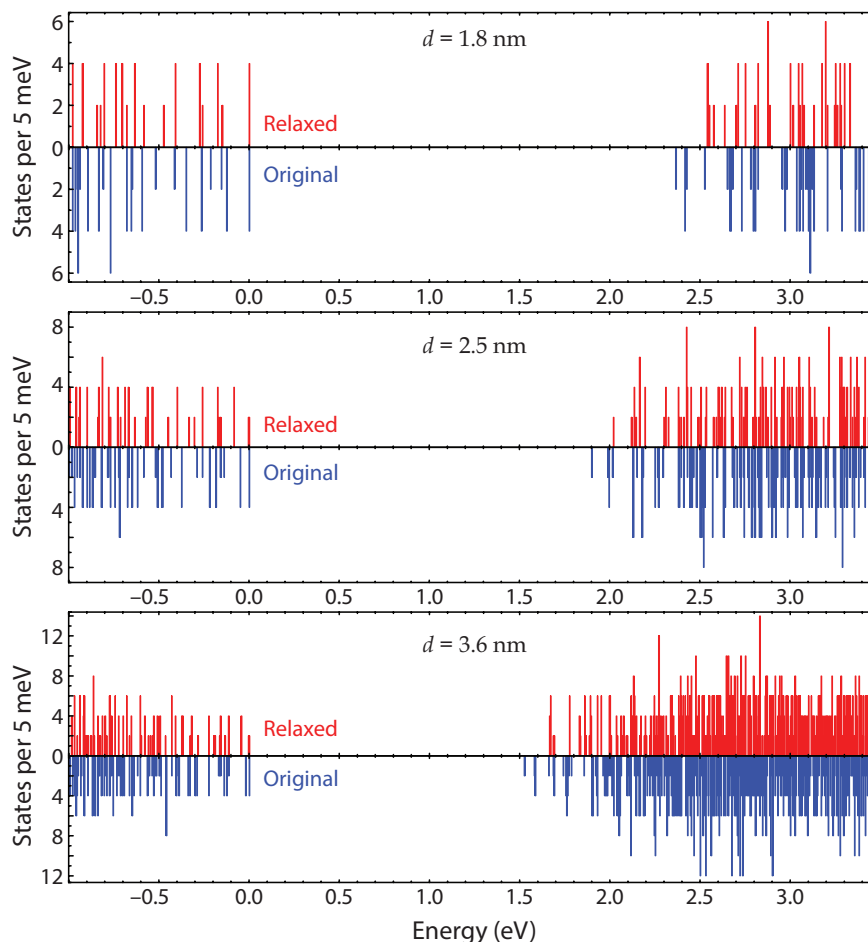
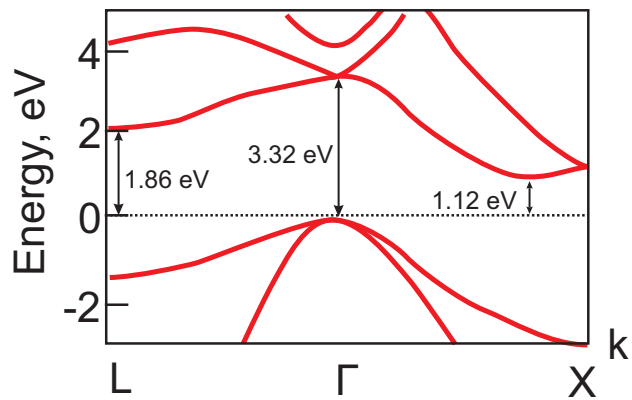


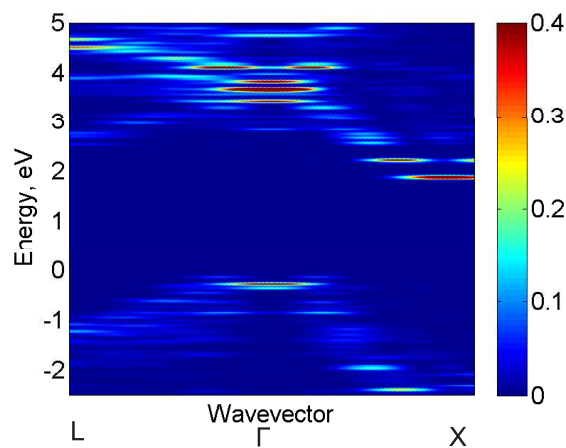
Рисунок 12 – Плотность состояний в Si нанокристаллов 1,8, 2,5, 3,6 нм диаметра, вычисленных методом сильной связи. Верхние штрихи (красные онлайн) для деформированных нанокристаллов, внизу (синие онлайн) для первоначальной структуры. Энергия верхнего состояния валентной зоны принимается равной нулю

размера на рисунке 14. Структура энергетической зоны объемного кремния и германия представлены на рисунках 13а и 14а.

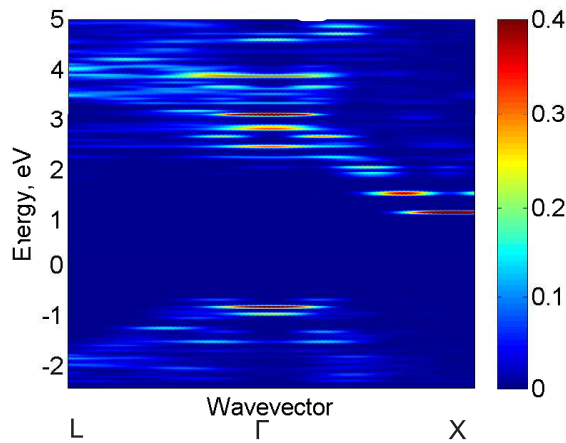
В представленных рисунках нулевая энергия соответствует верхней валентной зоны в объемном Ge и Si. В релаксированных нанокристаллах кремния верх валентной зоны и минимум зоны проводимости резко смещается вниз, но энергетическая щель изменяется не сильно по сравнению с исходными нанокристаллами. Структура плотности состояний в k -пространстве отражает зонную структуру соответствующих объемных полупроводников. Представленные цифры демонстрирует влияние орбитально-долин для смешивания электронных состояний в нанокристаллов из-за пространства квантования. Эффект смешивания является наиболее значимым для германие-



(a)

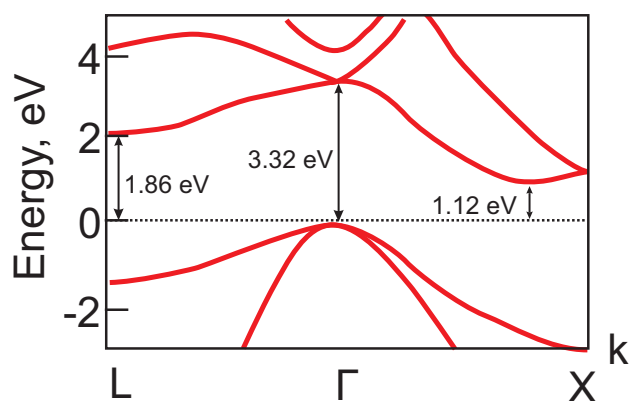


(b)

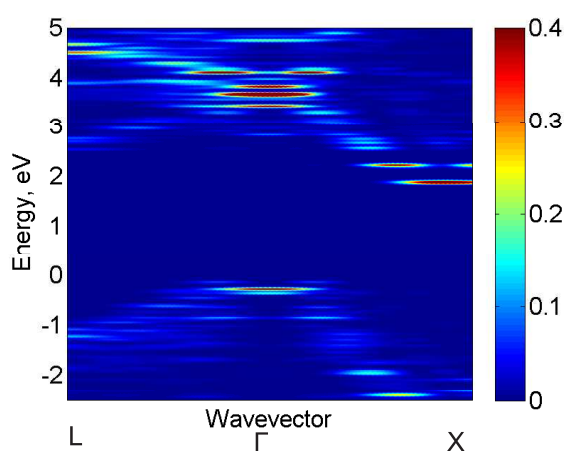


(c)

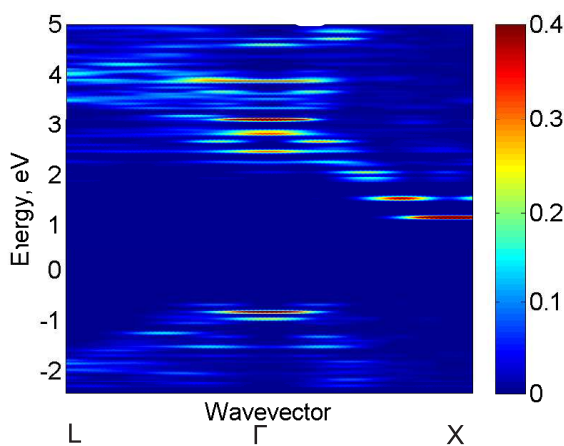
Рисунок 13 – Схема плотности состояний в K -пространстве для исходных (б) и деформированных (с) Si нанокристаллов диаметром 2,5 нм. Более яркий цвет соответствуют более высокой плотности в соответствии со шкалой, показанной справа от изображения. Красный цвет означает состояние с 0,4 от самой высокой плотности, синий цвет соответствует нулевой плотности. Зонная структура объемного кремния показана на панели (а). Нулевой энергии на подрисунках (б), (с), соответствует верхняя часть валентной зоны объемного кремния



(a)



(b)



(c)

Рисунок 14 – Схема плотности состояний в K -пространстве для исходных (б) и деформированных (с) Ge нанокристаллов диаметром 2,5 нм. Более яркий цвет соответствуют более высокой плотности в соответствии со шкалой, показанной справа от изображения. Красный цвет означает состояние с 0,4 от самой высокой плотности, синий цвет соответствует нулевой плотности. Зонная структура объемного кремния показана на панели (а). Нулевой энергии на подрисунках (б), (с), соответствует верхняя часть валентной зоны объемного кремния

вых нанокристаллов, так как энергетические положения минимумов долин L , Γ и X замкнуты друг с другом в германии.

3.4 Влияние деформации на бесфононные оптические переходы в Si NC

Эффективные прямые оптические переходы происходит при энергиях более 2 эВ для кремниевых нанокристаллов 2.5 нм в диаметре. Скорость спонтанной излучательной рекомбинации электрона в состоянии E с H дается уравнением :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{4\epsilon_0 \langle h|r|e \rangle F^2 n_{out} (\hbar\omega)^3}{3\hbar c^3}, \quad (28)$$

где $\hbar\omega$ - энергия фотона, $F = 3n_{out}^2/n_{in}^2 + 2n_{out}^2$ - локальный фактор поля, n_{in} и n_{out} - показателями преломления сред внутри и снаружи NC, соответственно [43]. Как было сказано в предыдущем разделе, деформация решетки влияет на электронные состояния, а, следовательно, производит некоторое изменение скоростей излучательной рекомбинации. Рассчитанная скорость излучательной рекомбинации горячих электронов с дыркой, расположенной в основном состоянии, представлена на рисунке 15 для деформированных и не деформированных нанокристаллов Si диаметром 2.5 нм в зависимости от энергии фотонов.

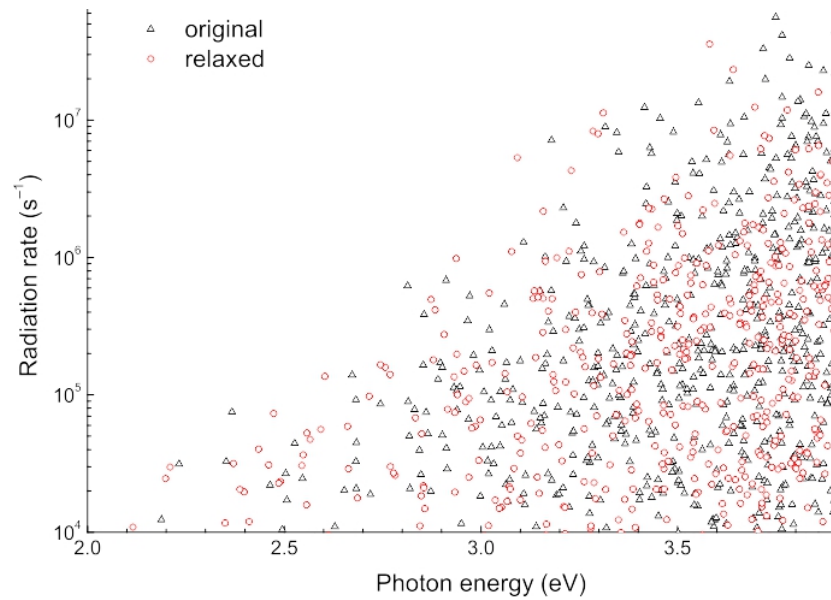


Рисунок 15 – Скорость излучательной рекомбинации горячего электрона с дыркой в основном состоянии в кремниевом нанокристалле 2.5 нм диаметра в зависимости от энергии излучаемого фотона

Существует быстрый обмен энергией между дыркой и электроном, находящемся в том же NC. Мы произвели расчеты излучательных скоростей рекомбинации электронно-дырочной пары как функции энергии излучаемого фотона, принимая во внимание, что энергия может распределяться произвольным образом между горячим электроном и горячей дыркой. Результат расчета представлен на рисунке 15 только для переходов, когда скорость рекомбинации прямого перехода составляет более 10^4 1/с. Когда энергия электронно-дырочной пары < 2 эВ, вероятность прямого излучательного перехода не конкурируют с излучательным переходом при содействии фононов. Излучательная рекомбинация электронов и дырок, расположенных в основных состояниях сопровождается фононными процессами для нанокристаллов Si диаметром > 2 нм [53].

Результаты расчета сечения поглощения для прямых оптических переходов в зависимости от энергии фотонов для трех размеров нанокристаллов с деформацией и без нее представлена на рисунке 16. Можно видеть, что основным эффектом деформации является смещение краев энергетического спектра для прямых оптических переходов.

Таким образом, мы изучали влияние деформации решетки в Si и Ge нанокристаллов с помощью метода молекулярной динамики и влияние этой деформации на их оптических и электронные свойства. В результате 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 орбитально-долиного смешивания из-за деформации решетки в Si и Ge NC.

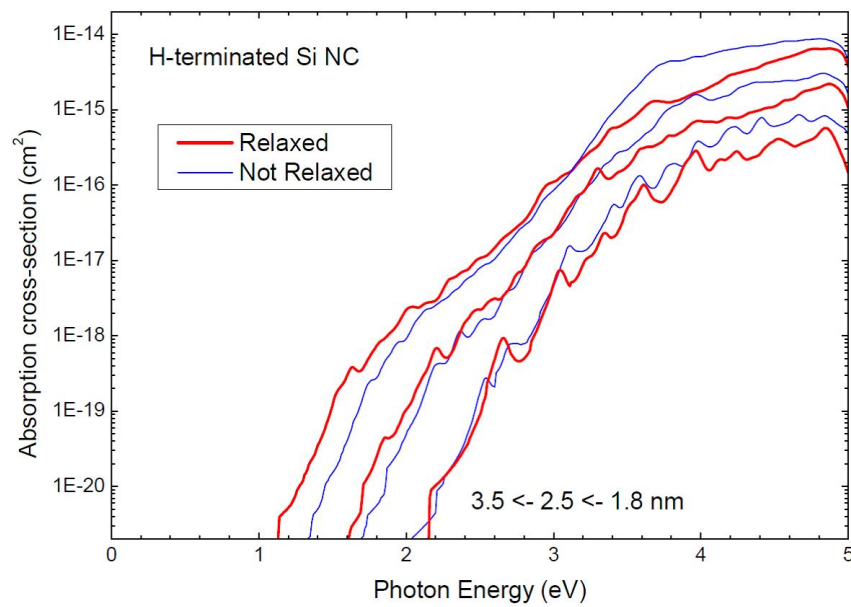


Рисунок 16 – Сечение поглощения для деформированных (красный онлайн) и исходных (синий онлайн) Si нанокристаллы 1,8, 2,5, 3,6 нм диаметра при различных энергиях фотонов

4 СИЛИЦЕН. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН

4.1 Сравнение с графеном. Краткий обзор основных экспериментальных работ

Силицен - квазидвухмерный материал из атомов кремния с гексагональной кристаллической решеткой, состоящий из двух плоских подрешеток, перпендикулярно смещенных друг относительно друга (рисунок 17). В отличие от графена, в силицене sp^2 гибридизация является нестабильной [29], что приводит к вытеснению части атомов кремния из плоскости. При этом гибридизация атомных орбиталей становится смешанной: sp^2 - sp^3 . Также важным отличием от графена является наличие существенного спин-орбитального взаимодействия.

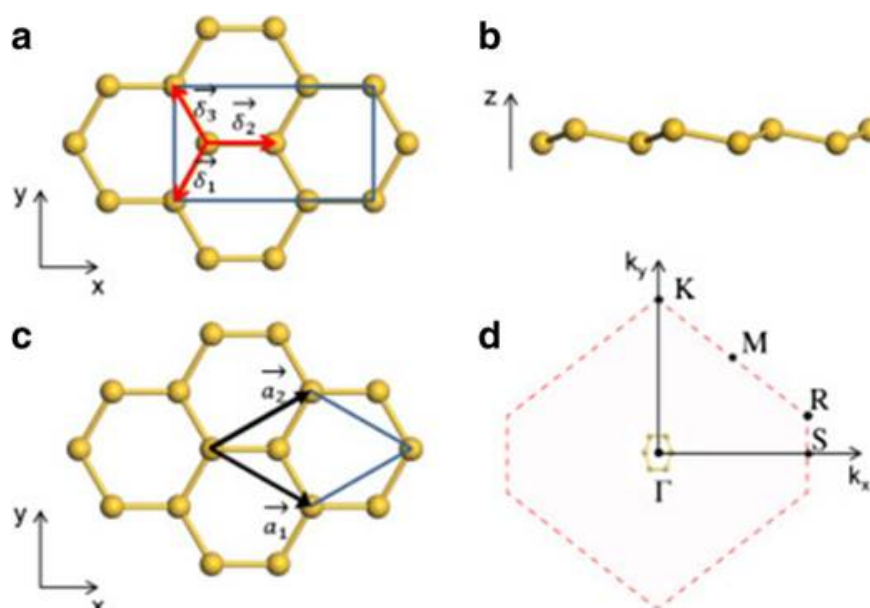


Рисунок 17 – Схема структуры силицена [3].

Впервые силицен был экспериментально получен в 2010 году в виде эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках серебра с пространственными ориентациями (110) и (111) [30, 31].

В данном разделе диссертации с помощью симметричного анализа построен эффективный гамильтониан силицена. На основе метода сильной

связи в базисе $sp^3d^5s^*$ определены численные коэффициенты слагаемых полученного гамильтониана. Проведено рассмотрение особенности орбитального движения в силицине в магнитном поле, перпендикулярном поверхности.

4.2 Метод сильной связи для силицена

Для описания зонной структуры полупроводников на основе элементов IV группы в рамках метода сильной связи с учетом только ближайших соседей минимально необходим учёт s (момент импульса $L = 0$) и трех p ($L = 1$) орбиталей. Эта модель успешно описывает дисперсию дырочных состояний, сформированных в основном из p орбиталей. Параметрами метода является собственная энергия орбиталей и энергия взаимодействия с соседними атомами. Однако, набор sp^3 не достаточен для описания электронной ветви дисперсии кремния [24]. Эта проблема решается увеличением набора базисных функций [25] или выходом за пределы приближения взаимодействия только с ближайшими соседями [54]. Использование базиса из двух s орбиталей (s, s^*), трёх p орбиталей (p_x, p_y, p_z), и пяти d орбиталей ($d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) позволяет описать зонную структуру объемного кремния с точностью до мэВ при учете взаимодействия только с ближайшими соседями [25]. В настоящей работе мы использовали этот базис для моделирования электронных состояний силицена.

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 силицину со сдвигом подрешеток (buckling) $\Delta_Z = \Delta_{Si} = a/4\sqrt{3} \approx 2.21 \text{ \AA}$, где a – постоянная кристаллической решетки кремния. На рисунке 18 показа-

ны векторы трех ближайших соседей для атома кремния \vec{r}_1 , \vec{r}_2 , \vec{r}_3 , которые соответствуют трем ближайшим соседям в структуре силицена. Системы координат, используемые в нашей работе в реальном и обратном пространствах приведены на рисунке 19.

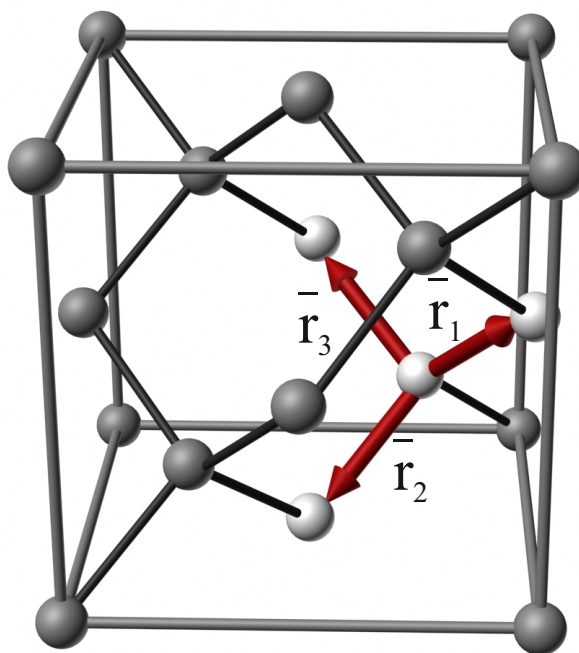


Рисунок 18 – Элементарная ячейка объемного кремния. Светло-серым цветом отмечены атомы, соответствующие структуре силицена. Стрелками показаны координатные векторы трех ближайших соседей центрального атома в силицене

Для расчета были использованы параметры метода сильной связи для объёмного кремния из работы [25]. Расстояние между атомами силицена отлично от расстояния между атомами кремния в плоскости перпендикулярной направлению [111] (рисунок 18) и зависит от величины смещения подрешеток. Влияние этого различия на параметры учитывается как деформация, величины параметров должны быть скорректированы в соответствии с выражением [25]:

$$ijk(d) = ijk(d_0) \cdot \left(\frac{d}{d_0}\right)^{n_{ijk}}, \quad (29)$$

где ijk - параметр метода сильной связи для связи k между i -ой и j -ой атомными волновыми функциями, $n_{ijk}(d_0)$ - параметр, характеризующий

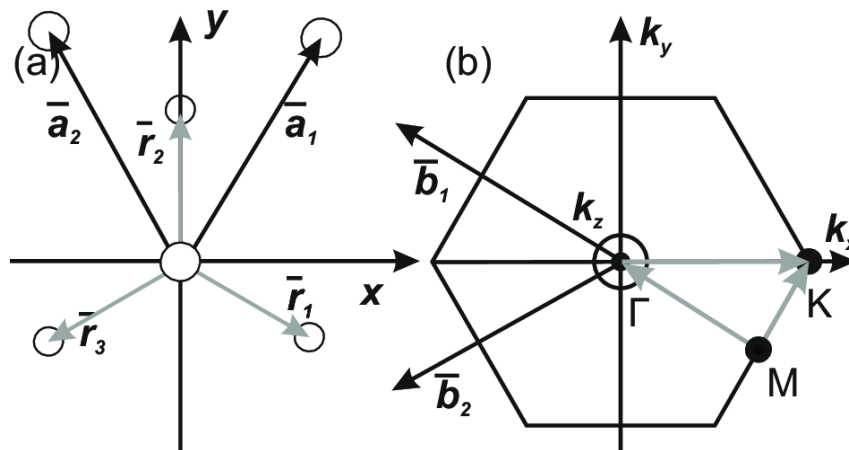


Рисунок 19 – Схема зоны Бриллюэна и атомной структуры силицена. $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3$ – векторы ближайших соседей, \bar{a}_1 и \bar{a}_2 – векторы элементарной ячейки в реальном пространстве, \bar{a}_1^* и \bar{a}_2^* – векторы обратные к \bar{b}_1 и \bar{b}_2 . Ось z направлена перпендикулярно плоскости структуры

расположение функций i и j у ядра атома, d – дистанция между соседними атомами в силиcene, d_0 – расстояние между соседними атомами в объемном кремнии. Величина d зависит от смещения подрешеток.

Используя параметры из [25], мы рассчитали зонную структуру силицена в направлениях $K - \Gamma - M - K$. Полученная дисперсия существенно отличалась от результатов расчетов из первых принципов [55]. Это связано с тем, что силицен имеет квазидвухмерную 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 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, предложенному в работе [56] и развитому для кремния в [57].

Сравнив электронную структуру силицена, полученную нашим методом с результатами расчетов из первых принципов [55], 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 плоско-

стей силицена, Δ_Z . Результаты приведены на рисунке 20 при отсутствии смещения подрешеток друг относительно друга и при смещении на Δ_{Si} . В расчетах использовались параметры, приведенные в таблице 6.

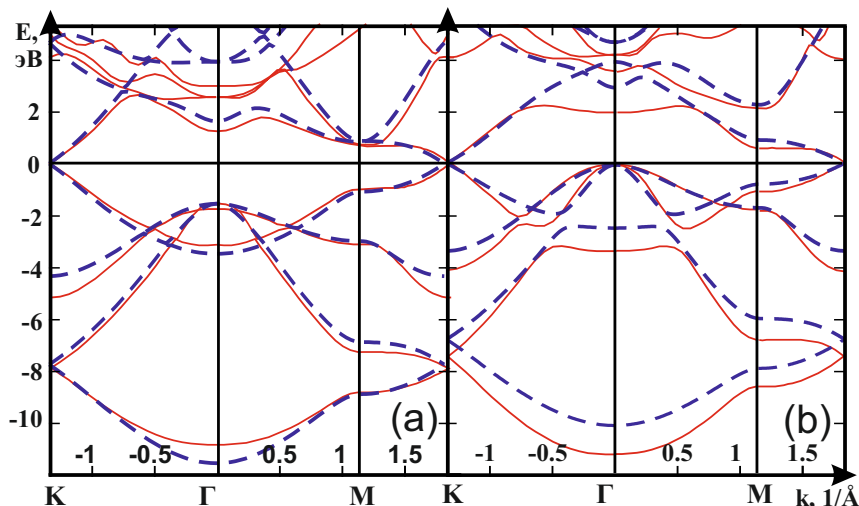


Рисунок 20 – Зонная структура силицена, рассчитанная (a) без смещения подрешеток и (b) при смещении подрешеток на $\Delta_Z = \Delta_{Si} \approx 1.1 \text{ \AA}$.

Пунктирной линией показана энергетическая дисперсия, рассчитанная методом сильной связи в направлениях $K - \Gamma - M - K$, сплошной линией – результаты расчета из первых принципов [55]

Таблица 6 – Параметры метода сильной связи. E_i - собственная энергия орбитали i , ijk - энергия k -связи между орбиталями i и j

Параметр	E_s	E_{p_x}	E_{p_y}	E_{p_z}	E_d
эВ	-2.15	4.86	4.86	1.96	15.16
Параметр	E_{s^*}	$ss\sigma$	$s^*s^*\sigma$	$s^*s\sigma$	$sp\sigma$
эВ	21.03	-1.94	-3.30	-1.69	2.78
Параметр	$s^*p\sigma$	$sd\sigma$	$s^*d\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$
эВ	2.84	-2.80	-0.70	4.10	-1.59
Параметр	$pd\sigma$	$pd\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$	$dd\delta$
эВ	-2.10	2.00	-1.23	2.51	-2.47

Спин-орбитальное взаимодействие в рамках метода сильной связи традиционно учитывается только для p орбиталей на внутриатомных матричных элементах гамильтониана [51]. Добавка к нему выглядит следующим образом:

$$H_{SO} = \frac{\Delta}{3} \begin{pmatrix} & p_x \uparrow & p_y \uparrow & p_z \uparrow & p_x \downarrow & p_y \downarrow & p_z \downarrow \\ p_x \uparrow & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ p_y \uparrow & i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ p_z \uparrow & 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ p_x \downarrow & 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ p_y \downarrow & 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ p_z \downarrow & 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь матрица приведена в базисе состояний $|x \uparrow\rangle$, $|y \uparrow\rangle$, $|z \uparrow\rangle$, $|x \downarrow\rangle$, $|y \downarrow\rangle$, $|z \downarrow\rangle$, где символы $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$ обозначают проекцию спина $\pm 1/2$ на ось z . Для кремния спин-орбитальное взаимодействие достаточно мало, соответствующая внутриатомная константа $\Delta/3$ составляет примерно 19.5 мэВ. В силицине за счет этого взаимодействия вблизи дираковской точки появляется небольшая, порядка нескольких миллиэлектронвольт, запрещенная зона E_g . Энергетическая дисперсия около K точки показана на рисунке 21 с учетом спин-орбитального взаимодействия и без него, для различных значений Δ_Z . В таблице 7 приведены значения ширины энергетической щели в дираковской точке и величина фермиевской скорости, полученные в [58, 59] и в нашей работе для $\Delta_Z/\Delta_{Si} = 0.59$. Такое смещение подрешеток согласно [59] соответствует минимуму энергии силицина.

Таблица 7 – Сравнение параметров из работ [58, 59] с полученными в данной работе. a_s – постоянная кристаллической решетки силицина, E_g – энергетическая щель в дираковской точке, V_F – фермиевская скорость, Θ – угол между $Si - Si$ связью и осью z ; согласно [59] $\Theta = 101.7$ соответствует минимуму энергии силицина, относительное смещение подрешеток при этом $\Delta_Z/\Delta_{Si} = 0.59$

Коэффициент	a_s	Θ	Δ_Z/Δ_{Si}	$E_g(meV)$	$V_F(m/s)$
ТВ, $sp^3d^5s^*$	3.86	101.7	0.59	1.7	$5.23 \cdot 10^5$
ab in.[59]	3.86	101.7	0.59	1.55	$5.42 \cdot 10^5$
ТВ [58]	3.86	101.7	0.59	7.9	$5.52 \cdot 10^5$

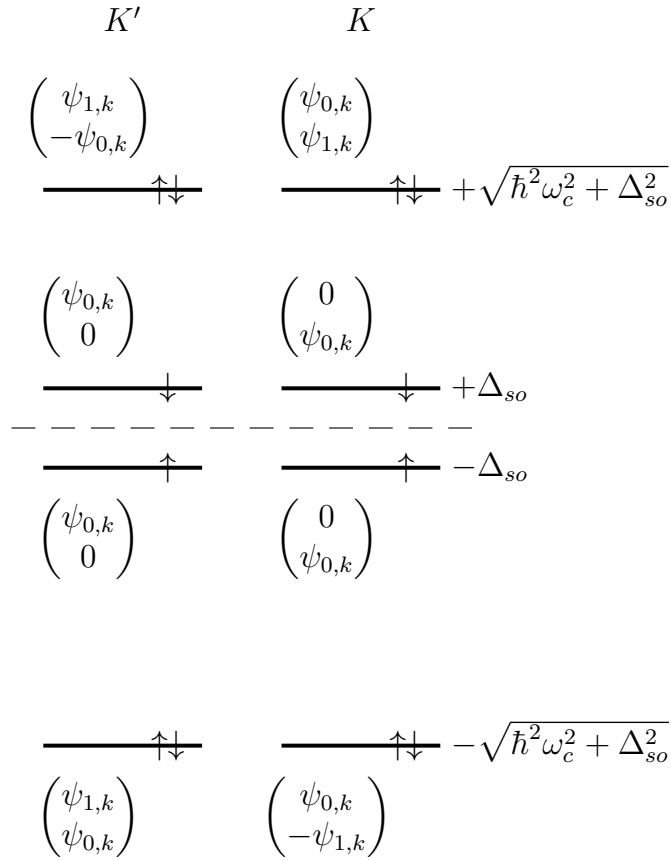


Рисунок 21 – Схема уровней в сильном магнитном поле с учётом квантования Ландау. Базисные функции определены в приложении 2. Волновые функции написаны без учёта спин-орбитального расщепления, при учёте Δ_{so} вид волновых функций более сложный, см. приложение 2

4.3 Эффективный гамильтониан

Кристаллическую структуру силицена можно получить из двухмерного кристалла графена с точечной симметрией D_{6h} . Для этого необходимо сместить относительно друг друга две подрешетки, что приводит к понижению симметрии до C_{3v} .

Зона Бриллюэна силицена – шестиугольник. Аналогично графену, состояния вблизи уровня Ферми находятся в двух долинах, в окрестностях точек K и K' (рисунке 19). В окрестности каждой из долин электронные со-

стояния симметричны относительно группы C_3 (здесь и далее используются обозначения из [60]).

Считая смещение подрешеток в силицине возмущением идеальной двухмерной гексагональной структуры из атомов кремния с точечной симметрией в одной долине D_{3h} , мы будем искать гамильтониан, инвариантный относительно этой группы. 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 силицена, 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:

$$H(k) = \hbar v(\hat{\sigma}_x k_x \tau_z + \hat{\sigma}_y k_y \mathbf{1}_\tau) + \hbar v_\Delta \frac{\Delta_Z}{\Delta_Z^{Si}} \hat{\sigma}_z (k_x \hat{s}_y - k_y \hat{s}_x) \mathbf{1}_\tau + \Delta_{SO} \hat{s}_z \hat{\sigma}_z \tau_z \quad (30)$$

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, $\Delta_Z^{Si} = a/(2\sqrt{6}) \approx 0.78$ – 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.

При нулевом смещении подрешеток эффективный гамильтониан в окрестности точки K совпадает с аналогичным гамильтонианом для графена [61]. В противном случае, возникает второе слагаемое в (30), линейно зависящее от величины смещения подрешеток. Это слагаемое быстро ста-

новится малым при отклонении от дираковской точки, вследствие поляризации псевдоспина в плоскость xy , которое определяется первым членом выражения (30). Коэффициенты при остальных слагаемых зависят от четных степеней Δ_Z и также существенно меняются при смещении подрешеток [62].

В окрестностях дираковской точки без учета спин-орбитального взаимодействия две дисперсионные кривые (\pm) сходятся в дираковских точках (точках K и K' зоны Бриллюэна, рисунок 19). Вследствие спин-орбитального взаимодействия в этих точках образуется энергетическая щель (рисунок 22), разделяющая два двукратновырожденных состояния, для описания которых вводится оператор псевдоспина. Эти состояния преобразуются по неприводимому представлению Γ_5 группы D_{3h} как $|\rho_{\mp}\rangle = \pm(1/\sqrt{2})|\tilde{x} \mp i\tilde{y}\rangle$, где $|\tilde{x}\rangle$, $|\tilde{y}\rangle$ преобразуются так же, как координатные функции, но не меняют знака при инверсии координат. Блоховские функции соответствуют состояниям в подрешетках A , B для долины K и подрешеткам B , A в долине K' [61]. Выражение (30) предполагает выбор базисных функций псевдоспина AK , BK в долине K и AK' , BK' в долине K' . Гамильтониан (30) описывает электронные состояния в линейной области до энергии 0.5 эВ.

Выражение (30) было получено методом инвариантов (детали в приложении 1) с учетом того, что в выбранном базисе σ_x, σ_y преобразуются как x, y (по представлению Γ_6 , так же как k_x, k_y), а σ_z по представлению Γ_2 . Матрицы Паули в спиновом базисе (\uparrow, \downarrow) преобразуются следующим образом: s_z – по представлению Γ_2 , а s_x, s_y – по представлению Γ_5 подобно $|\tilde{x}\rangle$, $|\tilde{y}\rangle$. Смещение подрешеток характеризуется параметром Δ_Z , который определяет сдвиг подрешеток A и B и меняется только при пространственной инверсии, что соответствует представлению Γ_3 группы D_{3h} .

С помощью метода сильной связи в базисе $sp^3d^5s^*$ с учетом одного ближайшего соседа, развитого [62], были определены коэффициенты эффективного гамильтониана для случая смещения подрешеток $\Delta_Z = 0.44 \text{ \AA}$ ($\Delta_Z/\Delta_{Si} = 0.51$), что соответствует теоретическому значению смещения, полученному из первых принципов для свободной пленки силицена (таблица 8). Для этого было проведено сравнение энергетической дисперсии,

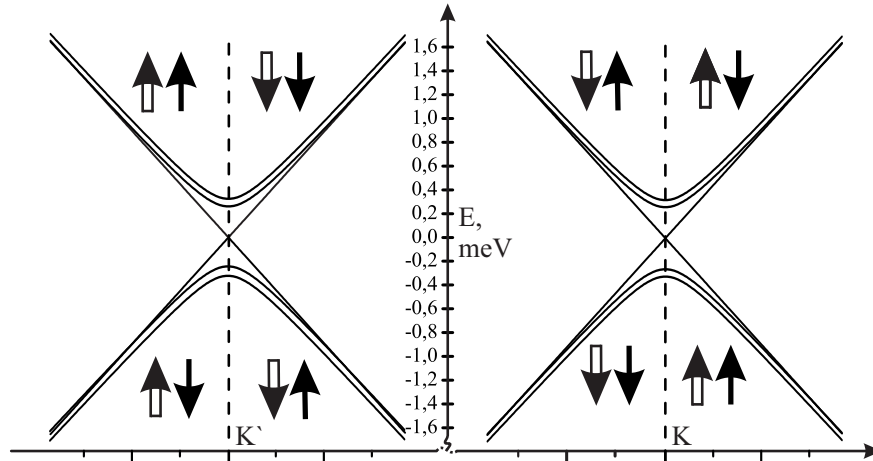


Рисунок 22 – Энергетическая дисперсия силицена в окрестностях дираковских точек. Тонкие прямые соответствуют электронным состояниям без учета спин-орбитального взаимодействия при нулевом сдвиге подрешеток. Кривые линии демонстрирует дисперсию в долинах K и K' при учете спина и относительном смещении $\Delta_z/\Delta_{s_i} = 0.59$. Направление спина ($\downarrow\uparrow$) и псевдospина ($\uparrow\downarrow$) показаны для дваждывырожденных состояний, которые расщепляются в присутствии внешнего электрического поля, направленного по оси z

получаемой из этого гамильтониана и методом сильной связи, исследованы средние проекции спина псевдospина на оси координат в зависимости от угла между компонентами волнового вектора k и от модуля k [62]. Найденные значения качественно согласуются с величинами коэффициентов эффективного гамильтониана двухслойного графена из работы [63]. Таким же образом были найдены значения коэффициентов слагаемых эффективного гамильтониана, возникающих при приложении электрического и магнитного полей (таблица 8). Подложка существенно влияет на смещение подрешеток в силиcene. При увеличении смещения подрешеток фермиевская скорость v и величина запрещенной зоны в дираковской точке возрастают.

Таблица 8 – Численные коэффициенты слагаемых гамильтониана (1). Относительное смещение подрешеток при этом $\Delta_z/\Delta_{s_i} = 0.51$

Коэффициент	v	v_Δ	Δ_{so}
ТВ, $sp^3d^5s^*$	$5.75 * 10^5 m/s$	$0.14 * 10^5 m/s$	$0.73 meV$

Отметим, что в работе [64] в эффективном гамильтониане приведено

слагаемое (третье слагаемое в выражении (1) цитируемой работы), не являющееся инвариантом по отношению к преобразованиям симметрии силицена и возникающее только при приложении электрического поля или учете взаимодействия с подложкой.

4.4 Электрическое поле и магнитное поля, направленные перпендикулярно плоскости силицена

Если силицен поместить во внешнее электрическое поле, направленное перпендикулярно плоскости силицена, то эффективный гамильтониан приобретает дополнительные слагаемые:

$$\begin{aligned}
 H_E = & e\lambda_E E_z \Delta_Z s_z \tau_z + e\lambda'_E E_z \Delta_Z \sigma_z \mathbf{1}_\tau \\
 & + e\lambda_R E_z (k_x s_y - k_y s_x) \mathbf{1}_\tau + \\
 & + e\lambda'_R E_z (\sigma_x s_y \tau_z - \sigma_y s_x \mathbf{1}_\tau),
 \end{aligned} \tag{31}$$

где e – заряд электрона, μ_B – магнетон бора. В гамильтониане введены численные коэффициенты (λ_E , λ'_E , λ_R , λ'_R), значения которых приведены в таблице 9 для случая $\Delta_Z/\Delta_Z^{Si} = 0.51$.

Таблица 9 – Численные коэффициенты слагаемых гамильтониана, зависящих от электрического и магнитного полей. Относительное смещение подрешеток при этом $\Delta_Z/\Delta_{Si} = 0.51$

Коэффициент	λ_E	λ'_E	λ_R
tight binding, $sp^3d^5s^*$	$< 10^{-5}$	0.4	$< 10^{-4} \text{ \AA}^2$
Коэффициент	λ'_R	g^σ	g^s
tight binding, $sp^3d^5s^*$	$4.5 * 10^{-4} \text{ \AA}$	10^{-4}	1

Воздействие электрического поля определяется в основном вторым и четвертым слагаемыми в выражении (31) и заключается в поляризации

псевдоспина по оси z и в повороте спина в плоскость xy . Изменение направления спина происходит через взаимодействие с компонентами псевдоспина (четвертое слагаемое в (31), электрическое поле при этом одновременно поляризует псевдоспин по оси z (второе слагаемое в 31), уменьшая величину его компонент в плоскости xy и тем самым замедляя поворот спина при отдалении от точки K . В итоге при отклонении от дираковской точки, где спин определяется спин-орбитальным расщеплением и направлен строго по оси z , поляризация спина незначительно уменьшается и составляет порядка 99, что соответствует расчетам из первых принципов [5].

Если силицен поместить во внешнее магнитное поле, перпендикулярное поверхности пленки, то в дополнение к чисто орбитальному действию магнитного поля, которое рассмотрено ниже, эффективный гамильтониан приобретает дополнительные слагаемые:

$$H_B = g^\sigma \mu_B B_z \sigma_z \tau_z + g^s \mu_B B_z s_z \mathbf{1}_\tau, \quad (32)$$

где коэффициенты гамильтониана g^σ , g^s приведены в таблице 9 для случая $\Delta_Z/\Delta_Z^{Si} = 0.51$. В выражении (32) в дираковской точке основную роль играет слагаемое пропорциональное компоненте псевдоспина вдоль оси z , σ_z . Однако, влияние на спектр состояний этого слагаемого быстро становится малым при отклонении от дираковской точки из-за поляризации псевдоспина в плоскости xy , так же как второго слагаемого в (30).

4.5 Орбитальное движение в магнитном поле, перпендикулярном поверхности силицена

При рассмотрении орбитального движения в магнитном поле, перпендикулярном поверхности, мы будем использовать гамильтониан (30), в котором волновые векторы k_x и k_y заменены на дифференциальные операторы, действующие в плоскости xy . Зеемановскими слагаемыми (32) в меру малости магнетона Бора $\mu_B \simeq 5.788 \cdot 10^{-5}$ эВ/Тл в этом параграфе мы

пренебрегаем.

Для учёта магнитного поля надо сделать замену волнового вектора с учётом вектор-потенциала (заряд электрона e определяем как положительное число)

$$\mathbf{k} \longrightarrow \mathbf{k} + \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}. \quad (33)$$

Решение без v_{Δ} можно получить в явном виде в базисе волновых функций частицы с зарядом e в постоянном магнитном поле, см. приложение 2. Нетрудно показать, что для спина вверх (вниз) будет одно решение с энергией $-\Delta_{so}$ ($+\Delta_{so}$). Остальные решения будут двукратно вырождены по спину с энергией (здесь $N > 0$)

$$E = \pm \sqrt{\hbar^2 \omega_c^2 N + \Delta_{so}^2}, \quad (34)$$

где характерная энергия¹⁾

$$\hbar \omega_c = \frac{\hbar v \sqrt{2}}{\ell_B} = v \sqrt{\frac{2\hbar e}{c} B}. \quad (35)$$

Поправки к гамильтониану, пропорциональные v_{Δ} малы. Подробности анализа приведены в приложении В.

Решения для второй долине K' аналогичны решениям для долины K . Схема уровней в квантующем магнитном поле и вид волновых функций приведены на рисунке 3.

Таким образом, в данном разделе представлены следующие результаты:

1 Развита метод сильной связи для расчета электронной структуры силицена на основе использования s, p, d атомных орбиталей.

2 Построен эффективный гамильтониан электронных состояний вблизи дираковской точки, на основе метода сильной связи определены его параметры.

3 Проанализировано влияние внешних электрического и магнитного

¹⁾ Для масштаба, если поле измеряется в Теслах и скорость $v \simeq 5.23 \cdot 10^7$ см/с, это $\hbar \omega_c \simeq 19 \text{ мэВ} \sqrt{B[\text{Тл}]}$

полей, направленных перпендикулярно плоскости силицена.

Заключение

Основные результаты работы:

1 Построена теоретическая модель многофононной и излучательной рекомбинации экситона, автолокализованного на Si-O связи на поверхности нанокристалла кремния в матрице SiO_2 . Проведены численные оценки отношения скоростей излучательной и многофононной рекомбинаций.

2 Предложен механизм релаксации энергии горячих носителей заряда в нанокристаллах кремния в матрице SiO_2 , 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 Изучено возникновение деформации решетки в Si и Ge нанокристаллов. Деформация решетки влияет на электронные состояния и приводит к небольшому изменению скоростей излучательной рекомбинации. 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. С его помощью проведено численное моделирование электронной структуры. На основе симметричного анализа построен эффективный гамильтониан электронных состояний вблизи дираковской точки, на основе метода сильной связи определены его параметры. Найдены энергетические уровни силицена при влиянии внешних электрического и магнитного полей, направленных перпендикулярно плоскости силицена.

Благодарности

Я выражаю искреннюю благодарность моему научному руководителю д. ф.-м. н. профессору И. Н. Яссиевич за многолетнюю помощь. Я также очень благодарен к. ф.-м. н. М. О. Нестоклону за интересное и плодотворное научное сотрудничество и руководителю сектора теории оптических и электрических явлений в полупроводниках профессору д. ф.-м. н. Н. С. Аверкиев за поддержку и помощь в подготовке диссертации.

Список публикаций автора:

В изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК:

1 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.

2 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.

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

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

5 А. В. Герт, И. Н. Яссиевич , Излучательная и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона на поверхности кремниевого нанокристалла, Письма в ЖЭТФ 97, 93, 2013.

6 А.В. Герт, М.О. Нестоклон, И.Н. Яссиевич, Зонная структура силицена в приближении сильной связи, ЖЭТФ 148, 133, 2015.

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

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

9 А.В. Герт, М.О. Нестоклон, И.Н. Яссиевич, Зонная структура силицена в приближении сильной связи, Труды Международного симпозиума Нанофизика и аноэлектроника, Том 2, стр. 457, Нижний Новгород, 2015.

10 А.В. Герт, И.Н. Яссиевич, Углеродные Наноточки, Труды Международного симпозиума Нанофизика и аноэлектроника, Том 2, стр. 533, Нижний Новгород, 2016.

в других изданиях:

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

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

13 А.В. Герт, И.Н. Яссиевич, Безызлучательная рекомбинация в нанокристаллах кремния, Тезисы докладов "15 Всероссийской молодежной

конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, стр. 7, 2013 г.

Список литературы

- 1 Hybertsen M. S. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Mar. — Vol. 72. — Pp. 1514–1517. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1514>.
- 2 Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. — 1990. — Vol. 57, no. 10.
- 3 A review on silicene – new candidate for electronics / A. Kara, H. Enriquez, A. Seitsonen et al. // Surface Science Reports. — 2012. — D. — Vol. 67. — P. 1. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000483>.
- 4 Ezawa M. Quasi-topological insulator and trigonal warping in gated bilayer silicene // Journal of the Physical Society of Japan. — 2012. — D. — Vol. 81. — P. 104713. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.104713>.
- 5 Gated silicene as a tunable source of nearly 100 spin-polarized electrons / W.-F. Tsai, C.-Y. Huang, T.-R. Chang et al. // Nature Communications. — 2013. — Jan. — Vol. 4. — P. 1500. <http://www.nature.com/ncomms/journal/v4/n2/full/ncomms2525.html>.
- 6 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>.
- 7 Friedlein R., Yamada-Takamura Y. Electronic properties of epitaxial silicene on diboride thin films // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2015. — Vol. 27, no. 20. — P. 203201. <http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=20/a=203201>.
- 8 Optical gain in silicon nanocrystals / L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni et al. // Nature. — 2000. — Vol. 408. — P. 440. <http://www.nature.com/nature/journal/v408/n6811/full/408440a0.html>.

- 9 Polman A. // Nat. Mater. — 2002. — Vol. 1. — P. 10.
- 10 W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova et al. // Nature Nanotechnology. — 2010. — Vol. 5. — P. 878.
- 11 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>.
- 12 Lockwood D. Current-induced pseudospin polarization in silicene // Solid State Commun. — 1994. — Vol. 92. — P. 101.
- 13 Lockwood D., Wang A. // Solid State Commun. — 1995. — Vol. 94. — P. 905.
- 14 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>.
- 15 Exciton self-trapped on si–si dimers on the surface of silicon nanocrystal: Experimental evidence / B. A. Andreev, A. N. Yablonskiy, Z. F. Krasilnik et al. // phys. stat. solodi (b). — 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201600525>.
- 16 Allan G., Delerue C., Lannoo M. // Phys. Rev. Lett. — (1996). — Vol. 76. — P. 2961. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.2961>.
- 17 M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu et al. // Nano Lett. — (2007). — Vol. 7. — P. 2506.
- 18 R. D. Schaller, M. Sykora, J. Pietryga et al. // Nano Lett. — (2006). — Vol. 6. — P. 424. <http://dx.doi.org/10.1021/n1052276g>.
- 19 Timmerman D., Izeddin I., others. // Nature photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 105.
- 20 Timmerman D., Valenta J., others. // Nature nanotech. — 2011. — Vol. 6. — P. 710.

- 21 Guerra R., Degoli E., Ossicini S. Size, oxidation, and strain in small Si/sio₂ nanocrystals // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 155332. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.155332>.
- 22 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>.
- 23 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.
- 24 Effective-mass reproducibility of the nearest-neighbor sp^3s^* models: Analytic results / T. B. Boykin, G. Klimeck, R. C. Bowen, R. Lake // Phys. Rev. B. — 1997. — Aug. — Vol. 56. — Pp. 4102–4107. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.4102>.
- 25 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. — Mar. — Vol. 57, no. 11. — Pp. 6493–6507.
- 26 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>.
- 27 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>.
- 28 Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm si nanocrystals / P. Hapala, K. c. v. K ůsova, I. Pelant, P. Jelınek // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 195420. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.195420>.
- 29 Rothlisberger 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>.
- 30 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>.
- 31 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>.
- 32 de Boer W. D. A. M., Zhang H., Poddubny A. N. // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 161409.
- 33 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>.
- 34 W. D. A. M. dde 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>.
- 35 Huang K., Rhys A. // Proc. R. Soc. A. — 1950. — Vol. 204. — P. 406.
- 36 Gert A. V., Yassievich I. N. Radiative and nonradiative recombination of self-trapped exciton on silicon nanocrystal interface // JETP Letters. — 2013. — Vol. 97, no. 2. — P. 87.
- 37 A. N. Poddubny, S. V. Goupalov, V. I. Kozub, I. N. Yassievich // JETP Letters. — (2010). — Vol. 90, no. 10. — P. 683. <http://dx.doi.org/10.1134/S002136400922010X>.
- 38 Torquato S. and Lu B., Rubinstein J. // Phys. Rev. A. — 1990. — Vol. 41. — P. 2059.
- 39 Hrostowski H. J., Kaiser R. H. // Phys. Rev. — 1994. — Vol. 107. — P. 956.

- 40 Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — P. 16820.
- 41 Current-induced pseudospin polarization in silicene / O. B. Gusev, A. N. Poddubny, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich // Semiconductors. — 1957. — Vol. 47. — P. 966.
- 42 Single-particle states in spherical Si/SiO₂ quantum dots / A. S. Moskalenko, J. Berakdar, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich // Phys. Rev. B. — 2007. — Aug. — Vol. 76. — P. 085427. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.085427>.
- 43 Delerue C., Lannoo M. Nanostructures Theory and Modeling. — Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- 44 Freestanding spherical silicon nanocrystals: A model system for studying confined excitons / B. Goller, S. Polisski, H. Wiggers, D. Kovalev // Appl. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 97, no. 4. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/4/10.1063/1.3470103>.
- 45 Halgren T. A. Merck molecular force field. i. basis, form, scope, parameterization, and performance of mmff94 // J.Comp. Chem. — 1996. — Vol. 17, no. 5-6. — Pp. 490–519. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199604\)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P).
- 46 A. Dargis J. Z. Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP. — Vilnius: Science and Encyclopedia Publishers, 1994.
- 47 Hill N. A., Whaley K. B. A theoretical study of light emission from nanoscale silicon // J. Elec. Mat. — Vol. 25, no. 2. — Pp. 269–285. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02666256>.
- 48 Pandey K. C. Realistic tight-binding model for chemisorption: H on si and ge (111) // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 14. — Pp. 1557–1570. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.1557>.
- 49 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>.
- 50 Ren S. Y., Dow J. D., Wolford D. J. Pressure dependence of deep levels in gaas // Phys. Rev. B. — 1982. — Vol. 25. — Pp. 7661–7665. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.25.7661>.
- 51 Chadi D. J. Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 16, no. 2. — P. 790.
- 52 K. Dohnalova, A. Poddubny, A. Prokofiev, et. al. // Light: Science and Applications. — 2013. — Vol. 2. — P. 47.
- 53 Single-particle states in spherical Si–SiO₂ quantum dots / A. S. Moskalenko, J. Berakdar, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76. — P. 085427. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.085427>.
- 54 Accurate six-band nearest-neighbor tight-binding model for the π -bands of bulk graphene and graphene nanoribbons / T. B. Boykin, M. Luisier, G. Klimeck et al. // Journal of Applied Physics. — 2011. — D. — Vol. 109. — P. 104304. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/109/10/10.1063/1.3582136>.
- 55 Yang X., Ni J. Electronic properties of single-walled silicon nanotubes compared to carbon nanotubes // Phys. Rev. B. — 2005. — Nov. — Vol. 72. — P. 195426. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.195426>.
- 56 Jancu J.-M., Voisin P. Tetragonal and trigonal deformations in zinc-blende semiconductors: A tight-binding point of view // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76. — P. 115202. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.115202>.
- 57 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. — Jun. — Vol. 79. — P. 245201. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.245201>.

- 58 Liu C. C., Jiang H., Yao Y. Low-energy effective hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin // Phys. Rev. B. — 2011. — Nov. — Vol. 84. — P. 195430. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195430>.
- 59 Liu C.-C., Feng W., Yao Y. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Aug. — Vol. 107. — P. 076802. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.076802>.
- 60 The Properties of the Thirty-Two Point Groups / G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz. — M.I.T. Press, Cambridge, 1963.
- 61 Winkler R., Zülicke U. Invariant expansion for the trigonal band structure of graphene // Phys. Rev. B. — 2010. — Dec. — Vol. 82. — P. 245313. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.245313>.
- 62 Gert A., Nestoklon M., Yassievich I. Band structure of silicene in the tight binding approximation // Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki. — 2015. — May. — Vol. 148. — P. 133. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.205312>.
- 63 Winkler R., Zülicke U. Electromagnetic coupling of spins and pseudospins in bilayer graphene // Phys. Rev. B. — 2015. — May. — Vol. 91. — P. 205312. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.205312>.
- 64 L. W., G.-B. Z. Current-induced pseudospin polarization in silicene // Chinese Physics B. — 2014. — Vol. 23, no. 9. — P. 098503. <http://stacks.iop.org/1674-1056/23/i=9/a=098503>.

Приложения

Симметричный анализ

Проведем симметричный анализ силицена, рассматривая смещение подрешеток Δ_Z как дополнительный оператор, входящий в Гамильтониан, преобразующийся по представлению Γ_3 группы D_{3h} .

Преобразование координатных функций (\mathbf{x}, \mathbf{y})

В базисе $\left(-\frac{x+iy}{\sqrt{2}}, \frac{x-iy}{\sqrt{2}}\right)$ (обозначим его как $|\pm\rangle$) представление группы D_{3h} , состоящей из поворота против часовой стрелки относительно оси z , C_3 , отражения относительно плоскости xz , σ_v и отражения относительно плоскости xy , σ_h , имеет следующий вид (Γ_6):

$$D_{\Gamma_6, \pm}(C_3) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_6, \pm}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_6, \pm}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Преобразование операторов псевдоспина (σ_x, σ_y)

Псевдоспин (σ_x, σ_y) вводится для описания двукратно вырожденных блоховских функций в точке Дирака K зоны Бриллюэна силицена. В случае нулевого баклинга эти состояния преобразуются по неприводимому представлению Γ_5 группы D_{3h} . Найдем матрицу преобразования для этого представления в циклическом базисе. $\pm \frac{1}{\sqrt{2}}|\tilde{x} \mp i\tilde{y}\rangle$, где $|\tilde{x}\rangle, |\tilde{y}\rangle$ преобразуются как псевдовекторы, за счет чего матричные представления преобразований σ_v и σ_h отличаются знаком от аналогичных представлений в базисе xy . Блоховские функции $|\tilde{x}\rangle, |\tilde{y}\rangle$ соответствуют состояниям в подрешётках A, B для

долины K и подрешёткам B, A в долине K' [63]. Таким образом в базисе $\left(\frac{\tilde{x}-i\tilde{y}}{\sqrt{2}}, -\frac{\tilde{x}+i\tilde{y}}{\sqrt{2}}\right)$ представление группы D_{3h} имеет следующий вид (Γ_5):

$$D_{\Gamma_5, \pm}(C_3) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{2\pi}{3}} \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_5, \pm}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_5, \pm}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Матрицы $\sigma_+ = -\frac{\sigma_x + i\sigma_y}{2}$ и $\sigma_- = \frac{\sigma_x - i\sigma_y}{2}$ преобразуются как $|\pm\rangle$:

$$D_{\Gamma_6, \pm}(C_3) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_6, \pm}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_6, \pm}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Преобразование спиноров $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$

Спиноры преобразуются по представлению Γ_7 :

$$D_{\Gamma_7, \uparrow\downarrow}(C_3) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{3}} \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_7, \uparrow\downarrow}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_7, \uparrow\downarrow}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}. \quad (39)$$

Матрицы $s_+ = -(s_x + is_y)$, $s_- = (s_x - is_y)$ преобразуются как $|\tilde{\pm}\rangle$:

$$D_{\Gamma_5, \uparrow\downarrow}(C_3) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_5, \uparrow\downarrow}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad D_{\Gamma_5, \uparrow\downarrow}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (40)$$

Смещение подрешеток Δ_z

Смещением подрешеток Δ_z будем называть вектор, направленный от одной подрешетки к другой, перпендикулярно плоскости структуры и равный по модулю смещению подрешеток. Δ_z меняет знак при σ_v и σ_h и неизменен при поворотах C_3 , что соответствует представлению Γ_3 .

Таким образом, мы определили как преобразуются основные операторы:

$$\begin{aligned}
 s_+, s_- & - \text{ по } \Gamma_5 & \text{ также как } \tilde{\pm} \\
 \sigma_+, \sigma_- & - \text{ по } \Gamma_6 & \text{ также как } \pm \\
 k_+, k_- & - \text{ по } \Gamma_6 & \text{ также как } \pm \\
 s_z, \sigma_z & - \text{ по } \Gamma_2 \\
 \Delta_z & - \text{ по } \Gamma_3
 \end{aligned}$$

Коэффициенты Клебша-Гордана:

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6 \quad (41)$$

$$C_3 : \begin{array}{l} |+\rangle \rightarrow e^{-i\frac{2\pi}{3}}|+\rangle \\ |-\rangle \rightarrow e^{i\frac{2\pi}{3}}|-\rangle \end{array} \left| \begin{array}{l} \sigma_v : |+\rangle \rightarrow -|-\rangle \\ |-\rangle \rightarrow -|+\rangle \end{array} \right| \begin{array}{l} \sigma_h : |+\rangle \rightarrow |+\rangle \\ |-\rangle \rightarrow |-\rangle \end{array}$$

$$|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \quad (42)$$

$$\begin{array}{l}
 C_3 : |+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \rightarrow |+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \quad 1 \\
 \sigma_v : |+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \rightarrow |-\rangle|+\rangle + |+\rangle|-\rangle \quad 1 \\
 \sigma_h : |+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \rightarrow |+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \quad 1
 \end{array} \left| \Gamma_1$$

$$|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle \quad (43)$$

$$\begin{array}{l} C_3: |+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle \rightarrow |+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle \quad 1 \\ \sigma_v: |+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle \rightarrow |-\rangle|+\rangle - |+\rangle|-\rangle \quad -1 \\ \sigma_h: |+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle \rightarrow |+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle \quad 1 \end{array} \left| \Gamma_2 \right.$$

$$(|-\rangle|-\rangle, -|+\rangle|+\rangle) \quad (44)$$

$$\begin{array}{l} C_3: \begin{array}{l} |-\rangle|-\rangle \rightarrow e^{-i\frac{2\pi}{3}}|-\rangle|-\rangle \\ -|+\rangle|+\rangle \rightarrow -e^{i\frac{2\pi}{3}}|+\rangle|+\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{array} \right) \\ \sigma_v \begin{array}{l} |-\rangle|-\rangle \rightarrow |+\rangle|+\rangle \\ -|+\rangle|+\rangle \rightarrow -|-\rangle|-\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{array} \right) \\ \sigma_h: (|-\rangle|-\rangle; -|+\rangle|+\rangle) \rightarrow (|-\rangle|-\rangle; -|+\rangle|+\rangle) \quad \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \end{array} \left| \Gamma_6 \right.$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_6 \quad (45)$$

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_5 \quad (46)$$

Базис согласован.

Γ_6

$$\begin{array}{l} C_3: |+\rangle \rightarrow e^{-i\frac{2\pi}{3}}|+\rangle \\ |-\rangle \rightarrow e^{i\frac{2\pi}{3}}|-\rangle \end{array} \left| \sigma_v: |+\rangle \rightarrow -|-\rangle \right. \left. \sigma_h: |+\rangle \rightarrow |+\rangle \right. \\ \left. |-\rangle \rightarrow -|+\rangle \right. \left. |-\rangle \rightarrow |-\rangle \right.$$

Γ_3

$$C_3: |zS_z\rangle \rightarrow |zS_z\rangle \left| \sigma_v: |zS_z\rangle \rightarrow -|zS_z\rangle \right. \left. \sigma_h: |zS_z\rangle \rightarrow -|zS_z\rangle \right.$$

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_5 \quad (47)$$

$$\begin{array}{l}
 C_3 : \begin{array}{l} |+\rangle|zS_z\rangle \rightarrow e^{-i\frac{2\pi}{3}}|+\rangle|zS_z\rangle \\ |-\rangle|zS_z\rangle \rightarrow e^{i\frac{2\pi}{3}}|-\rangle|zS_z\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{array} \right) \\
 \sigma_v : \begin{array}{l} |+\rangle|zS_z\rangle \rightarrow |-\rangle|zS_z\rangle \\ |-\rangle|zS_z\rangle \rightarrow |+\rangle|zS_z\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right) \\
 \sigma_h : \begin{array}{l} |+\rangle|zS_z\rangle \rightarrow -|+\rangle|zS_z\rangle \\ |-\rangle|zS_z\rangle \rightarrow -|-\rangle|zS_z\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} C_3 \\ \sigma_v \\ \sigma_h \end{array}} \right| \Gamma_5 \text{ как } (s_+, s_-)$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_3 \otimes (\Gamma_6 \otimes \Gamma_6) = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (48)$$

Базис не согласован, тогда

$$|+\rangle|\tilde{-}\rangle + |-\rangle|\tilde{+}\rangle \sim \Gamma_3 \otimes \Gamma_1 \quad (49)$$

$$\begin{array}{l}
 C_3 : |+\rangle|\tilde{-}\rangle + |-\rangle|\tilde{+}\rangle \rightarrow |+\rangle|\tilde{-}\rangle + |-\rangle|\tilde{+}\rangle \quad 1 \\
 \sigma_v : |+\rangle|\tilde{-}\rangle + |-\rangle|\tilde{+}\rangle \rightarrow -|-\rangle|\tilde{+}\rangle - |+\rangle|\tilde{-}\rangle \quad -1 \\
 \sigma_h : |+\rangle|\tilde{-}\rangle + |-\rangle|\tilde{+}\rangle \rightarrow -|+\rangle|\tilde{-}\rangle - |-\rangle|\tilde{+}\rangle \quad -1
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} C_3 \\ \sigma_v \\ \sigma_h \end{array}} \right| \Gamma_3$$

$$|+\rangle|\tilde{-}\rangle - |-\rangle|\tilde{+}\rangle \sim \Gamma_3 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_4$$

$$(|-\rangle|\tilde{-}\rangle, -|+\rangle|\tilde{+}\rangle) \sim \Gamma_5(\tilde{x}, \tilde{y}) \otimes \Gamma_2 = \Gamma_5((s_+, s_-))$$

$$\begin{array}{l}
 C_3 : \begin{array}{l} |\tilde{+}\rangle \rightarrow e^{-i\frac{2\pi}{3}}|\tilde{+}\rangle \\ |\tilde{-}\rangle \rightarrow e^{i\frac{2\pi}{3}}|\tilde{-}\rangle \end{array} \left| \begin{array}{l} \sigma_v : |\tilde{+}\rangle \rightarrow |\tilde{-}\rangle \\ |\tilde{-}\rangle \rightarrow |\tilde{+}\rangle \end{array} \right| \begin{array}{l} \sigma_h : |\tilde{+}\rangle \rightarrow -|\tilde{+}\rangle \\ |\tilde{-}\rangle \rightarrow -|\tilde{-}\rangle \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
C_3 : \quad \begin{array}{l} |-\rangle|\tilde{-}\rangle \rightarrow e^{-i\frac{2\pi}{3}}|-\rangle|\tilde{-}\rangle \\ -|+\rangle|\tilde{+}\rangle \rightarrow -e^{i\frac{2\pi}{3}}|+\rangle|\tilde{+}\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} e^{-i\frac{2\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{3}} \end{array} \right) \\
\sigma_v \quad \begin{array}{l} |-\rangle|\tilde{-}\rangle \rightarrow -|+\rangle|\tilde{+}\rangle \\ -|+\rangle|\tilde{+}\rangle \rightarrow |-\rangle|\tilde{-}\rangle \end{array} \quad \left(\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right) \\
\sigma_h : \quad (|-\rangle|\tilde{-}\rangle; -|+\rangle|\tilde{+}\rangle) \rightarrow (-|-\rangle|\tilde{-}\rangle; |+\rangle|\tilde{+}\rangle) \quad \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right)
\end{array} \left| \Gamma_5 (s_+, s_-) \right.$$

Инварианты:

Для вывода инвариантных выражений нам удобнее работать в циклическом базисе, однако для итоговых выражений предпочтительнее декартов базис. Переход от одного базиса к другому осуществляется следующим образом:

$$\begin{aligned}
|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \Gamma_1 - (A_x + iA_y)(B_x - iB_y) - (A_x - iA_y)(B_x + iB_y) &\simeq \\
&\simeq A_x B_x + A_y B_y |+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle \simeq A_x B_y - A_y B_x
\end{aligned} \tag{50}$$

Где A_x, B_x и A_y, B_y - компоненты x и y операторов. Координатные функции $\{x, y\}$ преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned}
-A_x B_x + A_y B_y &\simeq x \\
A_x B_y + A_y B_x &\simeq y
\end{aligned} \tag{51}$$

Следовательно, инварианты разрешённые точечной симметрией будут выглядеть так:

$$1) \quad (\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) \quad (52a)$$

$$2) \quad s_z(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) \quad (52b)$$

$$3) \quad \sigma_x(k_x^2 - k_y^2) - 2k_x k_y \sigma_y \quad (52c)$$

$$4) \quad s_z \cdot \sigma_z \quad (52d)$$

$$5) \quad \Delta_z(\sigma_x s_x + \sigma_y s_y) \quad (52e)$$

$$6) \quad \Delta_z(k_x s_x + k_y s_y) \quad (52f)$$

$$7) \quad \Delta_z \sigma_z (k_x s_y - k_y s_x) \quad (52g)$$

Симметрия к обращению времени

Для силицена волновые функции в точках \mathbf{K} и \mathbf{K}' должны быть инвариантны относительно инверсии времени:

$$\Psi_{\mathbf{K}'}(r) = D(R)\Psi_{\mathbf{K}}(R^{-1}r), \quad (53)$$

где R - преобразование переводящее долины силицена друг в друга, $D(R)$ - матрица этого преобразования. Волновая функция и сопряженная к ней линейно зависимы :

$$\Psi_{\mathbf{K}}^* = T\Psi_{\mathbf{K}'} \quad (54)$$

Из (53) и (54) получаем:

$$\Psi_{\mathbf{K}}^* = TD(R)\Psi_{\mathbf{K}} \quad (55)$$

Тогда гамильтониан должен удовлетворять следующему условию:

$$T^{-1}\hat{H}(R^{-1}\kappa)T = \hat{H}^t(-\kappa) \quad (56)$$

Если выбрать в качестве преобразование переводящее долины друг в друга отражение относительно плоскости yz , то $D(R) = \mathbb{1}_\sigma$, то $T = \mathbb{1}_\sigma$.

$$R^{-1}\vec{k} = R^{-1}(k_x, k_y) = (-k_x, k_y) \quad (57)$$

$$R^{-1}\hat{s} = R^{-1}(s_x, s_y, s_z) = (s_x, -s_y, -s_z) \quad (58)$$

$$\kappa = (s_x, s_y, s_z, k_x, k_y) \quad (59)$$

При инверсии времени $\kappa \rightarrow -\kappa$ и $\Delta_z \rightarrow \Delta_z$. При транспонировании (сопряжении): $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \rightarrow (\sigma_x, -\sigma_y, \sigma_z)$. Также отметим, что при отражении относительно плоскости (yz) $\Delta_z \rightarrow \Delta_z$. Ниже проведена проверка полученных выше выражений, разрешенных симметрией, на инвариантность относительно инверсии времени. Знаком '+' отмечены выражения, инвариантные относительно инверсии времени, знаком '-' выражения не инвариантные относительно этого преобразования:

$$\begin{aligned} &+1) (\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) \\ T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa) T &= \sigma_x(-k_x) + \sigma_y k_y = -\sigma_x k_x + \sigma_y k_y \\ \hat{H}^t(-\kappa) &= \sigma_x(-k_x) + (-\sigma_y)(-k_y) = -\sigma_x k_x + \sigma_y k_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &-2) s_z (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) \\ T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa) T &= -s_z (\sigma_x k_y - \sigma_y(-k_x)) = -s_z (\sigma_x k_y + \sigma_y k_x) \\ \hat{H}^t(-\kappa) &= -s_z (\sigma_x(-k_y) - (-\sigma_y)(-k_x)) = s_z (\sigma_x k_y + \sigma_y k_x) \\ &(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+3) \sigma_x (k_x^2 - k_y^2) - 2k_x k_y \sigma_y \\ T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa) T &= \sigma_x (k_x^2 - k_y^2) - 2(-k_x) k_y \sigma_y = \sigma_x (k_x^2 - k_y^2) + 2k_x k_y \sigma_y \\ \hat{H}^t(-\kappa) &= \sigma_x (k_x^2 - k_y^2) - 2(-k_x)(-k_y)(-\sigma_y) = \sigma_x (k_x^2 - k_y^2) + 2k_x k_y \sigma_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+4) s_z \cdot \sigma_z \\
&T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa)T = -s_z \cdot \sigma_z \\
&\hat{H}^t(-\kappa) = -s_z \cdot \sigma_z
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&-5) \Delta_z(\sigma_x s_x + \sigma_y s_y) \\
&T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa)T = \Delta_z(\sigma_x s_x + \sigma_y(-s_y)) = \Delta_z(\sigma_x s_x - \sigma_y s_y) \\
&\hat{H}^t(-\kappa) = \Delta_z(\sigma_x(-s_x) + (-\sigma_y)(-s_y)) = -\Delta_z(\sigma_x s_x - \sigma_y s_y)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&-6) \Delta_z(k_x s_x + k_y s_y) \\
&T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa)T = \Delta_z((-k_x)s_x + k_y(-s_y)) = -\Delta_z(k_x s_x + k_y s_y) \\
&\hat{H}^t(-\kappa) = \Delta_z((-k_x)(-s_x) + (-k_y)(-s_y)) = \Delta_z(k_x s_x + k_y s_y)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+7) \Delta_z \sigma_z(k_x s_y - k_y s_x) \\
&T^{-1} \hat{H}(R^{-1}\kappa)T = \Delta_z \sigma_z((-k_x)(-s_y) - k_y s_x) = \Delta_z \sigma_z(k_x s_y - k_y s_x) \\
&\hat{H}^t(-\kappa) = \Delta_z \sigma_z((-k_x)(-s_y) - (-k_y)(-s_x)) = \Delta_z \sigma_z(k_x s_y - k_y s_x)
\end{aligned}$$

**Движение в магнитном поле, направленном перпендикулярно
плоскости силицена**

Ниже мы будем пользоваться магнитной длиной определённой как¹⁾

$$\ell_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}} \quad (60)$$

и характерной энергией²⁾

$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar v\sqrt{2}}{\ell_B} \quad (61)$$

Сделаем замену волнового вектора с учётом вектор-потенциала (заряд электрона e определяем как положительное число)

$$\mathbf{k} \longrightarrow \mathbf{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathbf{A} \quad (62)$$

Выберем вектор-потенциал \mathbf{A} в калибровке Ландау как

$$\mathbf{A} = B(-y, 0) \quad (63)$$

В этой калибровке удобно выбрать базисные функции в виде

$$\psi_{N,k} = \frac{1}{\sqrt{\ell_B}\sqrt{2^N N!}\sqrt{\pi}} e^{ikx - \frac{(\ell_B^2 k - y)^2}{2\ell_B^2}} H_N\left(\frac{\ell_B^2 k - y}{\ell_B}\right) \quad (64)$$

Тогда несложно проверить, что операторы рождения и уничтожения определены следующим образом:

$$\begin{aligned} a_- &= \frac{\ell_B}{\sqrt{2}}(k_x - ik_y) = \frac{\ell_B}{\sqrt{2}}\left(-i\frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{\ell_B^2}y - \frac{\partial}{\partial y}\right) \\ a_+ &= \frac{\ell_B}{\sqrt{2}}(k_x + ik_y) = \frac{\ell_B}{\sqrt{2}}\left(-i\frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{\ell_B^2}y + \frac{\partial}{\partial y}\right) \end{aligned} \quad (65)$$

¹⁾ Для понимания масштаба, если магнитное поле измеряется в Теслах, то магнитная длина $\ell_B \simeq 26\text{нм}/\sqrt{B[\text{Тл}]}$.

²⁾ Для масштаба, если поле измеряется в Теслах и скорость $v \simeq 5.23 \cdot 10^7\text{см/с}$, это $\hbar\omega_c \simeq 19\text{мэВ}\sqrt{B[\text{Тл}]}$

действуют на функции определённые в (64) меняя на 1 номер функции.

$$\begin{aligned} a_- \psi_{N,k} &= \sqrt{N} \psi_{N-1,k} \\ a_+ \psi_{N-1,k} &= \sqrt{N} \psi_{N,k} \end{aligned} \quad (66)$$

Для вывода соотношений (65), (66) необходимо использовать определение функций эрмита и следующие их свойства:

$$\begin{aligned} H_N(\xi) &= (-1)^N e^{\xi^2} \frac{d^N}{d\xi^N} e^{-\xi^2}, \\ H'_N(\xi) &= 2N H_{N-1}(\xi), \\ H_{N+1}(\xi) &= 2\xi H_N(\xi) - 2N H_{N-1}(\xi). \end{aligned} \quad (67)$$

Одна долина в магнитном поле

Сначала решим задачу для спектра силицена в магнитном поле в одной долине. В долине K гамильтониан выглядит следующим образом:

$$\mathcal{H} = \hbar v \sigma \cdot \mathbf{k} + \Delta_{so} \sigma_z s_z + \mu s_z B + \hbar v \Delta \frac{\Delta_z}{\Delta_{Si} \Delta_z} \sigma_z (k_x s_y - k_y s_x) \quad (68)$$

Зеемановским пренебрегаем, так как $\mu \simeq 5.788 \cdot 10^{-5}$ эВ/Тл.

Решение без v_Δ можно получить в явном виде. Перепишем Гамильтониан (68) выкинув слагаемые пропорциональные v_Δ и μ используя ранее определённые операторы рождения-уничтожения (65) в базисе $\{\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\}$ где мы для краткости обозначили ρ_- за \uparrow и ρ_+ за \downarrow а \uparrow, \downarrow — базисные спиноры.

В таком базисе гамильтониан (68) выглядит так:

$$\mathcal{H}_{v,\Delta_{so}} = \hbar \omega_c \begin{pmatrix} 0 & a_- & 0 & 0 \\ a_+ & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_- \\ 0 & 0 & a_+ & 0 \end{pmatrix} + \Delta_{so} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (69)$$

Очевидно, блоки со спином вверх и спином вниз в гамильтониане не зацепляются. Решение можно искать в виде:

$$\begin{pmatrix} \alpha\psi_{N-1,k} \\ \beta\psi_{N,k} \end{pmatrix} \quad (70)$$

Отдельно надо добавить решение соответствующее $N = 0$:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{0,k} \end{pmatrix} \quad (71)$$

Нетрудно показать, что для спина вверх выражение (71) будет решением с энергией $-\Delta_{so}$. Решения с $N > 0$ будут обладать энергией:

$$E = \pm\sqrt{\hbar^2\omega_c^2 N + \Delta_{so}^2} \quad (72)$$

и собственные вектора с положительной энергией (мы опускаем нормировочный множитель)

$$\begin{pmatrix} \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta_{so}^2}{\hbar^2\omega_c^2 N}} - \frac{\Delta_{so}}{\hbar\omega_c\sqrt{N}} \right) \psi_{N-1,k} \\ 1\psi_{N,k} \end{pmatrix} \quad (73)$$

Приближённое выражение получено в предположении $\Delta_{so} \ll \hbar\omega_c$.

Решения с отрицательной энергией

$$\begin{pmatrix} 1\psi_{N-1,k} \\ - \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta_{so}^2}{\hbar^2\omega_c^2 N}} - \frac{\Delta_{so}}{\hbar\omega_c\sqrt{N}} \right) \psi_{N,k} \end{pmatrix} \quad (74)$$

Решения для состояний со спином вниз \downarrow аналогичны, только энергия нулевого уровня $+\Delta_{so}$ и в собственных векторах (73), (74) надо поменять знак перед Δ_{so} .

Если добавить слагаемое пропорциональное v_Δ , решение усложняется. Мы остановимся на выписывании бесконечной матрицы собственные вектора которой дают решение задачи об уровнях в магнитном поле. Выра-

жение

$$\hbar v_{\Delta} \sigma_z (k_x s_y - k_y s_x) \quad (75)$$

надо переписать через операторы рождения и уничтожения:

$$\mathcal{H}_{v_{\Delta}} = \hbar \omega_{\Delta} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -ia_- & 0 \\ 0 & 0 & 0 & ia_- \\ ia_+ & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -ia_+ & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (76)$$

где мы обозначили $\hbar \omega_{\Delta} = \hbar v_{\Delta} \sqrt{2} / \ell_B$

Так как это слагаемое включает в себя как состояния с разными спинами, так и состояния которые без него обладают положительной и отрицательной энергией, между собой, то переписывать его в базисе решения гамильтониана (69) не целесообразно. Выпишем его в базисе $\{\psi_N\} \otimes \{\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\}$. Для краткости обозначим $\psi_{N,k} \uparrow\uparrow \equiv N \uparrow\uparrow$ и т.п. В таком базисе матрица гамильтониана имеет вид:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccc|cccc|cccc|c} & 0 \uparrow\uparrow & 0 \downarrow\downarrow & 0 \uparrow\downarrow & 0 \downarrow\uparrow & 1 \uparrow\uparrow & 1 \downarrow\downarrow & 1 \uparrow\downarrow & 1 \downarrow\uparrow & 2 \uparrow\uparrow & 2 \downarrow\downarrow & 2 \uparrow\downarrow & 2 \downarrow\uparrow & \dots \\ 0 \uparrow\uparrow & \Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar \omega_c & -i\hbar \omega_{\Delta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 \downarrow\downarrow & 0 & -\Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i\hbar \omega_{\Delta} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 \uparrow\downarrow & 0 & 0 & -\Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar \omega_c & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 \downarrow\uparrow & 0 & 0 & 0 & \Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \hline 1 \uparrow\uparrow & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar \omega_c \sqrt{2} & -i\hbar \omega_{\Delta} \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 1 \downarrow\downarrow & \hbar \omega_c & 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i\hbar \omega_{\Delta} \sqrt{2} & \dots \\ 1 \uparrow\downarrow & i\hbar \omega_{\Delta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar \omega_c \sqrt{2} & \dots \\ 1 \downarrow\uparrow & 0 & -i\hbar \omega_{\Delta} & \hbar \omega_c & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \hline 2 \uparrow\uparrow & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{so} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 2 \downarrow\downarrow & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar \omega_c \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta_{so} & 0 & 0 & \dots \\ 2 \uparrow\downarrow & 0 & 0 & 0 & 0 & i\hbar \omega_{\Delta} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta_{so} & 0 & \dots \\ 2 \downarrow\uparrow & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\hbar \omega_{\Delta} \sqrt{2} & \hbar \omega_c \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{so} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \end{array} \quad (77)$$

Нетрудно заметить, что энергия нулевых уровней не меняется, но к спину вверх (вниз) подмешивается спин вниз (вверх), а уровни начиная с 1-го немного сдвигаются без расщепления.

Долина K'

Перепишем гамильтониан во второй долине:

$$\mathcal{H}_{v,\Delta_{so}}^{K'}(\mathbf{k}) = \hbar v(-\sigma_x k_x + \sigma_y k_y) - \Delta_{so}\sigma_z s_z \quad (78)$$

через операторы рождения уничтожения (65):

$$\mathcal{H}_{v,\Delta_{so}}^{K'} = \hbar\omega_c \begin{pmatrix} 0 & -a_+ & 0 & 0 \\ -a_- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a_+ \\ 0 & 0 & -a_- & 0 \end{pmatrix} + \quad (79)$$

$$+ \Delta_{so} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (80)$$

Схема решения такая же, как для долины K , но 1) из-за выбора базиса в пространстве псевдоспина надо поменять первую и вторую компоненту в решении и 2) из-за общего знака надо поменять решения из валентной зоны с решениями из зоны проводимости. Поправка от слагаемого пропорционального v_Δ не изменится.

