

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ
Российской академии наук

на правах рукописи

Белолипецкий Алексей Владимирович

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

Специальность:

01.04.10 - физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор Ирина Николаевна Ясиевич

Санкт-Петербург

2020

Оглавление

Введение	3
1 Моделирование методом сильной связи кремниевых нанокристаллов, в матрице SiO₂	9
1.1 Метод сильной связи используемый в работе	9
1.1.1 Основной формализм метода сильной связи	9
1.1.2 Спин-орбитальное взаимодействие в методе сильной связи	11
1.1.3 Вычисление сечения поглощения в методе сильной связи	12
1.2 Матрица диоксида кремния	14
1.2.1 Полиморфные модификации SiO ₂	14
1.2.2 Моделирование SiO ₂	15
1.3 Кремниевые нанокристаллы в матрице SiO ₂	18
1.3.1 Моделирование электронных и дырочных состояний	19
1.3.2 Результаты расчётов	21
1.3.3 Вычисление сечения поглощения	25
1.4 Цепочки кремниевых нанокристаллов	28
1.5 Краткие итоги	32
2 Моделирование кремний-германиевых нанокристаллов в матрице SiO₂	33

2.1	Приближение виртуального кристалла для твёрдого раствора SiGe . . .	34
2.2	Моделирования SiGe нанокристаллов в матрице SiO ₂	37
2.3	Обсуждения результатов	42
2.3.1	Вычисление сечения поглощения для кремний-германиевых нанокристаллов	45
2.4	Краткие итоги	47
3	Моделирование кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H	49
3.1	Особенности аморфного кремния	49
3.1.1	Исторические предпосылки	49
3.1.2	Электронные свойства аморфного кремния	51
3.2	Моделирование транспорта в плёнках a-Si:H с Si нанокристаллами .	57
3.2.1	Уровни локализации в кремниевых нанокристаллах для электронов и дырок	58
3.2.2	Захват носителей заряда в нанокристалл	64
3.2.3	Туннельный транспорт электронов и дырок	68
3.3	Сравнение с экспериментальными данными	75
3.4	Краткие итоги	77
	Заключение	78
	Список литературы	82

Введение

Актуальность темы

Кремний является основным материалом современной микроэлектроники. Доступность кремния и развитие кремниевой технологии обеспечили кремнию лидирующее положение в полупроводниковой электронике и солнечной энергетике. Однако применение его в оптоэлектронике ограничено фундаментальной особенностью его зонной структуры: минимумы зоны проводимости находятся почти на границе зоны Бриллюэна, а вершина валентной зоны в центре этой зоны. В силу этого прямые излучательные переходы сильно подавлены. Переходы идут, в основном, с испусканием фонона, который обеспечивает закон сохранения импульса. В силу слабости электронно-фононного взаимодействия излучательный переход с участием фонона требует дополнительного времени, поэтому доминируют безызлучательные переходы. В нанокристаллах электроны и дырки размерно квантованы и не обладают определённым квазиимпульсом, в силу соотношения неопределённости Гейзенберга. Эта особенность кремниевых нанокристаллов стимулировала бурное развитие исследовательской деятельности посвящённой кремниевым нанокристаллам и появлению многих экспериментальных и теоретических работ, обзоров и монографий, посвящённых кремниевым нанокристаллам и технологии их формирования (см. например [1–5]). Кремниевые нанокристаллы нашли успешное применение в оптоэлектронике [6; 7], фотонике [8], фотовольтаике [9–12] и медицине [13].

Изучение германиевых нанокристаллов и нанокристаллов на основе твёрдых растворов германия-кремния также представляет интерес. Германий также являет-

ся непрямозонным полупроводником, но наноструктурам на его основе уделялось меньшее внимание ввиду меньшей доступности материала. Германиевые нанокристаллы обладают рядом преимуществ по сравнению с кремниевыми: как правило формируются при более низкой температуре [14], что существенно с точки зрения технологии изготовления, и обладают лучшими оптическими свойствами [15]. Однако, они обладают существенным недостатком — при взаимодействии с кислородом в процессе формирования нанокристаллов образуются поверхностные дефекты [16].

Нанокристаллы кремния, германия и германий-кремния обычно формируют в стекле SiO_2 посредством отжига [17]. Нанокристаллов кремния в матрице аморфного гидрогенизированного кремния активно используются в фотовольтаике [18].

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

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

Научная новизна

1. В диссертации высказана идея, что вблизи нанокристаллов кремния аморфная матрица SiO_2 будет стремиться воспроизвести кубическую полиморфную модификацию кремнезёма, а именно β -кристобалит. Показано, что в этом случае для горячих электронов появляется возможность перехода на состояния вблизи Γ -точки матрицы. Эта идея подтверждена хорошим согласием теоретических расчётов бесфононного сечения поглощения с экспериментально полученными спектрами поглощения одиночных кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 [19].

2. В диссертации проведено моделирование состояний электронов и дырок в кремниевых, германиевых и германий-кремниевых нанокристаллах в матрице SiO_2 методом сильной связи в варианте $sp3d5s^*$ с использованием для матрицы приближения виртуального кристалла на основе β -кristобалита SiO_2 .

3. Найдена зависимость сечения бесфононного поглощения от энергии возбуждающего фотона в широком энергетическом диапазоне для германий-кремниевых нанокристаллов с различной долей германия.

4. В диссертации предложен механизм безызлучательного ухода электронов из экситонного состояния в нанокристалле на ближайшее хвостовое состояние матрицы аморфного кремния, который определяет короткое время жизни экситонов в нанокристаллах кремния размером 3 нм и менее, внедрённых в матрицу аморфного гидрогенизированного кремния.

Практическая значимость работы состоит в построении модели электронных и дырочных состояний в кремниевых, германиевых и германий-кремниевых нанокристаллах внедрённых в аморфную матрицу, что позволит проводить теоретический анализ оптических и электронных свойств таких наноструктур и откроет возможность теоретического моделирования различных устройств с такими нанокристаллами.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Электронные состояния носителей заряда в нанокристаллах кремния, германия и германий-кремния, внедрённых в аморфную матрицу диоксида кремния, можно получить на основе моделирования методом сильной связи с учётом s , $3p$, $5d$ и s^* орбиталей, используя подход виртуального кристалла для матрицы на основе β -кristоболита
2. Эффективные процессы перехода из нанокристаллов в матрицу возникают для электронных состояний с энергией размерного квантования выше 1 эВ, которые перекрываются с зонными состояниями β -кristоболита.

3. Для нанокристаллов с преобладающей долей Ge для горячих локализованных электронов важную роль играет энергетическая близость долин L , Γ и X для эффективного перехода их из нанокристалла в аморфную матрицу
4. Время жизни экситонов, локализованных в нанокристаллах Si в матрице аморфного гидrogenизированного кремния (a-Si:H), определяется безызлучательной рекомбинацией за счёт туннелирования на хвостовые состояния матрицы и лежит в интервале от 10 пс до 1 мс для нанокристаллов с размерами от 2.5 до 3.1 нм.

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

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

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

Введение содержит актуальность работы, ее цели, научную новизну и практическую значимость, а также структуру диссертации.

В первой главе “Моделирование методом сильной связи кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 ” описан основной формализм метода сильной связи, на основе которого проведено большинство расчётов в диссертационном исследовании. Представлен обзор полиморфных модификаций SiO_2 , особое внимание уделено единственной полиморфной модификации SiO_2 с кубической ячейкой, а именно β -кристобалиту. Высказана идея, что при отжиге ближайшее окружение нанокристалла стремится к кубической сингонии, а именно к β -кристобалиту SiO_2 . Моделирование матрицы SiO_2 выполнено в рамках приближения виртуального кристалла, при этом параметры сильной связи для виртуального кристалла подбирались таким образом, чтобы воспроизвести зонную структуру β -кристобалита. Представлены результаты моделирования электронных и дырочных состояний в одиночных кремниевых нанокристаллах методом сильной связи с учётом s , $3p$, $5d$ и s^* орбиталей и эффектов туннелирования в матрицу. Показано, что для нижних электронных состояний электроны находятся вблизи X долин и сравнительно слабо туннелируют в матрицу. Для горячих электронов с энергией квантования порядка 1 эВ и выше на фоне состояний вблизи X -долины в нанокристалле есть состояния вблизи Γ -долины в матрице, поэтому для таких электронов возникает возможность эффективного перехода в матрицу. Продемонстрировано соответствие полученных результатов для зависимости величины эффективной запрещённой зоны от размера нанокристалла экспериментальным данным. Показано, что зависимость сечения поглощения от энергии фотона для одиночных нанокристаллов размером 3 нм хорошо согласуется с экспериментальными данными. Продемонстрировано, что в цепочках кремниевых нанокристаллов долинное вырождение частично снимается по мере приближения нанокристаллов друг к другу. При дальнейшем приближении возникает режим долинного фильтра — те электроны, для которых лёгкая масса направлена вдоль оси Z — туннелируют значительно легче в соседний нанокристалл, чем остальные.

Вторая глава “Моделирование методом сильной связи кремний-германиевых нанокристаллов в матрице SiO_2 ” посвящена моделированию методом сильной связи

одиноким кремний-германиевым нанокристаллом в матрице SiO_2 . При этом матрица SiO_2 моделировалась как виртуальный β -квистобалит. Для твёрдого раствора кремний-германия также использовалось приближение виртуального кристалла. Показано, что по мере роста доли германия от 0 до 100% происходит переход минимума зоны проводимости из X долины в L , при этом момент такого перехода зависит от размера нанокристалла. Показано, что для нанокристаллов с преобладающей долей Ge для горячих локализованных электронов важную роль играет энергетическая близость долин L , Γ и X для эффективного перехода их из нанокристалла в аморфную матрицу. Вычислено сечение поглощения света и получена зависимость его от энергии падающих фотонов для кремний-германиевых нанокристаллов с разной долей германия и разного размера. Сечение поглощения растёт с увеличением доли германия. Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными.

Третья глава “Моделирование кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H ” посвящена рассмотрению транспортных явлений в аморфном гидрогенизированном кремнии. Все расчёты в данном параграфе выполнены в приближении эффективной массы, при этом для электронов и дырок использовалась масса плотности состояний. Рассмотрены механизмы релаксации фотовозбуждённых носителей заряда. При этом особое внимание уделено релаксации посредством захвата носителей заряда в нанокристаллы с последующим уходом на ближайшее хвостовое состояние матрицы. Показано, что в этом случае для нанокристаллов с размером 3 нм и меньше этот механизм является преимущественным.

В Заключении обобщены основные результаты работы.

Формулы и рисунки диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы единая для всего текста.

Глава 1

Моделирование методом сильной связи кремниевых нанокристаллов, в матрице SiO₂

В этой главе изложены основные положения эмпирического метода сильной связи, на основании которого выполнено моделирование электронных состояний и оптических свойств кремниевых и германий-кремниевых нанокристаллов в аморфной матрице диоксида кремния. Приведены результаты моделирования кремниевых нанокристаллов и обсуждение полученных результатов.

1.1 Метод сильной связи используемый в работе

1.1.1 Основной формализм метода сильной связи

Для моделирования электронных состояний в нанокристаллах в данной работе используется метод сильной связи (ТВ, tight-binding). Это одночастичный метод и он берёт свои начала от метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), и применительно к твёрдому телу в современном виде был представлен в статье Слэтера и Костера 1954 года [20]. Также стоит отметить, что межатомное взаимодействие экспоненциально быстро убывает с увеличением расстояния между атомами, поэтому в методе ТВ при расчёте энергетических состояний и волновых функций учитывают межатомное взаимодействие между атомом и его соседями не более,

чем до третьей координационной сферы.

Твёрдое тело в методе ТВ рассматривается как одна большая молекула, при этом в отличие от метода ЛКАО молекулярные орбитали ищутся как линейные комбинации ортонормированных орбиталей Лёвдина [21] $\psi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, локализованных в окрестности узлов кристаллической решётки. Здесь \mathbf{R} - положение атома, ν - индекс орбитали. Таким образом искомая молекулярная орбиталь может быть представлена как линейная комбинация орбиталей Лёвдина:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\nu} C_{\nu\mathbf{R}} \psi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \quad (1.1)$$

Подставив это выражение в уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

и воспользовавшись ортогональностью орбиталей Лёвдина можно получить набор линейных уравнений на коэффициенты $C_{\nu\mathbf{R}}$:

$$\sum_{\mathbf{R}'\nu'} H_{\nu\mathbf{R}\nu'\mathbf{R}'} C_{\nu'\mathbf{R}'} = EC_{\nu\mathbf{R}}. \quad (1.3)$$

Для объёмных твёрдых тел можно воспользоваться теоремой Блоха. Тогда волновую функцию из уравнения 1.1 можно переписать в виде Блоховских сумм благодаря трансляционной инвариантности:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}) \psi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad (1.4)$$

где N - число рассматриваемых элементарных ячеек. Тогда матричные элементы гамильтониана из 1.3 можно записать в следующей форме:

$$H_{\nu\mathbf{R}\nu'\mathbf{R}'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \langle \psi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{R}) | \hat{H} | \psi_{\nu'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \rangle. \quad (1.5)$$

В ТВ явный вид орбиталей Лёвдина неизвестен, следовательно матричные элементы в уравнении 1.5 не могут быть рассчитаны, они полагаются свободными параметрами и подгоняются таким образом чтобы получившиеся зонная структура соответствовала данным из экспериментов и расчётов из первого принципа.

В статье Слэтера и Костера приводится базис валентных орбиталей, включающий 1 s и 3 p орбитали — минимальный базис, который необходим для описания межатомного взаимодействия для решёток типа алмаза и сфалерита (цинковой обманки). Этот базис позволяет качественно описать электронную дисперсию основных прямозонных материалов, как показано в работе Чади и Коена [22]. Но для корректного описания электронной дисперсии непрямозонных материалов, таких как кремний и германий, этого недостаточно.

Для решения этой проблемы Фогль в статье 1983 года предложил ввести ещё одну базисную орбиталь s-типа, лежащую по энергии существенно выше всех остальных [23]. Он назвал эту орбиталь s^* . Это позволило более корректно описать электронную дисперсию объёмных как кремния, так и германия, но, как показано в работе [24], возникающие при этом существенные ограничения на массы на краю зоны Бриллюэна давали неправильные значения масс в зоне проводимости.

Для решения этой проблемы Жанку с соавторами было предложено, не увеличивая число взаимодействующих соседей, увеличить число орбиталей до 10 добавив ещё 5 d-орбиталей [25]. Альтернативный подход с учётом взаимодействия с большим числом ближайших соседей в данной работе не рассматривается ввиду трудности его применения к наноструктурам [26].

1.1.2 Спин-орбитальное взаимодействие в методе сильной связи

Общая схема метода, предложенная Слэтером и Костером не учитывает спин-орбитальное взаимодействие. Для корректного описания полупроводников с сильным спин-орбитальным взаимодействием этот метод требуется дополнить, следуя [27].

Обычно спин-орбитальное взаимодействие учитывается как внутриатомное взаимодействие между различными p-орбиталями (детали см. [4]). Таким образом в итоге Гамильтониан сильной связи можно записать в виде суммы двух слагаемых $\hat{H} = \hat{H}_{nso} + \hat{H}_{so}$. Здесь \hat{H}_{nso} — отвечает за “классическую” сильную связь, а \hat{H}_{so} — учёт

спин-орбитального взаимодействия. \hat{H}_{so} определяется следующим выражением:

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{3} \Delta_{so} \begin{array}{c} p_x \uparrow \\ p_y \uparrow \\ p_z \uparrow \\ p_x \downarrow \\ p_y \downarrow \\ p_z \downarrow \end{array} \left(\begin{array}{ccc|ccc} p_x \uparrow & p_y \uparrow & p_z \uparrow & p_x \downarrow & p_y \downarrow & p_z \downarrow \\ \hline 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (1.6)$$

где Δ_{so} — константа спин-орбитального взаимодействия.

В качестве параметров сильной связи в диссертационном исследовании для кремния используются параметры из статьи Нике [28]. Параметры, приведённые в этой работе, позволяют наиболее хорошо описать зонную структуру кремния и дают правильные значения для эффективных масс электронов и дырок.

1.1.3 Вычисление сечения поглощения в методе сильной связи

Матричные элементы оптических переходов определяются матричными элементами оператора скорости [29]:

$$\hat{v} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{r}, \hat{H}], \quad (1.7)$$

где \hat{r} — оператор координаты, \hat{H} — гамильтониан сильной связи. Для расчёта сечения поглощения воспользуемся золотым правилом Ферми:

$$W_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{f \leftarrow i}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1.8)$$

где $\hbar\omega$ — энергия фотона и $V_{f \leftarrow i}$ — матричный элемент оператора скорости. Все расчёты в диссертации выполнены в дипольном приближении и в первом порядке по постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137$.

При вычислении сечений поглощения δ -функция для лучшего соответствия эксперименту была заменена на Гауссиан с полушириной 50 мэВ:

$$\delta(x) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\gamma^2}} = g_\gamma(x). \quad (1.9)$$

Для определения сечения поглощения усреднённого по поляризациям и с учётом только прямых оптических переходов воспользуемся формулой:

$$\sigma(\omega) = \sum_{fi} \frac{4\pi^2 \hbar^2 \alpha}{3n} \frac{|\mathbf{v}_{fi}|^2}{E_f - E_i} g_Y (E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1.10)$$

где n — коэффициент преломления в случае объёмного материала среды. Коэффициент преломления n связан с диэлектрической проницаемостью соотношением: $n = \sqrt{\epsilon}$.

Обычно диэлектрическая проницаемость материала нанокристалла существенно больше диэлектрической проницаемости окружающей матрицы и поле внутри нанокристалла ослабляется. Классическая теория даёт связь между полем внутри и вне нанокристалла:

$$E_{in} = \mathcal{F} E_{out},$$

где \mathcal{F} — фактор локального поля [2]:

$$\mathcal{F}(\omega) = \frac{3\epsilon_{out}(\omega)}{2\epsilon_{out}(\omega) + \epsilon_{in}(\omega)}. \quad (1.11)$$

Как показано в работах [2; 30], эта классическая модель является разумным приближением для учёта поля внутри нанокристалла.

Для поглощения в нанокристаллах нужно учесть, что матричные элементы оператора скорости нужно вычислять с учётом фактора локального поля следуя формуле (8):

$$|\mathbf{v}|^2 = |\mathcal{F}(\omega)\mathbf{v}_c + \frac{1 + \mathcal{F}(\omega)}{2}\mathbf{v}_{int} + \mathbf{v}_s|^2, \quad (1.12)$$

где \mathbf{v}_c , \mathbf{v}_s и \mathbf{v}_{int} — матричные элементы скорости для поглощения внутри нанокристалла (“core”), для поглощения в матрице SiO_2 (“shell”) и для поглощения на интерфейсе (“interface”), соответственно.

1.2 Матрица диоксида кремния

1.2.1 Полиморфные модификации SiO₂

Диоксид кремния, SiO₂, с которой обычно имеют дело в эксперименте и при создании приборов, представляет из себя стеклообразное тело [31]. Кристаллический SiO₂ имеет несколько полиморфных модификаций. Для стеклообразного тела свойственно наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего — следовательно вокруг каждого атома будет формироваться координация таким образом, чтобы она была близка к одной из полиморфных модификаций, существующих при процессе стеклования. Ниже будут рассмотрены все полиморфные модификации SiO₂.

На сегодняшний день известны 9 полиморфных модификаций SiO₂ — α - и β -кварц, α - и β -кристобалит, α - и β -тридимит, китит, коэсит и стишовит [32–34]. При этом при нормальных условиях устойчивы только 3 из них — α -кварц, α -кристобалит и α -тридимит — основные полиморфные модификации SiO₂ [32; 33]. Последние три модификации устойчивы при высоком давлении: китит устойчив при температуре 400-500⁰С и давлении 800-1300 бар; коэсит устойчив при температуре 300-1700⁰С и давлении 15-40 кбар; стишовит устойчив при температуре 1200-1400⁰С и давлении 160 кбар и более [32; 33].

Для основных полиморфных модификаций характерен следующий переход [33]:



Кварцевое стекло по своей структуре близко к α -кварцу [35].

Наиболее часто в природе встречается α -кварц, который при температуре 573⁰С переходит в высокотемпературную β -фазу. Обе фазы имеют гексагональную сингонию [34].

Кристобалит встречается в природе реже. Низкотемпературная α -модификация имеет тетрагональную сингонию и устойчива при температуре до 272⁰С. Выше этой температуры переходит в кубическую β -фазу [33; 34].

Тридимит встречается в природе очень редко, его находили в полостях вул-

канических пород [32]. Низкотемпературная α -модификация имеет ромбическую сингонию и при температуре 400-460⁰С переходит в гексагональную β -фазу [33; 34].

В диссертации предполагается, что вблизи нанокристалла аморфная матрица будет стремиться к кубической сингонию в соответствии с решёткой нанокристалла, а температура при которой происходит отжиг при формировании нанокристаллов позволит ей это сделать. Поэтому при моделирование матрицы в рамках подхода виртуального кристалла (VCA – Virtual Crystal Approach) для матрицы вблизи нанокристалла нужно подбирать параметры ТВ таким образом, чтобы воспроизводилась зонная структура β -кристобалита, а вдали от нанокристалла – α -кварца. Но в диссертации не поднимается вопрос о процессах происходящих в матрице вдали от нанокристалла. Более того задача о нахождении собственных энергий и волновых функций Гамильтониана для аморфного тела в рамках VCA не корректна ввиду того, что при такой постановке не учитывается разупорядоченность структуры. Тогда при моделировании матрицы параметры ТВ могут подбираться таким образом, чтобы вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости воспроизводилась зонная структура β -кристобалита.

В дальнейшем в диссертации полиморфные модификации SiO₂, отличные от β -кристобалита рассматриваться не будут.

1.2.2 Моделирование SiO₂

Моделирование Si нанокристаллов (Si NCs) методом сильной связи усложняется тем, что SiO₂ является аморфным материалом. Однако, на границе раздела между SiO₂ и Si NC существует большой разрыв между энергетическим положением краёв зон для обоих типов носителей заряда и, следовательно, волновые функции электронов и дырок быстро затухают в матрице. Поэтому в диссертации не рассматриваются электронные свойства непосредственно аморфной матрицы а рассматривается только ближайшее окружение нанокристалла (несколько атомных слоёв). В этом случае ролью беспорядка можно пренебречь, и наиболее важными факторами являются общая зонная структура материала, окружающего нанокристалл, и

граничные условия между нанокристаллом и SiO_2 . Это открывает возможность моделировать SiO_2 как виртуальный кристалл [36]. Построим виртуальный кристалл с зонной структурой, близкой к зонной структуре β -кристобалита вблизи краев запрещенной зоны, который является единственной полиморфной модификацией SiO_2 с кубической решеткой. Естественно предположить, что в процессе высокотемпературного отжига (который всегда является одним из этапов технологии роста Si NCs) аморфная матрица SiO_2 в окрестности нанокристаллов образует структуру, близкую к β -кристобалиту. Параметры сильной связи были подобраны к зонной структуре β -кристобалита, рассчитанной с использованием теории функционала плотности М. О. Нестоклоном в рамках нашей совместной работы [A3]. Поскольку в аморфной матрице нет деформации НК, то в дальнейшем будем исходить из принципа согласованности по постоянной решётки виртуального кристалла с окружаемым им нанокристаллом (постоянная решётки виртуального кристалла равна постоянной решётки объёмного кремния). На рис. 1.1 приведена атомная структура β -кристобалита.

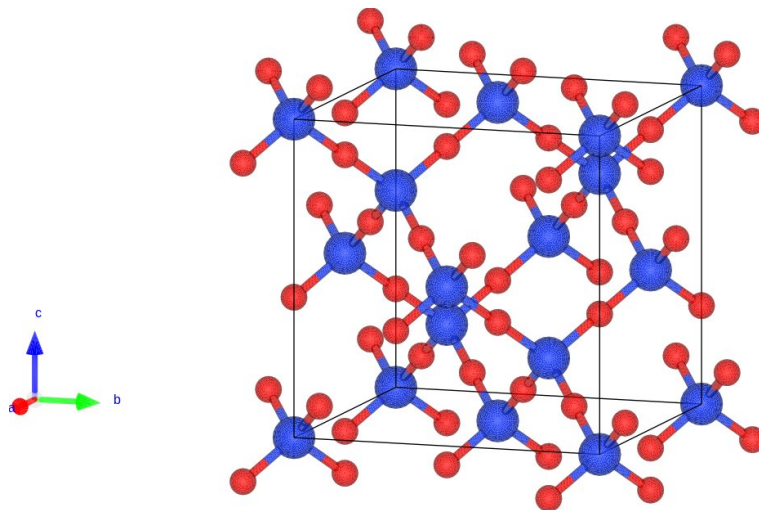


Рис. 1.1: Атомная структура β -кристобалита. Синие шарики — атомы кремния, красные — кислорода.

Виртуальный кристалл “ SiO_2 ” представляет собой прямозонный материал с шириной запрещенной зоны 7.38 эВ, что соответствует величине запрещённой зоны

Таблица 1.1: Параметры сильной связи Si и “SiO₂”. Параметры Si взяты из [28], параметры SiO₂ подобраны так, чтобы успешно воспроизводить зонную структуру β -кristобалита.

Параметры	Si	“SiO ₂ ”
a	5.4300	5.4300
E_s	-2.5525	-6.2487
E_{s^*}	23.4461	18.2314
E_p	4.4859	2.5051
E_d	14.0105	14.3649
$ss\sigma$	-1.8660	-2.4746
$s^*s^*\sigma$	-4.5133	-3.0102
$ss^*\sigma$	-1.3911	-1.6979
$sp\sigma$	2.9107	4.6410
$s^*p\sigma$	3.0682	3.1304
$sd\sigma$	-2.2399	-1.4667
$s^*d\sigma$	-0.7771	-4.5602
$pp\sigma$	4.0848	5.3197
$pp\pi$	-1.4921	-0.8973
$pd\sigma$	-1.6666	-2.5065
$pd\pi$	2.3994	1.2360
$dd\sigma$	-1.8295	-5.4400
$dd\pi$	3.0818	-0.1236
$dd\delta$	-1.5668	-2.0642
$\Delta/3$	0.0185	0.0000

β -кristобалита, экстремумы зоны проводимости и валентной зоны которого лежат в точке Γ . Объемный кремний является непрямозонным полупроводником, где 6 минимумов зоны проводимости расположены между точками Γ и X зоны Бриллюэна (расстояние между минимумами и точкой Γ составляет 0.85 от $\Gamma - X$). Чтобы рассмотреть туннелирование электронов в матрицу SiO₂, важно точно воспроизвести энергетические положения краев зон проводимости SiO₂ при X и L . Расстояния от вершины валентной зоны в точке Γ до точек X и L зоны проводимости для виртуального кристалла составляют 10.42 эВ и 10.02 эВ соответственно, что близко к значениям у β -кristобалита. В таблице 1.2.2 приведены параметры сильной связи для такого виртуального кристалла, а на рис. 1.2 — его зонный спектр. На этом же рисунке показан энергетический спектр краевых зон β -кristобалита рассчитанный методом функционала плотности [A3].

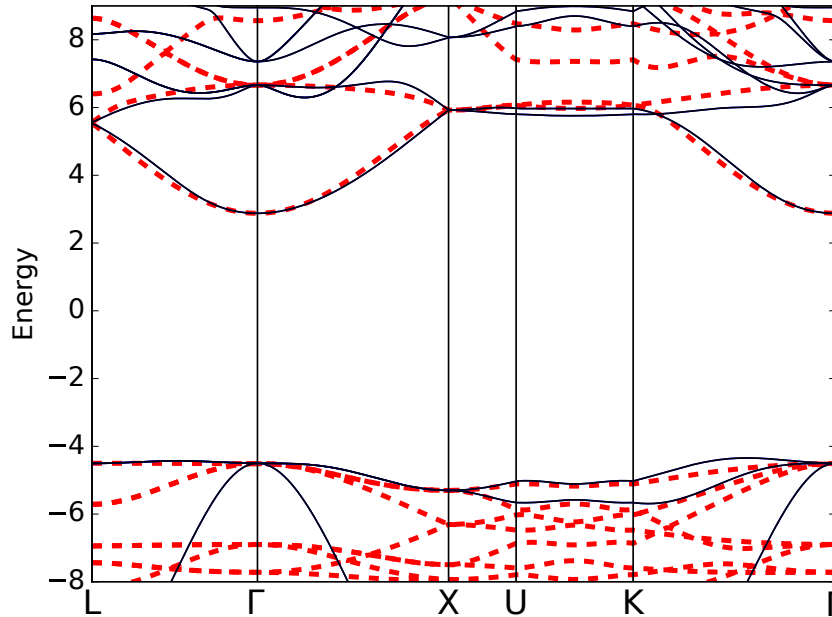


Рис. 1.2: Зонная структура β -кристобалита, посчитанная в DFT (красные пунктирные линии) и виртуальный кристалл, посчитанный методом сильной связи (чёрные линии).

Ранее моделирование из первых принципов также проводилось методом DFT-LDA для кремниевых нанокристаллов с диаметрами 1.2-2 нм в аморфной матрице SiO_2 в ряде работ [37; 38]. Для энергетической щели были получены значения 6.6-6.7 эВ относительно ионов кислорода. Для энергетической щели относительно ионов кремния в работе [37] получены значения 7.7-8 эВ, что близко к ширине запрещённой зоны β -кристобалита в Γ -точке и виртуального SiO_2 , результаты моделирования которого приводятся в диссертации.

1.3 Кремниевые нанокристаллы в матрице SiO_2

Кремний – наиболее широко используемый материал в микроэлектронике, однако его использование в оптоэлектронике ограничено фундаментальной особенностью его зонной структуры: минимумы зоны проводимости находятся вблизи края зоны Бриллюэна, а вершина валентной зоны – в центре этой зоны. В нанокристаллах кремния (Si NCs) электроны и дырки квантованы и больше не имеют определенного квази-импульса из-за принципа неопределенности Гейзенберга. В результате,

прямые оптические переходы частично разрешены, что стимулировало развитие технологии кремниевых наноструктур, а также обширные экспериментальные и теоретические исследования оптических явлений в Si NCs. Существует большое количество монографий и обзоров, посвященных успешному применению Si NCs в матрице SiO₂ в оптоэлектронике, фотовольтаике и медицине (см. например [8]).

1.3.1 Моделирование электронных и дырочных состояний

Для удобства расчёта при моделировании Si NCs в матрице SiO₂ на содержащую нанокристалл и окружающую его матрицу SiO₂ кубическую ячейку накладываются периодические граничные условия. В диссертации будут рассматриваться сначала одиночные нанокристаллы, а затем будут показаны результаты для цепочек нанокристаллов, поэтому для того, чтобы воспользоваться периодическими граничными условиями даже для одиночного нанокристалла и не думать о границе, ячейка SiO₂ выбирается таким образом, чтобы туннельная связь между соседними нанокристаллами отсутствовала. На границе нанокристалл/матрица ставятся половинные граничные условия (полусумма недиагональных параметров сильной связи). Визуализация нанокристалла показана на рис. 1.3.

Кремний является сложным многодолинным полупроводником и моделирование его является довольно нетривиальной задачей, особенно если речь идёт о горячих электронах. На рис. 1.4(а) показано электронная дисперсия объёмного кремния, а на том же рис. (б) — положение минимумов зоны проводимости вблизи *X*-долин. У окружающей нанокристалл матрицы минимум зоны проводимости находится в центре зоны Бриллюэна. Эта особенность позволяет при выборе скачка зоны проводимости, E_{CVO} , ориентироваться на ближайшее окружение *X*-точки матрицы, ввиду того, что локальная плотность для нижних электронных состояний имеется только в *X*-долине (в остальных пренебрежимо мала, см. параграф 1.3.2), и понизить реальный E_{CVO} , что позволит горячим электронам, для которых локальная плотность состояний в Γ -долине уже высока туннелировать в окружающую нанокристалл матрицу SiO₂. Для дырок же ввиду их более сильной локализации в нанокри-

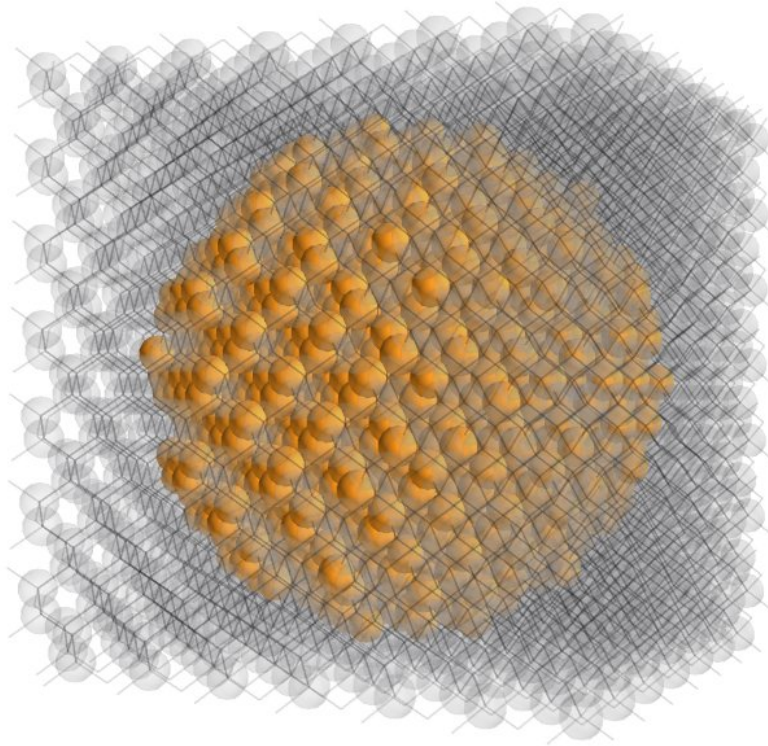
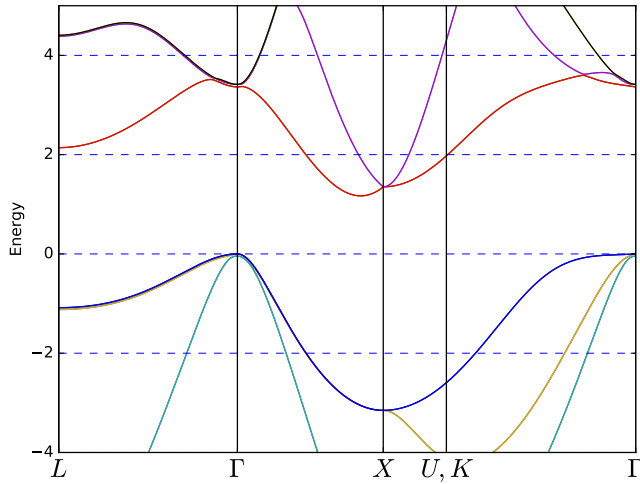


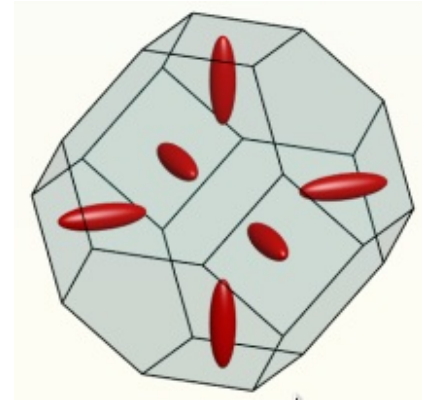
Рис. 1.3: Визуализация нанокристалла (жёлтые шарики) внедрённого в матрицу SiO_2 (полупрозрачные серые шарики). Диаметр нанокристалла примерно 2.5 нм (657 атомов), размер кубической ячейки примерно 3.3 нм (2744, включая нанокристалл).

сталле, большей массы и большей величины скачка валентной зоны, E_{VBO} , эффект туннелирования в матрицу достаточно мал, и поскольку в ходе диссертационного исследования не выполнялись расчёты для дырок настолько высокоэнергетических, чтобы их состояния перекрывались с состояниями валентной зоны матрицы, то E_{VBO} можно менять в широком пределе, не вызывая значительного изменения энергетического положения дырочных состояний.

При учёте эффектов туннелирования определяющую роль играет положение зон в кремнии и в виртуальном кристалле, а именно расстояние от вершины валентной зоны виртуального кристалла до вершины валентной зоны кремния (во всех расчётах, выполненных в рамках метода сильной связи, результаты которых приво-



а



б)

Рис. 1.4: Электронная дисперсия в k -пространстве для объёмного кремния (а). Распределение электронной плотности в зоне Бриллюэна для основного состояния зоны проводимости объёмного кремния (б).

дятся в диссертации, за нулевой уровень энергии принимался потолок валентной зоны объёмного кремния). Значение E_{CBO} и E_{VBO} для интерфейса кремний/ SiO_2 для плоской границы изучалось в целом ряде работ, как экспериментально, так и теоретически [39; 40]. Разброс экспериментальных значений E_{VBO} находится в интервале 4.3-4.5 эВ, для E_{CBO} этот разброс составил 3.1-3.4 эВ. Ниже будет показано, что при значении разницы энергий для зоны проводимости вблизи точки X 3.2 эВ (что соответствует значению 0.85 эВ для разнице между дном X долины кремния и дном Γ -долины матрицы) получается лучшее согласие с экспериментом. На рис. 1.5 схематично показано энергетическое положение нанокристалла в матрице.

1.3.2 Результаты расчётов

Ранее в работе [A1] было выполнено моделирование для нанокристаллов с узкой матрицей ($E_g = 6.79$ эВ) и значением $E_{VBO} = 4.5$ эВ. Вычисленные зависимости энергий первого уровня размерного квантования для электронов и дырок от диаметра нанокристалла представлены на рис. 1.6. На том же рисунке для сравнения показаны аналогичные зависимости, полученные методами псевдопотенциала [30]

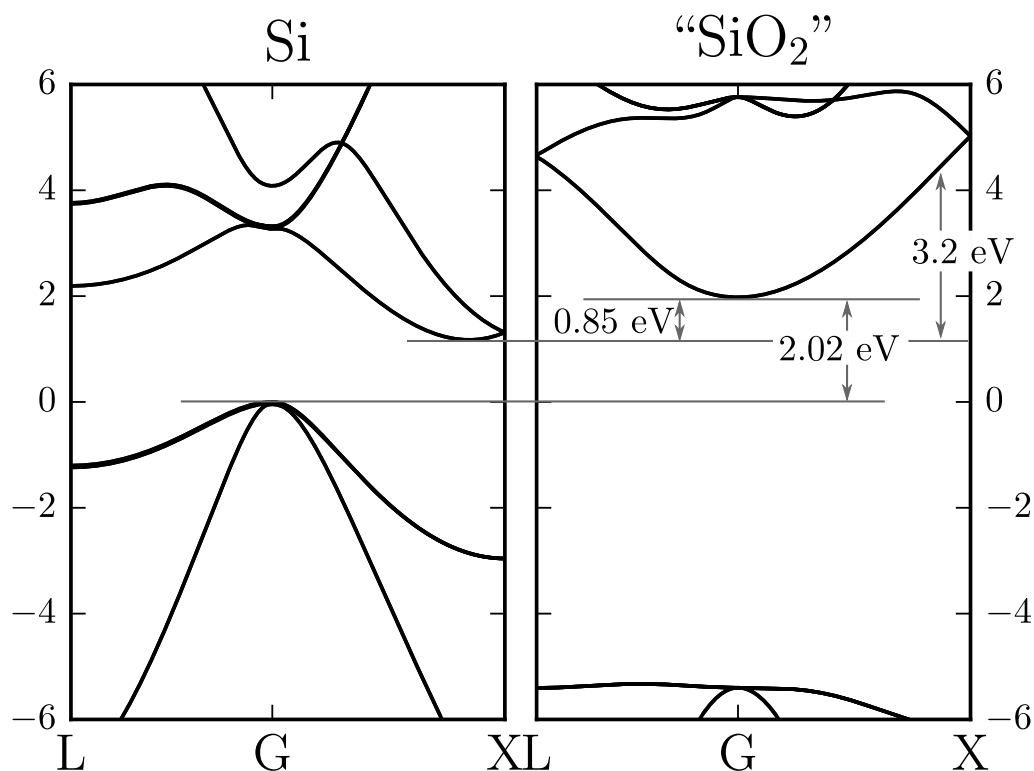


Рис. 1.5: Схема зонной структуры кремния (слева) и виртуального SiO₂ (справа). Подписаны относительные энергетические расстояния в характерных точках.

и эффективной массы [41]. Как видно все три метода дают практически одинаковые результаты для нанокристаллов с диаметром больше 4.5 нм, когда туннелирование в матрицу перестаёт играть существенную роль. Вычисления методом эффективной массы в работе [41] проводились для нанокристаллов с диаметром больше 2.5 нм, т. к. для меньших нанокристаллов такой подход неприемлем. Наличие Г-долины в матрице, дно которой лежит на энергетическом расстоянии 0.85 эВ выше дна зоны проводимости объёмного кремния, приводит к существенному уменьшению энергии размерного квантования для нанокристаллов меньше 3 нм. Для дырок такой эффект отсутствует.

Проделаны расчёты энергии запрещённой зоны для нанокристаллов разного размера. При этом рассматривались случаи разного скачка минимума зоны проводимости на границе нанокристалл/матрица. Как видно из рис. 1.7 энергия запрещён-

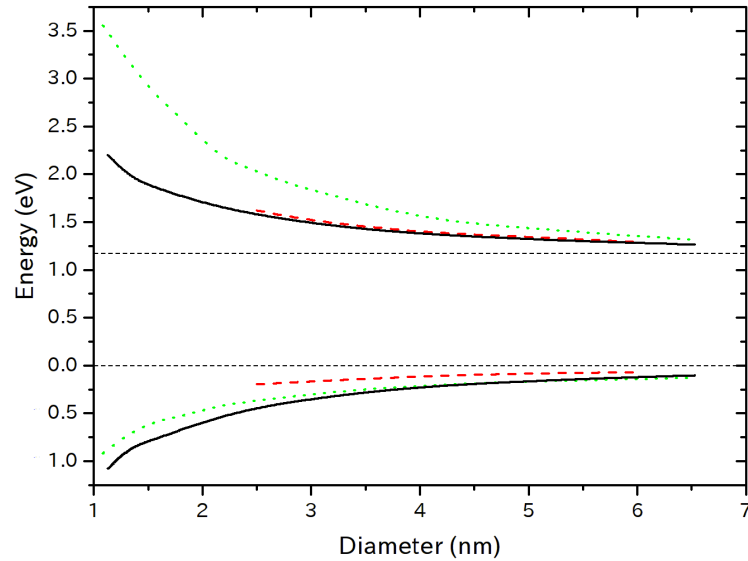


Рис. 1.6: Энергия основного уровня для электронов (верхняя часть графика) и дырок (нижняя часть графика) как функция диаметра нанокристалла. Чёрная сплошная линия — расчёт методом сильной связи [A1], красный пунктир — расчёт методом эффективной массы [41] и зелёные точки — расчёт методом псевдопотенциала [30].

ной зоны нанокристалла практически не зависит от энергетического положения нанокристалла относительно матрицы.

На рис. 1.8 представлена зависимость энергии экситона, локализованного в Si NC, от диаметра нанокристалла (сплошная чёрная линия). Эффект кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой учитывался согласно формуле $V_C = -1.54e^2/(\epsilon_{Si}R_{nc})$ (здесь ϵ_{Si} — диэлектрическая константа кремния, R_{nc} — радиус нанокристалла), следуя работе [41]. Для сравнения на этом же рисунке приведены экспериментальные данные положения пиков фотолюминесценции при комнатной температуре [42–44]. Излучательная рекомбинация в кремниевых нанокристаллах, как правило, сопровождается испусканием оптического фонона с энергией порядка 60 мэВ. Для сопоставления с экспериментальными данными по спектрам фотолюминесценции на этом рисунке показана пунктирная линия, смещённая вниз на 60 мэВ по сравнению со сплошной линией. Также на этом рисунке приведена зависимость положения энергетической щели от диаметра нанокристалла, вычисленная из первых принципов в работе [37]. Для сравнения приведены экспериментальные

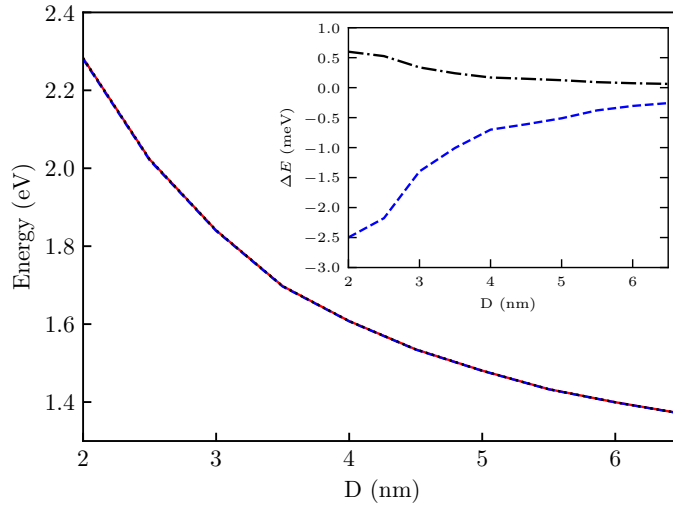


Рис. 1.7: Эффективная запрещённая зона Si NCs как функция диаметра нанокристалла. Три линии соответствуют вычислениям с различными скачками потенциала зоны проводимости E_{CBO} : $E_{CBO} = 0.85$ эВ (сплошная), $E_{CBO} = 1.01$ эВ (пунктирная), $E_{CBO} = 0.81$ эВ (точки). На вставке показана разница между эффективной запрещённой зоной Si нанокристаллов для различных скачков энергетического потенциала для зоны проводимости. Разница между расчётами с $E_{CBO} = 0.85$ эВ и $E_{CBO} = 1.01$ эВ показана пунктирной линией и разница между расчётами с $E_{CBO} = 0.85$ эВ и $E_{CBO} = 0.81$ эВ показана штрих-пунктиром.

данные положения пиков люминесценции нанокристаллов кремния, покрытых водородом [45].

На рис. 1.9 показана локальная плотность состояний в одиночных кремниевых нанокристаллах с размером 3 нм для основного энергетического состояния в зоне проводимости и горячих электронов. Видно, что пока энергия электрона меньше энергии основного электронного состояния в матрице — электроны локализованы в нанокристалле, как только превосходит эту энергию — возникают смешанные состояния, в которых электроны одновременно находятся в матрице и в нанокристалле. На рис. 1.10 продемонстрировано как выбор E_{CBO} влияет на возможность перехода горячих электронов в матрицу. На этом рисунке показана локальная плотность состояний в одиночных кремниевых нанокристаллах с размером 3 нм в координатном (a) и импульсном (b) пространствах, а так же плотность состояний вблизи характерных точек зоны Бриллюэна (X , Γ , L). На верхней части этого рисунка продемонстрированы результаты расчёта выполненного для нанокристалла $E_{CBO} = 1.71$ эВ (с

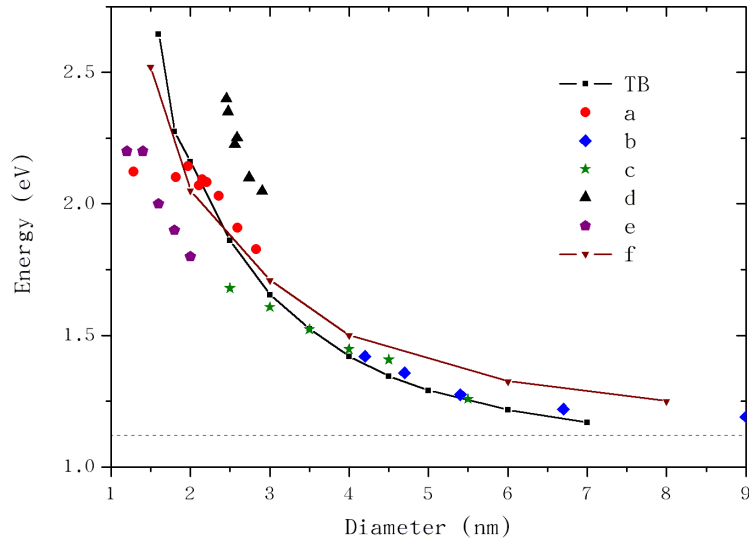


Рис. 1.8: Зависимость ширины запрещённой зоны Si NC в матрице SiO₂ от размера нанокристалла с учётом поправки на кулоновские взаимодействия локализованных электрона и дырки (сплошная линия). Точками представлены энергии пиков фотолюминесценции из работ: a – [42], b – [43], c – [44], d – Si нанокристаллы покрытые водородом [45]. Для сопоставления с экспериментами пунктирной линией показано смещение на энергию 60 мэВ. Также приведены результаты вычислений методом DFT-LDA (e) [37]. Пунктиром с точкой отмечена ширина запрещённой зоны объёмного кремния при комнатной температуре.

квазиимпульсом соответствующем минимуму объёмного кремния $E_{CBO} \approx 4.06$ эВ), на нижней — $E_{CBO} = 0.85$ эВ (с квазиимпульсом соответствующем минимуму объёмного кремния $E_{CBO} \approx 3.2$ эВ). Из этого рисунка видно, что выбор скачка края зоны проводимости (относительного энергетического расположения нанокристалла и матрицы) влияет существенным образом только на распределение горячих электронов, и если выбрать E_{CBO} в соответствии с экспериментальными данными, то, как будет показано ниже, удастся лучше объяснить эксперимент.

1.3.3 Вычисление сечения поглощения

В этом параграфе представлены результаты моделирования оптического поглощения Si NCs в матрице SiO₂, проведённого эмпирическим методом сильной связи. Аморфная матрица диоксида кремния, как было сказано ранее, моделировалась как кристалл с зонной структурой подобной β -кristобалиту, согласованной по ве-

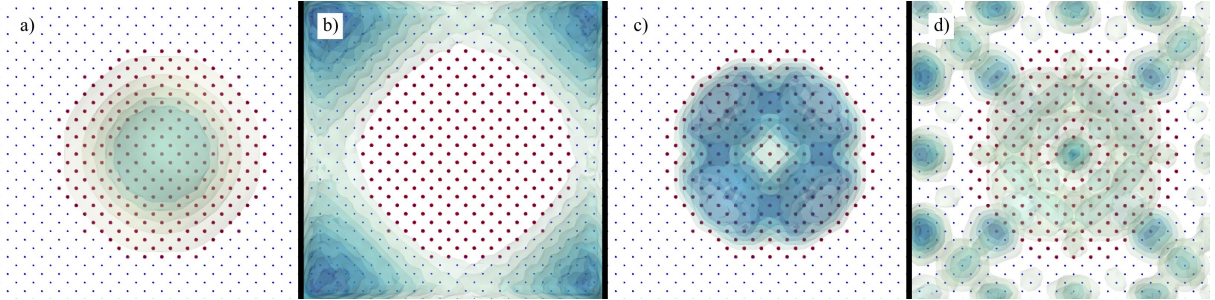


Рис. 1.9: Локальная плотность состояний для электронов в Si NC с диаметром 3 нм, внедрённом в матрицу SiO₂. Проекция на плоскость в направлении (010). (a) — основное электронное состояние ($E=1.502$ эВ). (b) 2.044 эВ, (c) 2.124 эВ и (d) 2.836 эВ — состояния для которых возможен переход в матрицу.

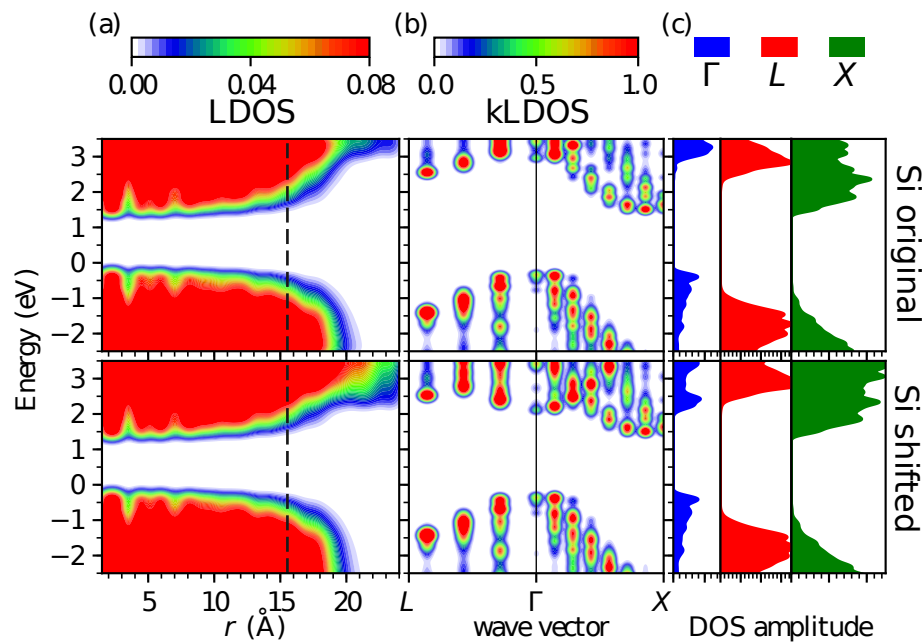


Рис. 1.10: Локальная плотность состояний для электронов в Si NC диаметром 3 нм. Верхние картинки — $E_{CBO} = 1.71$ эВ, нижние — $E_{CBO} = 0.85$ эВ. (a) — локальная плотность состояний в R -пространстве; (b) — локальная плотность в K -пространстве; (c) — доля квадрата модуля волновой функции в Γ , L и X долинах в относительных единицах.

личине постоянной решетки с объемным кремнием. Сечение поглощения вычислялось через матричный элемент оператора скорости, согласно формуле 1.10. На рис. 1.11 приведена зависимость сечения поглощения от энергии падающего фотона (чёрная линия) для нанокристалла с диаметром 3 нм, также на этом рисунке приведены экспериментальные данные [19]. При этом скачок края зоны проводи-

мости на границе нанокристалл/матрица $E_{CBO} = 0.85$ эВ и фактор локального поля учитывался согласно формуле 1.12.

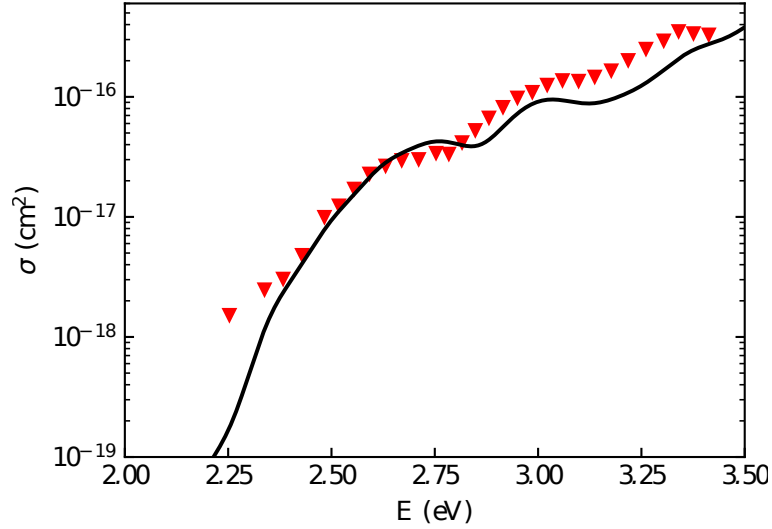


Рис. 1.11: Сечение бесфононного оптического поглощения для нанокристалла диаметром 3 нм. Теория – чёрная сплошная линия, эксперимент [19] – красные треугольники.

Точное знание пространственного распределения локальной электронной плотности, полученной с помощью волновых функций сильной связи, позволило при вычислении сечения поглощения разделить матричные элементы пространственно разделённых оптических переходов и аккуратно учитывать для них фактор локального поля. Рассматривались переходы матрица-матрица ($\mathbf{v}_{ss} = \langle \psi_s^f | \mathbf{v} | \psi_s^i \rangle$) – при вычислении сечения поглощения фактор локального поля не учитывался; переходы нанокристалл-нанокристалл ($\mathbf{v}_{cc} = \langle \psi_c^f | \mathbf{v} | \psi_c^i \rangle$) – сечение умножалось на \mathcal{F}^2 ; переходы на интерфейсе ($\mathbf{v}_{int} = \mathbf{v}_{sc} + \mathbf{v}_{cs}$) – сечение умножалось на \mathcal{F} . При этом рассматривались только бесфононные переходы (см. работу [A2]).

Таким образом выбор E_{CBO} в соответствии с экспериментальными данными и аккуратный учёт фактора локального поля позволил получить хорошее согласие с экспериментом.

1.4 Цепочки кремниевых нанокристаллов

В этом параграфе представлены результаты исследований электронной структуры в цепочках Si нанокристаллов.

Транспорт носителей заряда и экситонов в цепочках близко расположенных, касающихся и пересекающихся нанокристаллов исследовался в работах [46–48]. При изучении транспорта носителей заряда особое значение имеет проблема туннелирования между соседними нанокристаллами. Она изучалась в работе [49] как экспериментально, так и теоретически.

Основное электронное состояние одиночного нанокристалла является вырожденным 12-кратно (6-кратно по долинам и 2-кратно по спину). Поскольку для кремния в зоне проводимости при отсутствии магнитного поля вырождении по спину не снимается, в этом параграфе будет рассматриваться, только долинное вырождение и считаться, что состояния в нанокристалле вырождены 6-кратно.

Вырождение основного состояния в одиночном нанокристалле можно разделить на три группы — синглетное состояние (невырожденное), дублетное (вырожденное двукратно) и триплетное (вырожденное трёхкратно). На рис. 1.12 показано как зависит долинное расщепление от диаметра нанокристалла. Видно, что оно заметно только для самых маленьких нанокристаллов (с диаметром меньше 6 нм) и существенно меньше энергии размерного квантования.

В случае если на расстоянии нескольких нанометров есть соседний — появляется возможность перехода для горячих электронов в такой нанокристалл, через состояния в матрице. При этом важно чтобы было высокое подмешивание Г-долины (бесфононный переход идёт существенно быстрее). Такой процесс проиллюстрирован на рис. 1.13.

При дальнейшем сближении нанокристаллов хвосты волновых функций для электронов, локализованных в них, начинают перекрываться и становится возможным процесс туннелирования электрона непосредственно из одного нанокристалла в другой. При этом лучше туннелируют те электроны для которых лёгкая масса на-

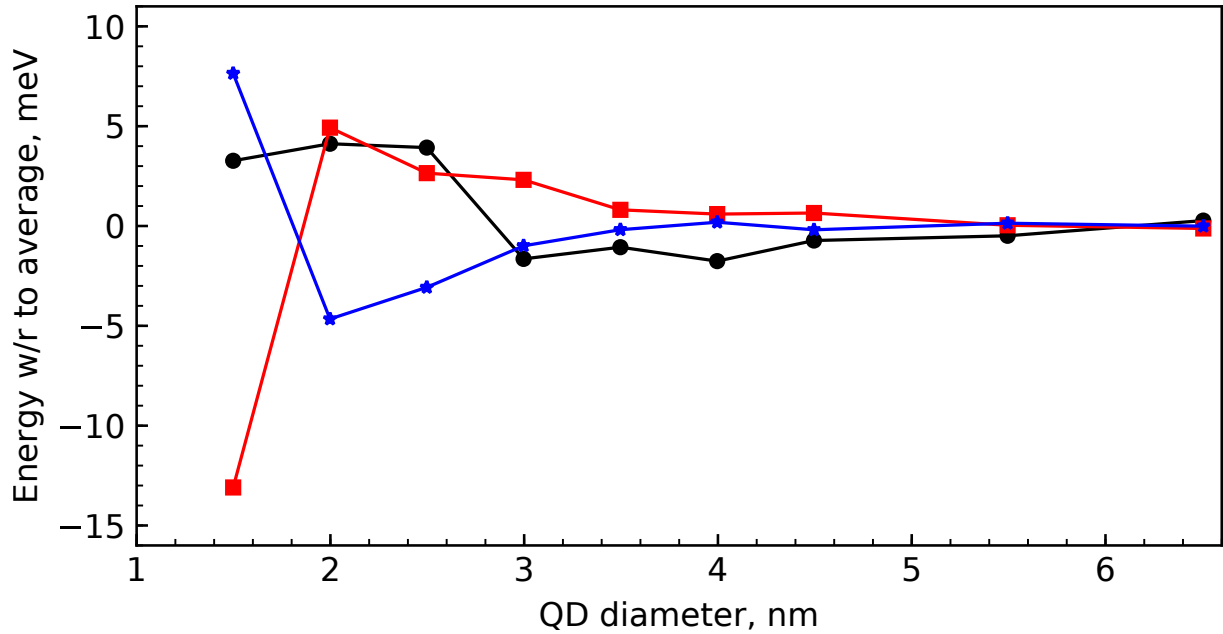


Рис. 1.12: Зависимость от размера нанокристалла: разницы дублетной и синглетной энергии (чёрная линия), триплетной и синглетной энергии (красная кривая) и триплетной и дублетной энергии (синяя кривая).

правлена вдоль оси цепочки (ось Z). На рис. 1.14 показаны два случая — разреженная цепочка (а) нанокристаллов и сжатая (b). Как видно из рисунка для случая разреженной цепочки туннельная связь слабая и присутствует долинное расщепление, туннелируют только электроны из долин, лежащих на осях X и Y , у которых вдоль оси Z направлена лёгкая масса, но величина образовавшихся таким образом минизон сопоставима с энергией долинного расщепления. Для случая сжатой цепочки туннелирование идёт значительно быстрее, долинное расщепление частично подавлено и туннелируют как “лёгкие” вдоль оси цепочки электроны, так и “тяжёлые”. Величина образовавшихся минизон для “лёгких” электронов существенно больше величины долинного расщепления для одиночного нанокристалла, для “тяжёлых” электронов это числа одного порядка.

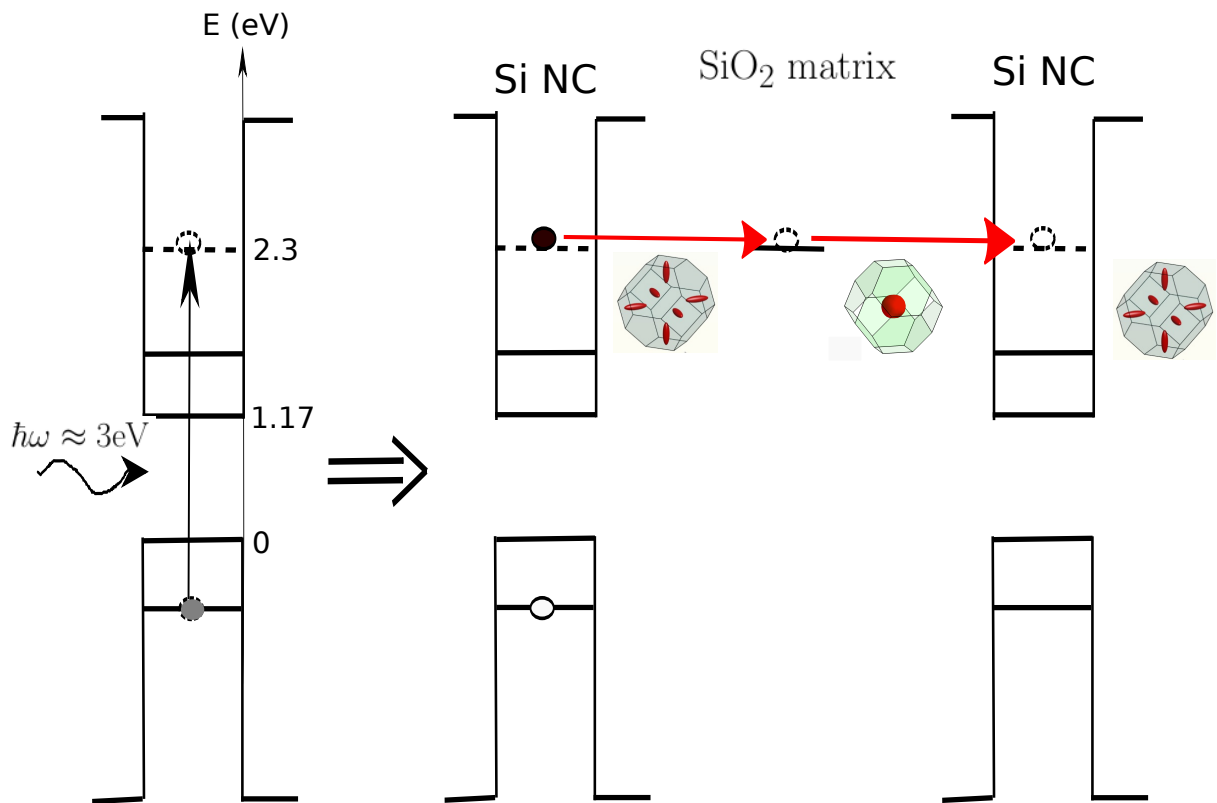


Рис. 1.13: Модель туннелирования генерированного светом электрона из одного нанокристалла в другой, через состояния в матрице.

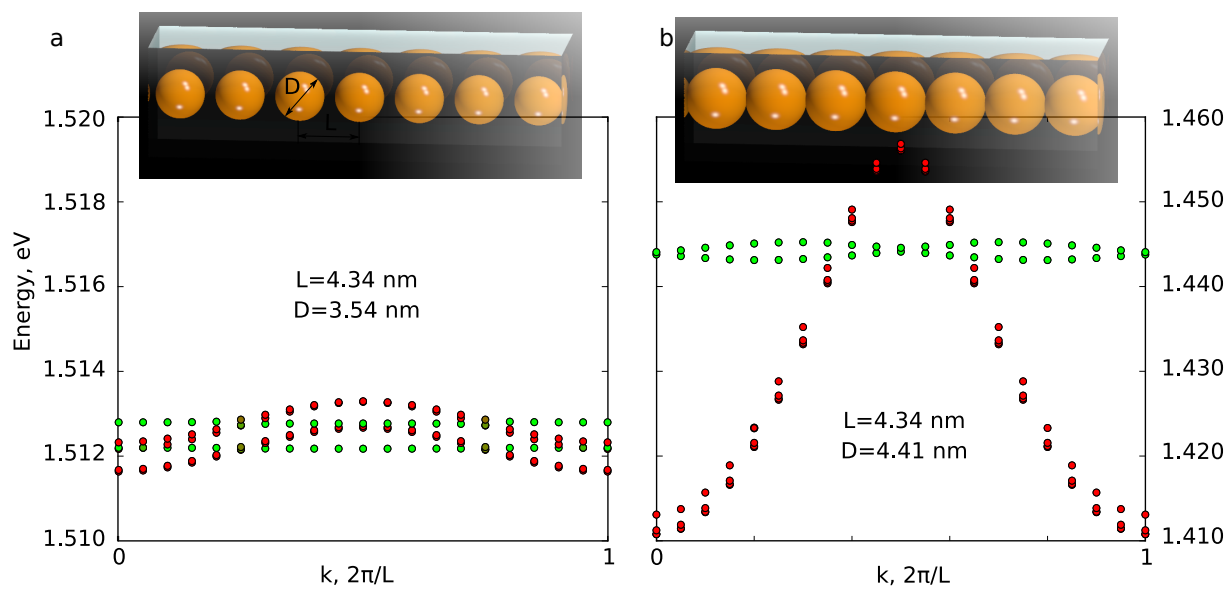


Рис. 1.14: Цепочки нанокристаллов. Красные точки — электроны локализованы вблизи точек X , лежащих на осях X и Y , зелёные — на оси Z (ось цепочки). Показаны два случая: (a) — нанокристаллы находятся относительно далеко (разреженная цепочка) и (b) — нанокристаллы находятся близко (сжатая цепочка).

1.5 Краткие итоги

В главе 1 получены следующие основные результаты:

- Высказана идея, о том что окружающую нанокристалл аморфную матрицу SiO_2 можно моделировать как β -кристоболит, пренебрегая эффектом беспорядка в матрице.
- Наличие электронных состояний в окрестности Γ -точки матрицы, лежащих по энергии на 0.85 эВ выше дна зоны проводимости объёмного кремния позволяет переходить горячим электронам в матрицу, или из матрицы в нанокристалл при условии высокого $\Gamma - X$ смешивания, что увеличивает величину сечения оптического поглощения.
- Проведено моделирование сечения поглощения и показано, что при аккуратном учёте фактора локального поля, результаты, полученные для одиночных кремниевых нанокристаллов с диаметром 3 нм, хорошо согласуются с экспериментальными данными.
- При формировании цепочки для электронных состояний снимается долинное вырождение и долинное расщепление существенно подавляется эффектом образования минизон. Ширины минизон увеличиваются по мере приближения нанокристаллов друг к другу. Эффекты туннелирования для дырок практически не выражены.

Глава 2

Моделирование кремний-германиевых нанокристаллов в матрице SiO_2

Твёрдый раствор SiGe имеет кристаллическую структуру подобную объёмному кремнию, что позволяет растить слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремниевой подложке, меняя долю германия в широком диапазоне от $x = 0$ (чистый кремний) до $x = 1$ (чистый германий). Этот материал широко используется в современной электронике. Изменение содержания Ge позволяет переключать электронную зонную структуру от объёмного кремния до объёмного германия. Важной особенностью $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ является высокая подвижность и хорошо отработанная технология производства. Эти особенности открыли путь использования $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для изготовления различных электронных приборов: высокочастотных транзисторов [50], длинноволновых инфракрасных детекторов [51], солнечных модулей на основе SiGe p-i-n структур [52].

Использование кремния и германия в оптоэлектронике ограничено фундаментальной особенностью, а именно непрямоzonностью: минимумы зоны проводимости лежат вблизи края зоны Бриллюэна, а максимум валентной зоны лежит в её центре. Однако, в нанокристаллах (NCs) электроны и дырки являются локализованы и не имеют строго определённого квазиимпульса в силу принципа неопределённости Гейзенберга. Это стимулировало быстрое развитие технологии, экспериментальных и теоретических работ по изучению оптических явлений в кремниевых и

германиевых наноструктурах. Существует большое количество обзоров и монографий посвящённых успешному применению кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 в оптоэлектронике, фотовольтаике и медицине (см. [8]).

В работе [53] была исследована фотолюминесценция сферических нанокристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ твёрдого раствора с диаметром 4-5 нм в матрице SiO_2 . как функция доли Ge. Образцы NC- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ были изготовлены путем совместного распыления Si, Ge и SiO_2 и отжигом при 1100°C . Недавно аналогичные НК, полученные с использованием той же методики, были детально изучены с помощью спектроскопии и спектроскопии с временным разрешением [54; 55].

Данная глава посвящена моделированию эмпирическим метода сильной связи (ЕТВ) [25] электронных состояний и энергетических уровней нанокристаллов SiGe, встроенных в матрицу SiO_2 , и представлены результаты для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нанокристаллов с содержанием германия x в диапазоне от $x = 0$ до $x = 1$. Распределения локальной плотности состояний в координатном и импульсном пространствах показывают переход минимума зоны проводимости из X -долины в L при росте содержания Ge, а также, что возбужденные электронные состояния с относительно малой энергией могут сильно проникать в матрицу SiO_2 .

2.1 Приближение виртуального кристалла для твёрдого раствора SiGe

Для моделирования твёрдого раствора методом эмпирической сильной связи (ЕТВ) широко используются два подхода. Можно рассмотреть случайно выбранное распределение атомов внутри структуры и усреднить его по реализациям [56]. Второй вариант — использовать приближение виртуального кристалла (VCA), которое является параметризацией ЕТВ, усредненной зонной структуры твёрдого раствора. Второй подход имеет свои ограничения: он действителен только в тех случаях, когда можно пренебречь эффектами из-за беспорядка в материале твёрдого раствора.

Недавно было показано [57], что для VCA в ЕТВ нет необходимости параметри-

зовать твёрдый раствор. По крайней мере, для тройных твёрдых растворов в семействах InGaAsSb и AlGaAs зонная структура твёрдого раствора может быть построена из параметров ЕТВ основных материалов. Если воспользоваться той же процедурой для твёрдого раствора SiGe, то параметры раствора ищутся на основе параметров Si и Ge. Постоянная решетки раствора определяется как линейная интерполяция между бинарными материалами (закон Вегарда). Затем параметры $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ твёрдого раствора находят в виде линейной интерполяции параметров ЕТВ Si и Ge.

В работе [57] показано, что точное описание потенциалов деформации бинарных материалов имеет решающее значение. Тогда зонная структура виртуального твёрдого раствора также будет точной. Параметризация для объемных Si и Ge (а также для связей SiGe), которая количественно воспроизводит все потенциалы деформации материалов, может быть найдена в работе [28].

Следуя [25], можно построить матричные элементы гамильтониана сильной связи, используя стандартную процедуру [20]. Параметры зависят от деформации: элементы матрицы переноса объемных Si и Ge масштабируются из-за изменения параметра решетки в соответствии со стандартным обобщенным законом Харрисона [25]

$$V_{m;ijk} = V_{m;ijk}^0 \left(\frac{a_m}{a_m^0} \right)^{n_{m;ijk}}, \quad (2.1)$$

где $V_{m;ijk}^0$ и a_m^0 параметры переноса и постоянная решётки для материала m (Si, Ge или SiGe), и $n_{m;ijk}$ является степенью в обобщенном законе Харрисона, эти параметры взяты из [28]. Константа решетки твёрдого раствора находится из линейной интерполяции:

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = (1 - x)a_{\text{Si}} + xa_{\text{Ge}}. \quad (2.2)$$

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

$$E_{\text{VBO}}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x) = E_{\text{VBO}}(\text{Ge}) \cdot x, \quad (2.3)$$

где $E_{\text{VBO}}(\text{Ge}) = 0.68$ эВ (см. [28]).

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

деформации.

$$E_{m;\beta} = E_{m;\beta}^0 + \alpha_{m;\beta} 3 \left(\frac{a_m}{a_m^0} - 1 \right), \quad (2.4)$$

где параметр α_β (β индекс базисных функций ЕТВ) также получен из работы [28]. Расщепление диагональных энергий пропорционально недиагональным компонентам тензора деформаций, введенного в [28; 57] не имеет отношения к построению параметров твёрдого раствора VCA, и в диссертации это обсуждаться не будет.

Было выявлено, что построенные параметры ЕТВ твёрдого раствора SiGe находятся в хорошем согласии с результатами, полученными с использованием случайно выбранных распределений атомов твёрдого раствора, которое можно найти в работе [28] (см. рис. 2.1).

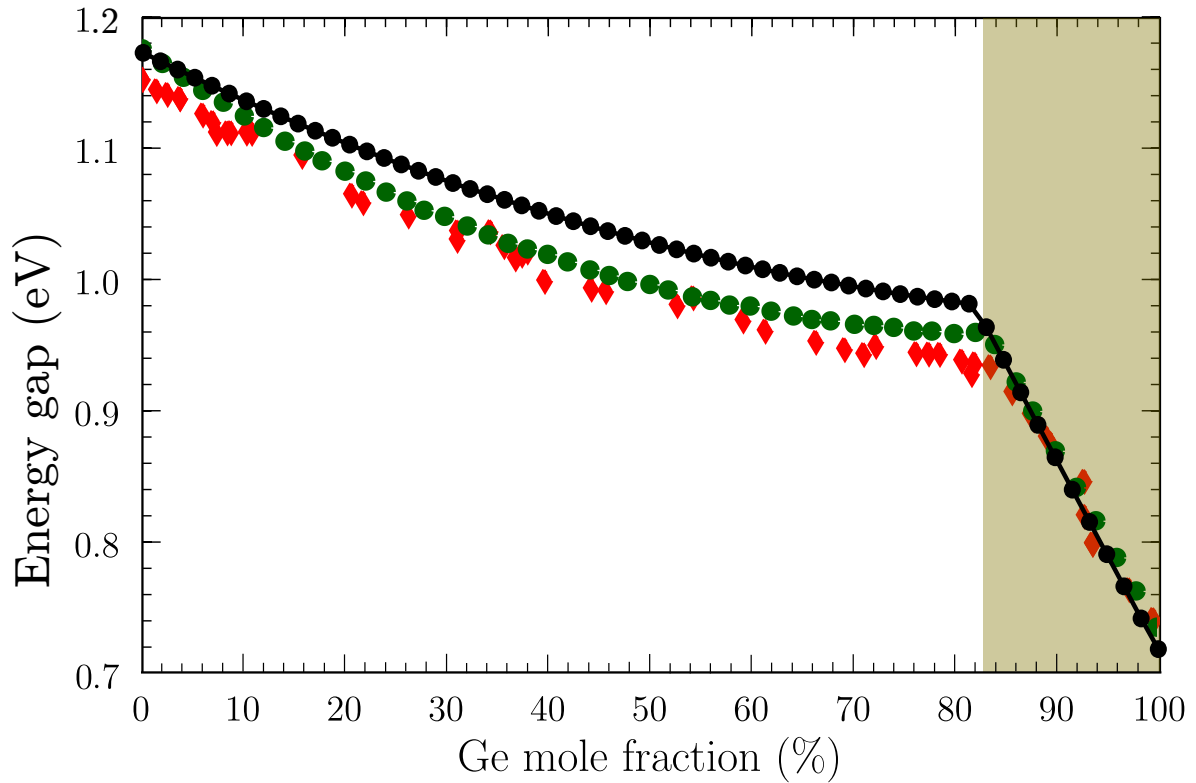


Рис. 2.1: Зависимость энергии запрещенной зоны от доли Ge. Черной сплошной линией с точками показаны результаты аппроксимации виртуального кристалла, зелёными точками показаны результаты из работы [28]; красными ромбиками — экспериментальные результаты [58]. Заштрихованная область показывает содержание Ge, где минимум зоны проводимости лежит в долине L .

2.2 Моделирования SiGe нанокристаллов в матрице SiO₂

При расчете состояний электронов и дырок в Si_{1-x}Ge_x нанокристаллах (NCs), внедрённых в аморфную матрицу SiO₂, для матрицы использован подход виртуального кристалла, при котором матрица моделировалась как виртуальный кристалл с структурой подобной β -кристобалиту, согласованной по величине постоянной решетки с объемным Si_{1-x}Ge_x. При моделировании нанокристаллов Si_{1-x}Ge_x в матрице SiO₂ нанокристалл, диаметром D , помещался в центр кубической ячейки со стороной L (см. Рис. 2.2). На такую сверх ячейку накладываются периодические граничные условия для отбрасывания поверхностных эффектов на её границе и сверх ячейка выбирается достаточно большой, чтобы пренебрегать туннелированием между соседними NCs ($L - D \simeq 2 \div 3$ нм). Нанокристалл диаметром D строится путем помещения “атомов” SiGe внутрь сферы диаметром $D + 0.5$ нм. Дополнительные 0.5 нм добавляются для компенсации эффектов интерфейса, аналогично [37].

В данной главе приводятся результаты с несколько другой энергией скачков краёв зон проводимости, E_{CBO} , и валентной, E_{VBO} , на границе Si нанокристалл/матрица, чем в главе 1. В расчётах, результат которых приводится в данной главе, E_{VBO} брался равным 4.5 эВ, что соответствует экспериментальным и теоретическим данным (см. статью [39] и ссылки в ней). В таблице 2.1 приводятся параметры Si и Ge из работы [28] а также “виртуального” β -кристобалита SiO₂. На рис. 2.3 показано взаимное расположение зон кремния германия и “SiO₂”.

Представлены результаты расчета энергии запрещённой зоны для нанокристаллов Si_{1-x}Ge_x с диаметрами 2, 3, 4, 5 и 6 нм в зависимости от содержания Ge x . на рис. 2.4. Значение диаметра НК соответствует нанокристаллу чистого кремния ($x = 0$). Для нанокристаллов твёрдого раствора Si_{1-x}Ge_x, ввиду того, что рассматривались NCs с одинаковым числом атомов, фактический диаметр больше указываемого $a_{Si_{1-x}Ge_x}/a_{Si}$.

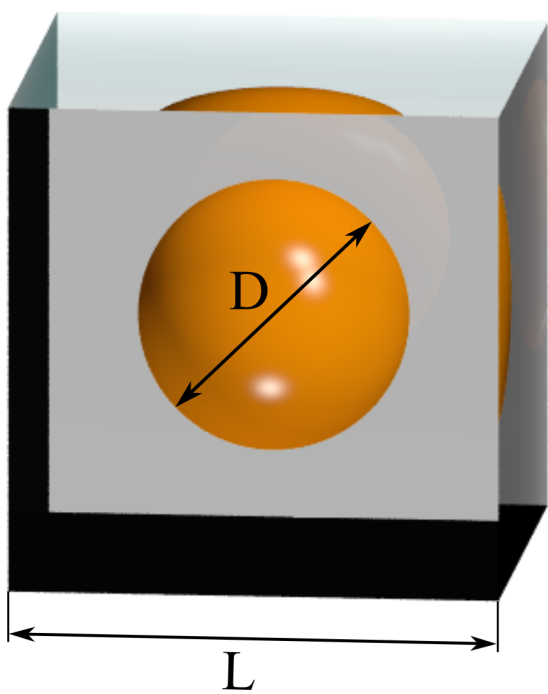


Рис. 2.2: Модель нанокристалла в SiO_2 используемая в расчёте. D — диаметр нанокристалла, L — размер сверхячейки виртуальной матрицы SiO_2 .

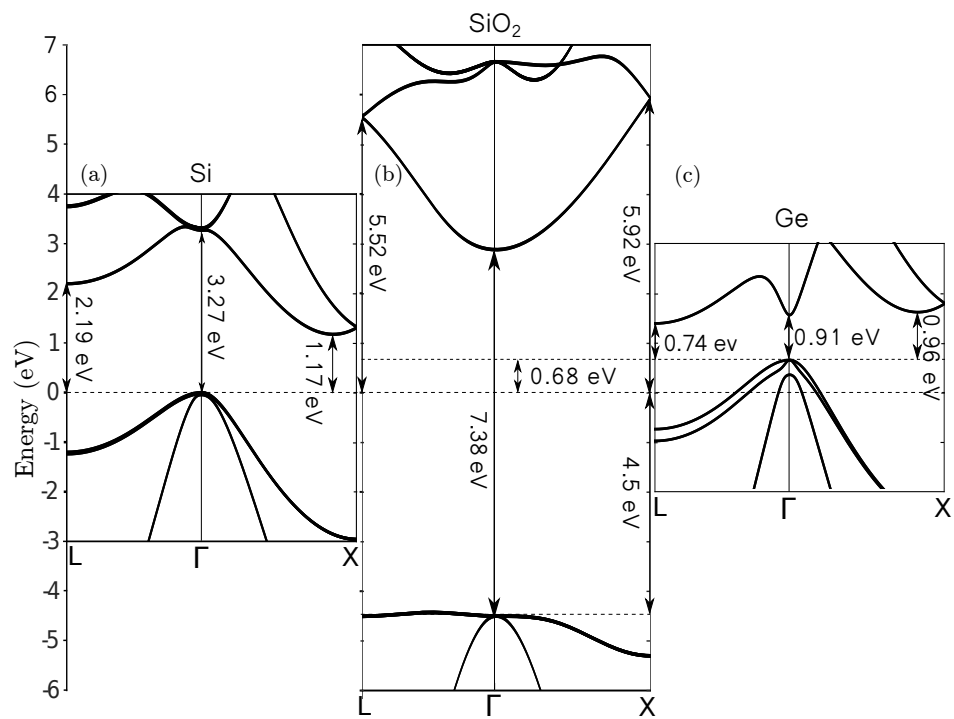


Рис. 2.3: Зонная структура кремния (а), β -кристобалита (b) и германия (с) вблизи запрещённой зоны.

Таблица 2.1: Параметры сильной связи Si, Ge и “SiO₂”. Параметры Si и Ge взяты из [28], параметры SiO₂ подобраны так, чтобы успешно воспроизводить зонную структуру β -квистобалита.

Параметры	Si	Ge	“SiO ₂ ”
a	5.4300	5.6600	5.4300
E_s	-2.5525	-4.0825	-5.3887
E_{s^*}	23.4461	23.2017	19.0914
E_p	4.4859	4.6347	3.3651
E_d	14.0105	12.1953	15.2249
$ss\sigma$	-1.8660	-1.4909	-2.4746
$s^*s^*\sigma$	-4.5133	-4.8612	-3.0102
$ss^*\sigma$	-1.3911	-1.5948	-1.6979
$sp\sigma$	2.9107	2.9128	4.6410
$s^*p\sigma$	3.0682	2.9204	3.1304
$sd\sigma$	-2.2399	-2.1011	-1.4667
$s^*d\sigma$	-0.7771	-0.2356	-4.5602
$pp\sigma$	4.0848	4.3662	5.3197
$pp\pi$	-1.4921	-1.5831	-0.8973
$pd\sigma$	-1.6666	-1.6011	-2.5065
$pd\pi$	2.3994	2.3698	1.2360
$dd\sigma$	-1.8295	-1.1548	-5.4400
$dd\pi$	3.0818	2.3004	-0.1236
$dd\delta$	-1.5668	-1.1939	-2.0642
$\Delta/3$	0.0185	0.1274	0.0000

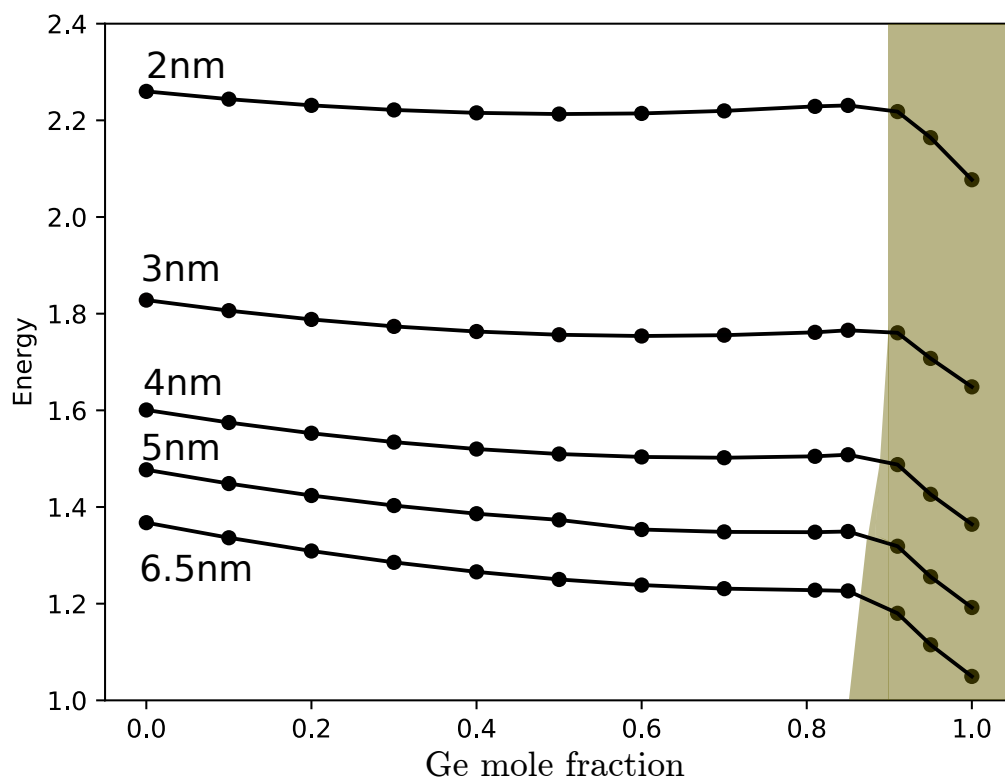


Рис. 2.4: Запрещённая зона как функция от доли Ge для SiGe NCs в матрице SiO₂ для нанокристаллов с диаметрами $D = 2$ nm; $D = 3$ nm; $D = 4$ nm; $D = 5$ nm и $D = 6$ nm. Заштрихованная область выделяет область, в которой минимум зоны проводимости в НК расположен в долинах L .

2.3 Обсуждения результатов

Прежде всего стоит отметить хорошую согласованность между подробной моделью твёрдого раствора SiGe, полученной в виде усреднения по реализациям случайного распределения атомов обоих типов в большой сверх ячейке и приближением простого виртуального кристалла. В дополнение к простоте, VCA позволяет намного проще анализировать поведение зонной структуры, так как объёмные состояния не нуждаются в дополнительной процедуре, чтобы выявить долинную структуру состояний. В частности, это позволяет однозначно приписать плечо на рис. 2.1 к пересечению между самой низкой долиной X в твёрдом растворе SiGe с низким содержанием Ge и самой низкой долиной L в твёрдом растворе SiGe с высоким содержанием Ge.

Детальный анализ зонной структуры SiO₂ позволил построить параметры сильной связи виртуального кристалла, который воспроизводит все важные особенности структуры зон β -кристаболита. Это позволяет использовать ЕТВ для вычисления состояний в относительно больших нанокристаллах с учетом туннелирования состояний в матрицу и долинного смешивания. Важно, что в этом случае преимущество метода сильной связи заключается не в подробном описании свойств интерфейса и/или химии контакта между SiGe и SiO₂, что выходит за рамки диссертации, а в том, что количественно и подробно могут быть описаны зонные структуры всех материалов в полной зоне Бриллюэна и возможен точный (в рамках модели) учет взаимодействия между состояниями в разных долинах.

Расчеты показывают, что зонная структура раствора SiGe качественно отражается на структуре состояний в нанокристаллах. Однако есть некоторые изменения. Во-первых, положение точки пересечения $X - L$ смещается в сторону высокого содержания Ge в малых NCs, см. рис. 2.4. Во-вторых, для малых NCs зависимость ширины запрещенной зоны от содержания Ge практически отсутствует. Это объясняется противоположным влиянием изменения ширины запрещенной зоны и изменения эффективной массы. В результате для NCs промежуточного размера влияние

содержания Ge на запрещенную зону NC сильно подавляется, и ширина запрещенной зоны для NCs размером 2-3 нм постоянна, когда содержание Ge находится в диапазоне 0.0-0.85. Нанокристаллы в данных расчетах номинально не напряжены.

Чтобы более детально продемонстрировать переход минимума зоны проводимости из X -долины в L -долину пересечение, на рис. 2.5 показана энергия двух первых электронных уровней в долинах L и X как функция доли Ge для НК Si диаметром 4 нм. Ясно показано, что простое пересечение уровней как функция от доли Ge идёт почти без смешивания долин. Заметим, что уровни в X -долинах являются 12-кратно вырождены, а в L -долинах — 8-кратно. Это вырождение слегка устраняется смешиванием долины интерфейсами [59], но расщепление мало по сравнению с расстоянием между уровнями.

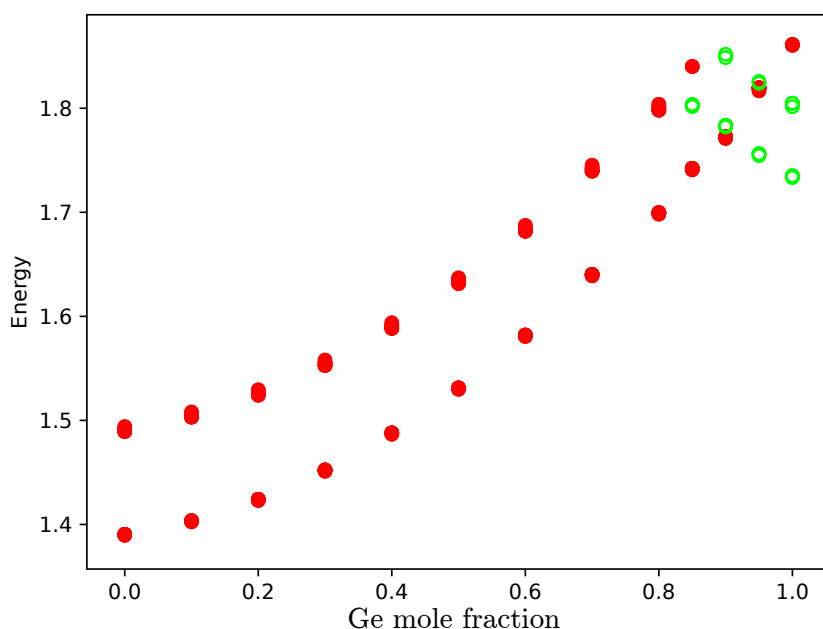


Рис. 2.5: Энергия первых двух электронных уровней квантования как функция доли Ge для НК диаметром $D = 4$ нм. Красными точками показаны состояния, локализованные вблизи долин X , в зеленых кружках — состояния, локализованные в долинах L .

Также отметим, что электронные состояния, делокализованные в матрице для реальных структур, в большинстве экспериментальных условий будут слабо локализованы кулоновским взаимодействием с дыркой внутри НК, образующей экситоны II типа.

Чтобы получить общую картину состояний электронов и дырок, на рис. 2.6 продемонстрирована локальная плотность состояний в координатном и импульсном пространстве для нанокристаллов с диаметром 3 нм. Из локальной плотности состояний (LDOS) видно, что близкое расположение зоны проводимости матрицы способствует сильному проникновению горячих электронов в матрицу когда энергия электронов достигает состояний в матрице. Интересной особенностью туннелирования в матрицу является то, что LDOS более “смазана” для нанокристаллов Ge.

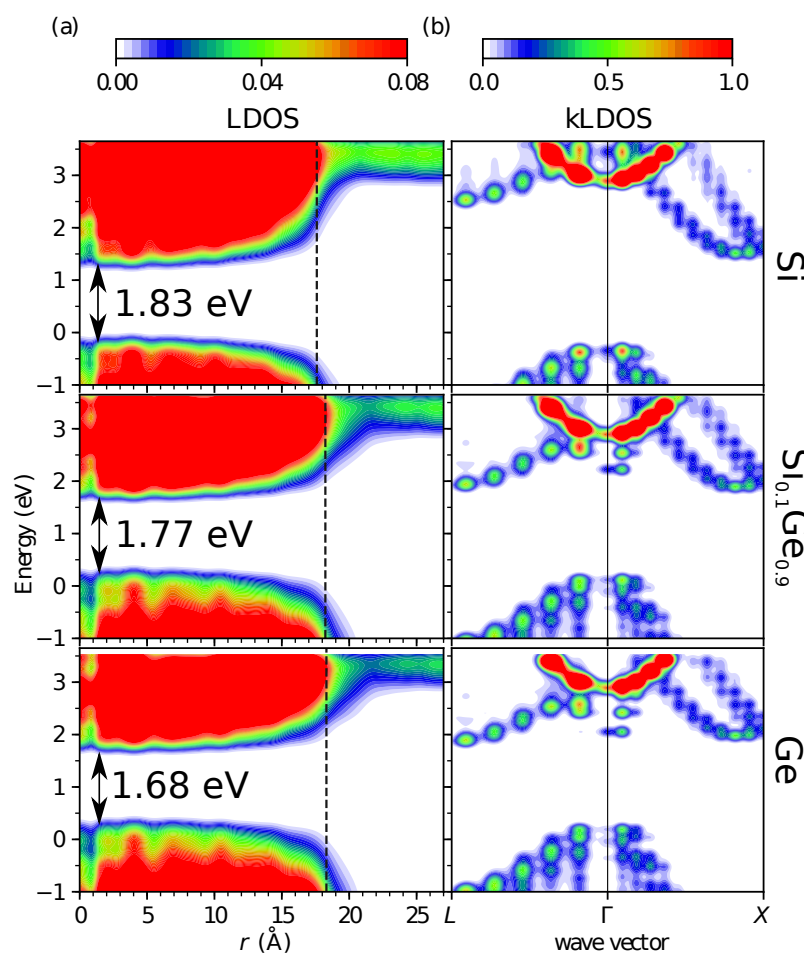


Рис. 2.6: Распределение локальной электронной плотности состояний в r (a) и k -пространстве (b) для SiGe NCs размером 3 нм с различной долей Ge.

Во второй колонке рис. 2.6 LDOS в k -пространстве (детали расчёта см. [57]) показано, что состояния повторяют зонную структуру твёрдого раствора. Явная локали-

зация состояний вблизи характерных точек зоны Бриллюэна соответствует положению L , Γ и X долин для Ge NCs, и только X долин для Si NCs. Заметим, что вклад Γ долины в Si NCs является вкладом не от состояний в нанокристалле, а от состояний в матрице SiO_2 : Γ долина кремния лежит существенно выше максимума энергии, показанного на рисунке.

2.3.1 Вычисление сечения поглощения для кремний-германиевых нанокристаллов

В этом параграфе представлены результаты моделирования оптического поглощения SiGe NCs в матрице SiO_2 , проведённого эмпирическим методом сильной связи. Аморфная матрица диоксида кремния, как было сказано ранее, моделировалась как кристалл с зонной структурой подобной β -кристобалиту, согласованной по величине постоянной решетки с твёрдым раствором SiGe. Сечение поглощения вычислялось через матричный элемент оператора скорости, согласно формуле 1.10. При этом скачок края зоны проводимости на границе нанокристалл/матрица $E_{CBO} = 0.85$ эВ и фактор локального поля учитывался согласно формуле 1.12. Для кремния, германия и твёрдого раствора SiGe учитывалась зависимость фактора локального поля от частоты (см. рис. 2.7).

На рис. 2.8 приведены зависимости сечений бесфононного поглощения от энергии падающего фотона для нанокристаллов с диаметрами 2.5 (a), 3 (b) и 3.5 нм (c). Из рисунка видно, что сечение поглощения сильно зависит от доли Ge и растёт с её увеличением. Это обусловлено тем что электронные состояния в Γ -точке для кремниевых нанокристаллов (или с малой долей германия) лежат по энергии достаточно высоко (3.4 эВ объёмный кремний) и в поглощение фотонов с энергиями, показанными на рисунке, вносят вклад только переходы в матрице и на интерфейсе нанокристалл/матрица. А для германиевых нанокристаллов (или с большой долей германия) помимо большей интенсивности переходов, обусловленных малой шириной зоны, существует прямое оптическое поглощение в самом нанокристалле фотонов с энергиями, показанными на рисунке.

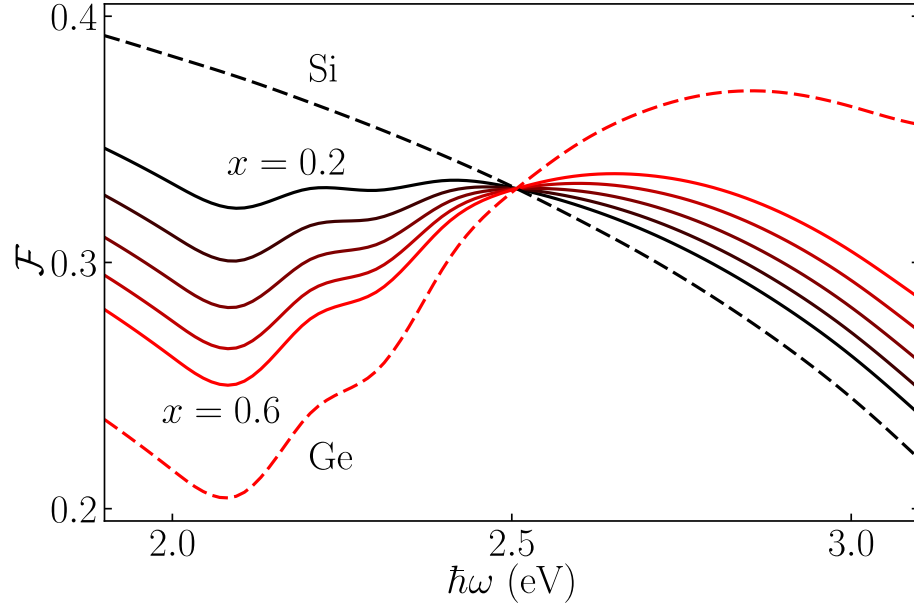


Рис. 2.7: Фактор локального поля, \mathcal{F} , как функция энергии фотона для сферических Si (чёрный пунктир), Ge (красный пунктир) и твёрдого раствора SiGe (сплошные линии) нанокристаллов, внедрённых в матрицу SiO₂. Цветом показана доля германия x : 0.2 (чёрный), 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6 (красный). Эти данные взяты из работ [60] и [61].

Точное знание пространственного распределения локальной электронной плотности, полученной с помощью волновых функций сильной связи, позволило при вычислении сечения поглощения разделить матричные элементы пространственно разделённых оптических переходов и аккуратно учитывать для них фактор локального поля. Рассматривались переходы матрица-матрица ($\mathbf{v}_{ss} = \langle \psi_s^f | \mathbf{v} | \psi_s^i \rangle$) — при вычислении сечения поглощения фактор локального поля не учитывался; переходы нанокристалл-нанокристалл ($\mathbf{v}_{cc} = \langle \psi_c^f | \mathbf{v} | \psi_c^i \rangle$) — сечение умножалось на \mathcal{F}^2 ; переходы на интерфейсе ($\mathbf{v}_{int} = \mathbf{v}_{sc} + \mathbf{v}_{cs}$) — сечение умножалось на \mathcal{F} . При этом рассматривались только бесфононные переходы (см. работу [A4]).

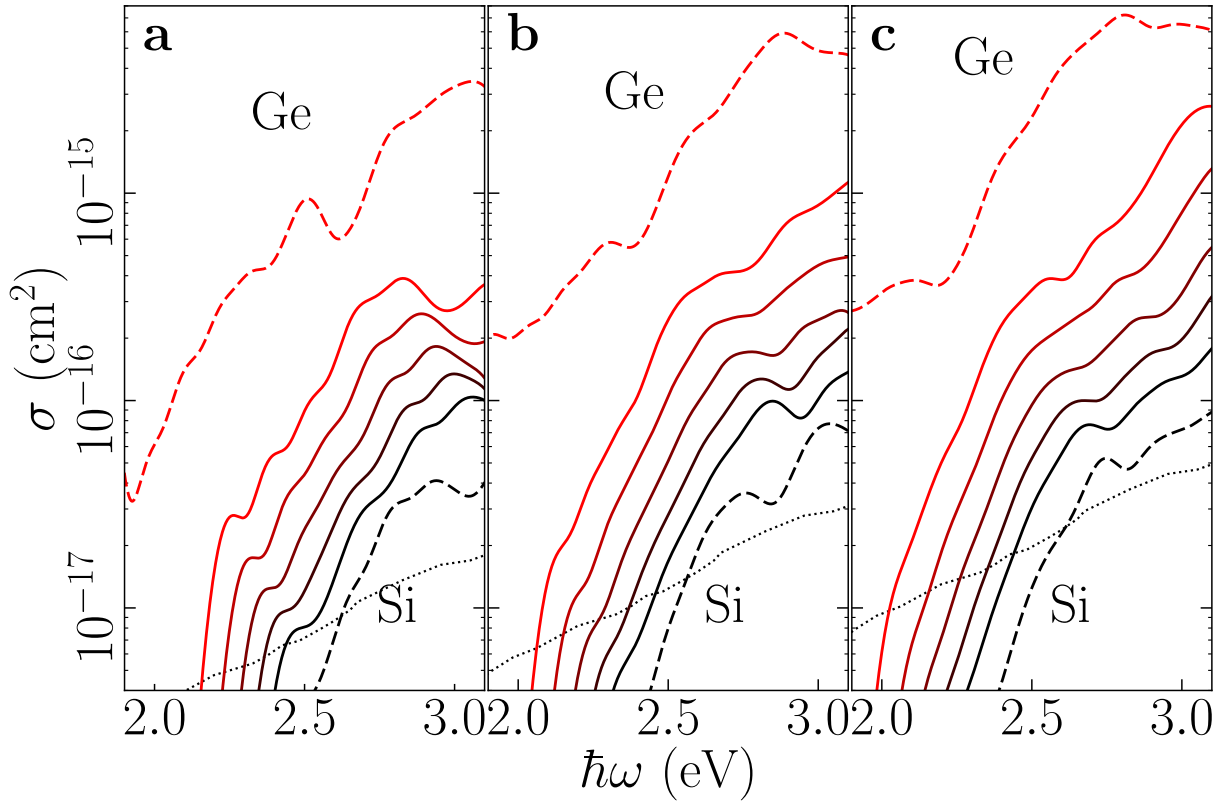


Рис. 2.8: Сечение поглощения, σ , сферических Si (чёрный пунктир), Ge (красный пунктир) и твёрдого раствора SiGe (сплошные линии) нанокристаллов а) $D \approx 2.5$ нм, б) 3 нм и в) 3.5 нм. Цветом показана доля германия x : 0.2 (чёрный), 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6 (красный).

2.4 Краткие итоги

В главе 2 получены следующие основные результаты:

- Показано, что моделирование на основе метода сильной связи с использованием приближения виртуального кристалла как для твёрдого раствора SiGe так и для аморфного SiO₂ является эффективным приближением для расчёта электронных состояний в нанокристаллах SiGe, внедрённых в SiO₂.
- Для нанокристаллов с преобладающей долей Si горячие электроны, локализованные в нанокристалле с энергией квантования выше 1.7 эВ становятся делокализованными за счёт перехода в матрицу в результате Γ - X смешивания.

- Найдена зависимость сечения бесфононного поглощения от энергии возбуждающего фотона в широком энергетическом диапазоне для германий-кремниевых нанокристаллов с различной долей германия.

Глава 3

Моделирование кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H

В данной главе изложены основные свойства аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) и приведены результаты моделирования экситонного состояния в нанокристаллах разного диаметра, вычислены вероятности захвата электронов и дырок в нанокристаллы, а также вероятности резонансного туннелирования электронов из нанокристаллов на ближайшее хвостовое состояние аморфной матрицы и дальнейшего туннелирования вглубь матрицы.

Все расчёты, результаты которых приведены в этой главе, выполнены в приближении эффективной массы. При этом не учитывалась анизотропия массы для электронов и гофрировка валентной зоны для дырок и в качестве массы для электронов и дырок — использовались массы плотности состояний.

3.1 Особенности аморфного кремния

3.1.1 Исторические предпосылки

Довольно долго считалось, что аморфные твёрдые тела не могут обладать полупроводниковыми свойствами. Однако, в 1955 году Б.Т. Коломиец (СССР) и ряд его сотрудников обнаружили, что халькогенидные стёкла обладают полупроводниковыми свойствами [62]. Интерес к аморфным полупроводникам, возникший после этого события сначала затрагивал только халькогенидные стёкла, которые успешно

применялись в ксерографии.

Аморфный кремний (a-Si) начал исследоваться в 60-х годах прошлого века. Сначала исследовался не гидрогенизированный a-Si, получаемый термическим распылением, но высокая плотность дефектов не позволяла легировать материал, что делало его бесполезным для приборостроения [63]. Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) впервые был получен британской исследовательской группой под руководством Р. С. Читтика в 1969 году [64]. Для получения материала они использовали метод плазмохимического осаждения (ПХО). Суть этого метода в том, что электрическая плазма возбуждается и возникает тлеющий разряд, вызывающий диссоциацию молекул моносилана (SiH_4), которые потом осаждаются на горячую подложку. Реактор Читтика представлял из себя кварцевую камеру, плазма в которой возбуждалась с помощью внешнего соленоида. В ходе дальнейших экспериментов эта группа наблюдала падение плотности дефектов и рост проводимости материала, а также инфракрасные линии в спектрах образцов, впоследствии интерпретированные как колебания связей кремний-водород [64; 65].

Эксперименты группы В. Э. Спира из университета в Данди (Великобритания) показали возможность использования a-Si:H в приборостроении благодаря высокой подвижности носителей заряда и хорошей фотопроводимости, а также низкой плотности дефектов [66; 67]. Эта группа также определила возможность получения легированного a-Si:H n-типа посредством добавления к моносилану фосфина (PH_3) или диборана (B_2H_6) для получения p-типа [68]. Это открытие побудило большой интерес к аморфному кремнию.

Параллельно с этими группами работала группа У. Пола в Гарвардском университете (США), которая исследовала аморфные кремний и германий, выращенные методом термического распыления, начиная с конца 60-х годов прошлого века [69]. Они столкнулись с высокой плотностью дефектов в выращенных материалах. Для решения этой проблемы было предложено добавлять водород к осаждаемому материалу. Они также получили хорошие электронные свойства и продемонстрировали

возможность легировать материал. Их эксперименты показали, что водорода в образцах содержится около 10 атомных %, а также в них наблюдалось инфракрасное излучение на частоте близкой к 2 кГц для Si-H и к 1.8 кГц для Ge-H связей.

Солнечные элементы (СЭ) на основе a-Si:H начали исследоваться Д. Карлсоном и К. Вронским [70]. Они впервые создали успешный фотовольтаический модуль с коэффициентом преобразования 2-3%. В 1977 году Д. Карлсоном [71] были созданы солнечные элементы с барьером Шоттки Pt/a-Si:H, имеющие КПД 5.5%. Достижение КПД такого уровня на начальных стадиях разработок в значительной степени способствовало привлечению внимания учёных к области фотовольтаических исследований. Впервые солнечный элемент на основе p-i-n-структуры был изготовлен в 1978 году группой Й. Хамакавы [72] с КПД=4.5%. В 1980 году фирма Sanyo впервые использовала СЭ на основе a-Si:H в коммерческих целях для питания ручных калькуляторов (эффективность СЭ на основе a-Si:H больше для света от люминесцентных ламп, чем для солнечного). С этого времени началось массовое производство СЭ на основе аморфного кремния. В дальнейшем, в результате исследований Карлсона и Вронского и ряда других групп эффективность таких элементов росла примерно на 1 процент каждый год и уже к 1989 году достигла 12-14% [63].

3.1.2 Электронные свойства аморфного кремния

Для аморфного кремния свойственно наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего. Поэтому те теоретические методы, которые используют для описания кристаллических полупроводников совершенно не подходят для аморфных.

Чистому a-Si свойственна фотоиндуцированная деградация материала — эффект Стеблера-Вронского [73]. Проявляется он в виде уменьшения проводимости материала при облучении светом и является следствием образования новых оборванных связей. Решение — пассивация водородом оборванных связей.

Единой теории аморфных полупроводников не существует до сих пор. Одним из первых теоретических методов для изучения неупорядоченных систем был метод непрерывной случайной сетки, предложенный У. Х. Захариасеном в 1932 году [74].

Он предложил этот метод для описания стёкол. Суть этого метода в том что атомная структура заменяется случайной сеткой, в которой каждый атом (узел сетки) имеет определённое координационное число. В такой модели у аморфного материала существуют только координационные дефекты, которые проявляются как оборванные связи и возникают тогда, когда количество ближайших соседей, даваемых атому сеткой не совпадает с тем числом, которое необходимо для насыщения его связей. В кристаллическом же полупроводнике точечным дефектом считается любой атом вставший на место атома решётки или в междоузлие, а также отсутствие атома в узле решётке. В модели Захариасена каждому атому приписывается не одно и то же количество ближайших соседей а произвольное число. При этом такая сетка может удовлетворить любую координацию связей, которая необходима атому для насыщения его валентных связей. В том случае, если та координация связей, которая необходима атому, совпадает с той, которую даёт ему непрерывная случайная сетка, такой атом не является дефектом. Так в а-Si вместо атома кремния может встать водород, не образуя дефекта, а часть атомов кремния образует дефекты, поскольку координации узлов сетки не удовлетворяют четверной. Эти дефекты проявляются в виде оборванных связей [63; 75] и расположены по энергии в центре запрещённой зоны. На рис. 3.1 изображена двумерная иллюстрация непрерывной случайной сетки для аморфных тел. Видны флуктуации числа соседей.

Одной из особенностей аморфных полупроводников является сложность, а в ряде случаев и невозможность получения n- и p-типа легирования. Связано это с тем, что с одной стороны непрерывная случайная сетка даёт части атомов примеси ту координацию связи, которая необходима для насыщения их связей, с другой стороны, с тем, что у аморфных полупроводников высокая плотность состояний на дефектном уровне и чтобы ощутимо сдвинуть уровень Ферми нужно легировать до концентраций $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а это сделать крайне трудно. Эти причины и объясняют тот факт, что а-Si не удавалось легировать. В случае а-Si:H дефектная плотность состояний становится очень низкой (почти все оборванные связи пассивированы

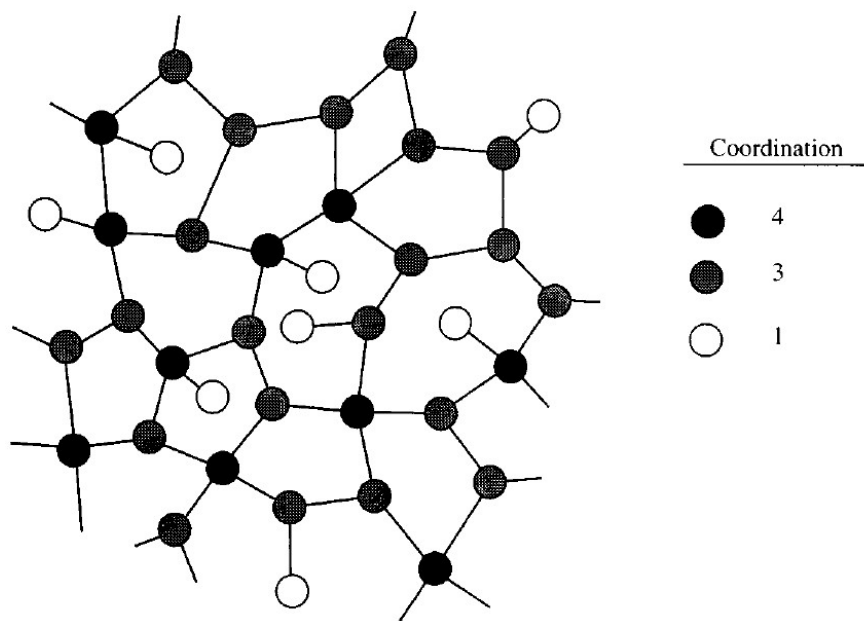


Рис. 3.1: Двумерная иллюстрация непрерывной случайной сетки для аморфных тел, согласно модели Захариасена.

водородом) и легирование становится возможным [66–69].

Помимо оборванных связей в a -Si существуют флуктуации длин связей и углов между ними. Из-за этого хвосты плотности состояний проникают в запрещённую зону [63; 76] (см. рис. 3.2). В связи с тем, что в запрещённой зоне существуют хвостовые состояния а также дефектные уровни и там имеет место быть непрерывный спектр, то термин запрещённая зона — не совсем корректный. Для аморфных полупроводников вводят вместо этого два других — щель подвижности и оптическая щель. Щель подвижности — тот энергетический диапазон в котором возможна только прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Та энергия начиная с которой подвижность для носителя заряда начинает происходить по делокализованным состояниям называется краем подвижности или уровнем протекания для соответствующего носителя заряда. Край подвижности для электронов обозначают E_C , а для дырок — E_V . При нулевой температуре в проводимость вносят вклад только те электроны, энергия которых выше E_C , и дырки, энергия которых ниже

E_V . Оптическая щель равна энергии кванта света, испущенного при излучательной рекомбинации носителей заряда. Она меньше щели подвижности, поскольку носители заряда после термализации на края подвижности спускаются на хвостовые состояния и оттуда происходит рекомбинация.

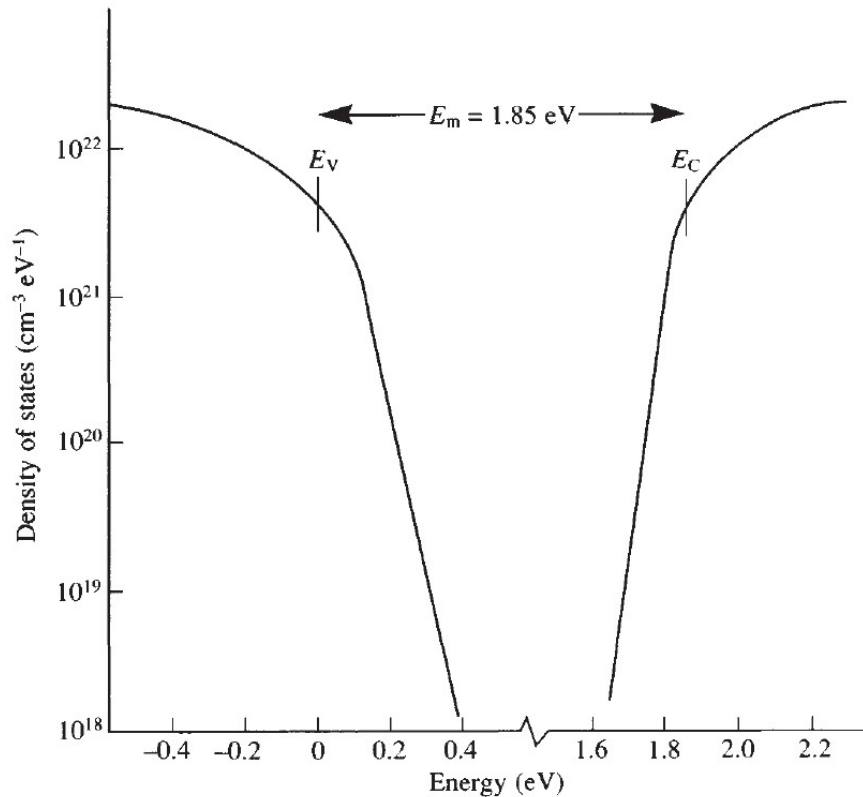


Рис. 3.2: Плотность состояний в запрещённой зоне аморфного кремния вблизи уровней протекания. Отмечены уровни протекания E_V и E_C для дырок и электронов соответственно и щель подвижности E_m . Видно, как хвосты плотности состояний проникают в неё.

В кристаллическом полупроводнике волновая функция делокализована и распространена на весь кристалл. В этом случае выполняется теорема Блоха. В аморфном полупроводнике из-за сильного рассеяния электронов и дырок на неупорядоченном потенциале атомной решётки волновая функция склонна к локализации. Локализация обычно описывается с помощью модели Андерсона [77], в которой неупорядоченные состояния описываются трёхмерной периодической решёткой потенциальных ям различной глубины с концентрацией $N = a^{-3}$ (a — период ре-

шётки), при этом уровни в ямах разбросаны в энергетическом интервале W и их функция распределения в этом интервале постоянна. За точку отсчёта энергии принимается середина интервала W . Одномерная иллюстрация модели Андерсона а также функция распределения энергии приведены на рис. 3.3. Вероятность перехода носителя заряда из одной ямы в другую определяется интегралом перекрытия волновых функций, который выглядит так:

$$J = \int \psi_1 * \hat{H} \psi_2 d^3 r \propto \exp\left(-\frac{r_{12}}{a_B}\right), \quad (3.1)$$

где r_{12} — расстояние между ямами 1 и 2.

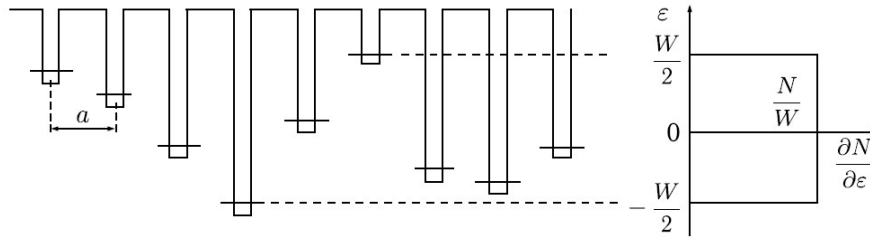


Рис. 3.3: Одномерная иллюстрация модели Андерсона и функция распределения энергий.

В модели Андерсона вводится критерий J/W , который характеризует насколько носители заряда локализованы. В случае когда $J/W \rightarrow 0$ — всё локализовано и волновая функция носителя заряда принадлежит локальному потенциалу, когда $J/W \rightarrow \infty$ всё делокализовано и волновая функция распространяется на весь кристалл. В аморфном полупроводнике из-за наличия ближнего порядка атомный потенциал не настолько разупорядочен, чтобы обеспечить полную локализацию носителей заряда, но, из-за отсутствия дальнего порядка, он достаточно разупорядочен, чтобы обеспечить проникновение хвостов плотности состояний в щель подвижности. Проникновение хвоста плотности состояний за край подвижности в модели Андерсона изображено на рис. 3.4.

Из-за флуктуации атомного потенциала для аморфных полупроводников характерно невыполнение закона сохранения импульса. Из-за этого непрямые оптиче-

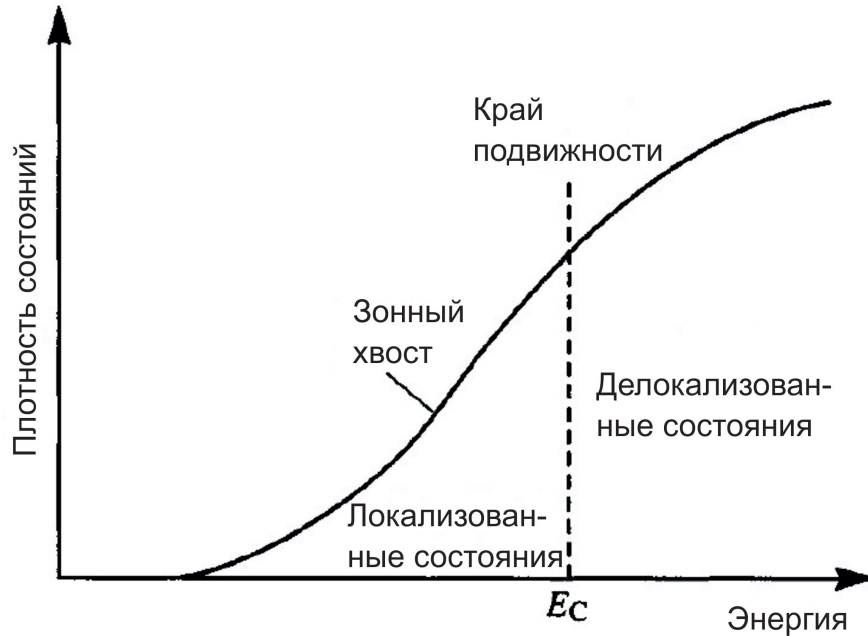


Рис. 3.4: Плотность состояний вблизи края зоны в аморфном полупроводнике, охватывающая локализованные и делокализованные состояния, разделённые краем подвижности.

ские переходы больше не запрещены правилами отбора и все аморфные полупроводники, для оптических переходов, являются прямозонными.

Проводимость выше края подвижности осуществляется с помощью термически активированных носителей заряда с уровня E_F и определяется следующим соотношением:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{oe} e^{-(E_C - E_F)/kT}, \quad (3.2)$$

где σ_{oe} — средняя проводимость выше порога подвижности. Энергия активации определяется как энергетический зазор между краем подвижности и энергией Ферми, и варьируется от почти 1 эВ в нелегированного a-Si:H до 0,1 эВ в материале n-типа.

Проводимость на хвостовых состояниях это прыжковая проводимость и происходит она из-за того что волновые функции на этих состояниях перекрываются и возможно туннелирование носителей заряда резонансно или с испусканием (поглощением) фонона. Этот механизм проводимости определяется следующим соот-

ношением:

$$\sigma_{tail} = \sigma_{ot} e^{-(E_{CT}-E_F)/kT}, \quad (3.3)$$

где E_{CT} — средняя энергия для хвостовой проводимости. Пред экспонента σ_{ot} зависит от плотности состояний и перекрытия волновых функций и меньше, чем σ_{oe} . С другой стороны, E_{CT} ближе к E_F , чем E_C , так что экспоненциальный член компенсирует меньшую пред экспоненту, особенно при низкой температуре.

Проводимость дефектных состояний также является прыжковой и практически не зависит от температуры. При низкой температуре имеет тенденцию доминировать. Но данный тип проводимости имеет смысл рассматривать только в материалах с высокой плотностью дефектов. Аморфный гидрогенизированный кремний из-за пассивации оборванных связей водородом не является таким материалом.

3.2 Моделирование транспорта в плёнках a-Si:H с Si нанокристаллами

В данном параграфе приводятся результаты моделирование транспорта носителей заряда в a-Si:H с кремниевыми нанокристаллами (Si-NCs). В таком материале уровни размерного квантования в Si-NCs существуют на фоне хвостовых состояний матрицы a-Si:H (см. рис. 3.5).

Рассмотрим случай, когда носители заряда возникают в a-Si:H выше соответствующих уровней протекания в результате поглощения света. После последующей термализации они довольно быстро теряют энергию и опускаются на уровни протекания. Существуют два конкурирующих механизма дальнейшей рекомбинации таких носителей заряда — рекомбинация с участием нанокристаллов (рис. 3.6 (3)) и рекомбинация в матрице (рис. 3.6 (2)) [78]. При этом они могут захватываться в нанокристалл как с уровня протекания так и с хвостового состояния. Для фотозвуждённых в нанокристалле носителей заряда релаксация происходит за счёт спуска по уровням размерного квантования (рис. 3.6 (1)). Для захваченных в нанокристалл носителей заряда существуют два конкурирующих механизма ухода —

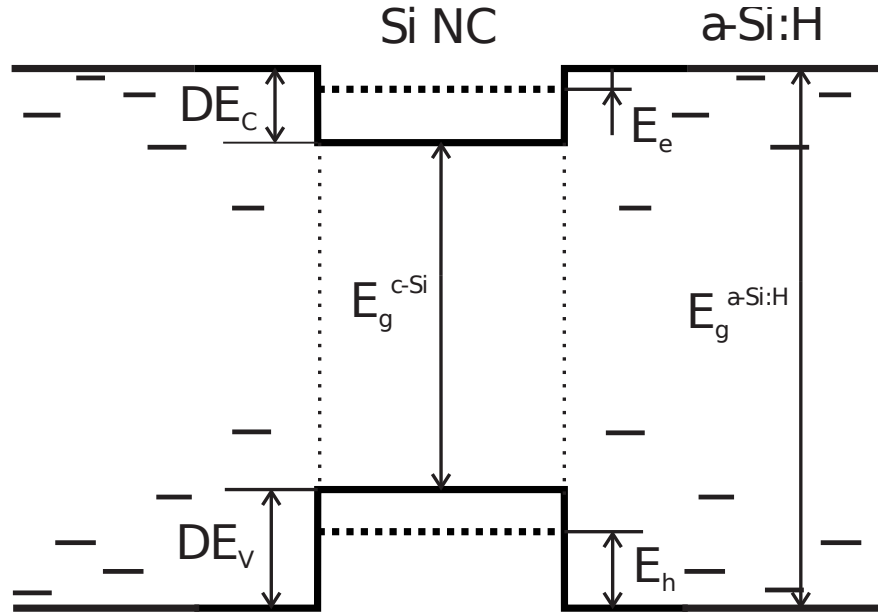


Рис. 3.5: Схема зонной диаграммы a-Si:H с Si-NCs. Горизонтальным пунктиром обозначены уровни локализации для электронов и дырок, вертикальный пунктир – граница нанокристалла. Короткими горизонтальными штрихами показано наличие хвостовых состояний в матрице a-Si:H. ΔE_C и ΔE_V – скачки потенциала на границе c-Si/a-Si:H для электронов и дырок соответственно.

резонансное туннелирование на ближайшее хвостовое состояние и излучательная рекомбинация в нанокристаллах.

3.2.1 Уровни локализации в кремниевых нанокристаллах для электронов и дырок

Щель подвижности для исследуемого материала составляет $1.8 \div 1.85$ эВ [63]. При расчётах для неё использовалось значение 1.82 эВ. Скачок энергетического потенциала на границе матрицы a-Si:H и Si-NC для дырок равен $\Delta E_V = 0.4$ эВ согласно работе [79], где он был экспериментально исследован. В диссертации для электронов в качестве скачка потенциала на границе Si-NC/a-Si:H использовалось значение $\Delta E_C = 0.25$ эВ. Уровни локализации для электронов и дырок считались с помощью метода эффективной массы с массой плотности состояний объёмного кремния ($m_e = 0.33m_0$ для электронов и $m_h = 0.5m_0$ для дырок, где m_0 масса свободного электрона).

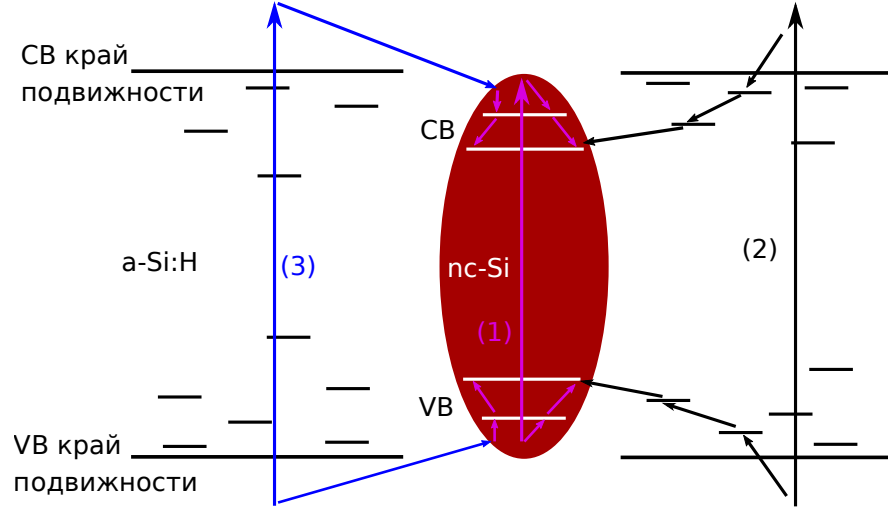


Рис. 3.6: Схема механизмов релаксации a-Si:H с Si-NCs. Стрелки 2 и 3 — возбуждение/релаксация для аморфной фазы вблизи нанокристалла. Стрелка 1 — возбуждение/релаксация в кристаллической фазе. Горизонтальными короткими линиями схематично показаны хвостовые состояния в матрице (чёрным) и уровни в нанокристалле (белым).

трона). Это приближение использовалось как для носителей заряда в нанокристаллах, так и в аморфной матрице. Для нанокристаллов использовалось сферическое приближение (нанокристалл это шарик радиусом R).

Для нахождения основного состояния для электрона или дырки и соответствующей ему волновой функции для случая локализации в нанокристалле одного носителя заряда нужно решить уравнение Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi - (U - E)\Psi = 0, \quad (3.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E\Psi = 0, \quad (3.5)$$

где $U = \Delta E_C$ для электронов и $U = \Delta E_V$ — для дырок, E — энергия локализация носителя заряда в пустом нанокристалле. Уравнение (3.4) справедливо внутри нанокристалла, уравнение (3.5) — вне. Если разделить оба уравнения на $-\hbar^2/(2m)$ и перейти в сферическую систему координат, уравнения 3.4 и 3.5 переписутся так:

$$r < R : \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Psi) + k^2\Psi = 0, \quad (3.6)$$

$$r > R : \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Psi) - \chi^2\Psi = 0, \quad (3.7)$$

где $k = \sqrt{2m(U - E)}/\hbar$, $\chi = \sqrt{2mE}/\hbar$. Угловой части в этом уравнении нет, поскольку в диссертации рассматривается локализация одного носителя заряда в нанокристалле или экситона, а волновая функция основного уровня сферически симметрична. Решением этой системы уравнений являются следующие волновые функции:

$$\Psi(r < R) = A \frac{\sin(kr)}{r}, \quad (3.8)$$

$$\Psi(r > R) = \frac{B}{r} e^{-\chi r}. \quad (3.9)$$

Для нахождения энергетического уровня надо наложить условия непрерывности на границе нанокристалла на волновую функцию и её первую производную:

$$A \frac{\sin(kR)}{R} = \frac{B}{R} e^{-\chi R}, \quad (3.10)$$

$$A \frac{kR \cdot \cos(kR) - \sin(kR)}{R^2} = -B e^{-\chi R} \cdot \frac{\chi R + 1}{R^2}. \quad (3.11)$$

После ряда математических преобразований система уравнений (3.10) и (3.11) преобразуется в следующее уравнение:

$$\operatorname{tg}(kR) + \frac{k}{\chi} = 0. \quad (3.12)$$

Это уравнение решалось численно. На рис. 3.7 и на вставке к рис. 3.9 изображена зависимость энергии локализации для электрона и дырки в нанокристалле с одним локализованным носителем.

Эти расчёты показали, что в нанокристаллах размером больше 2 нм имеется, по крайней мере, один уровень, на который возможен эффективный захват дырки. Эффективный захват электрона при комнатной температуре возможен только в нанокристаллы диаметром больше 3.5 нм.

Как будет показано ниже это обстоятельство приводит к тому, что с учётом резонансного туннелирования на хвостовые состояния локализация электрона в пустом нанокристалле возможна только в нанокристаллах с размером больше 5 нм. Поэтому исследовалась возможность существенного увеличения энергии локализации для электрона в нанокристалле, где уже локализована дырка, то есть для случая

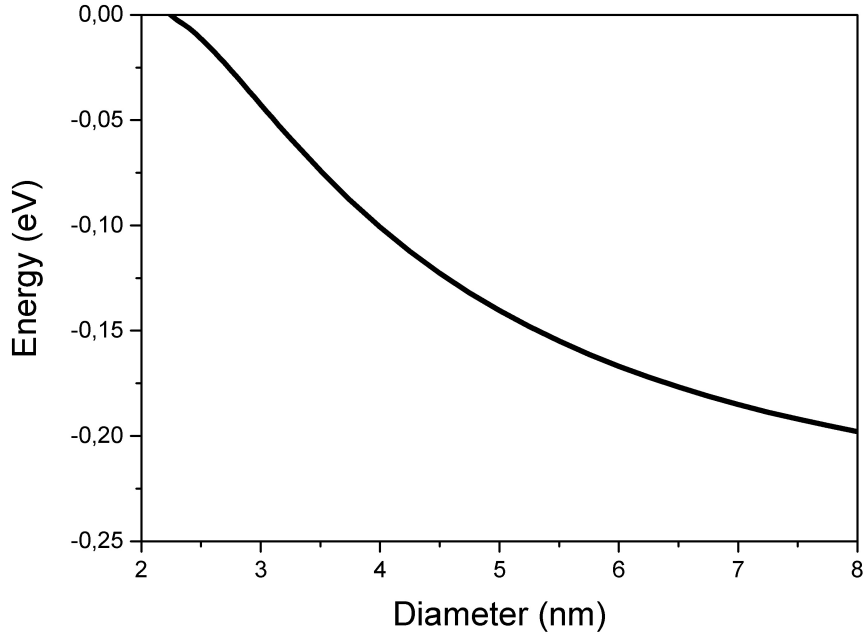


Рис. 3.7: Зависимость энергии локализации электрона в нанокристалле от диаметра нанокристалла.

захвата электрона в экситонное состояние. В расчётах использовалась упрощённую модель, в которой нанокристалл рассматривается как шар радиусом R , а заряд дырки предполагается равномерно распределённым по объёму шара с плотностью $\rho = 3e/(4\pi R^3)$, где e — заряд электрона. Учитывая непрерывность электростатического потенциала $\phi(r)$ и условие $\phi(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow +\infty$, получим:

$$\phi(r < R) = \frac{3e}{2\epsilon R} - \frac{e}{2\epsilon R^3} r^2, \quad (3.13)$$

$$\phi(r > R) = \frac{e}{\epsilon r}, \quad (3.14)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость кремния. Умножив получившиеся выражения на заряд электрона и, учтя разрыв потенциала на границе Si-NC/a-Si:H, получим эффективный потенциал:

$$U_{eff}(r < R) = -\frac{3e^2}{2\epsilon R} + \frac{e^2}{2\epsilon R^3} r^2 - U_e, \quad (3.15)$$

$$U_{eff}(r > R) = -\frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (3.16)$$

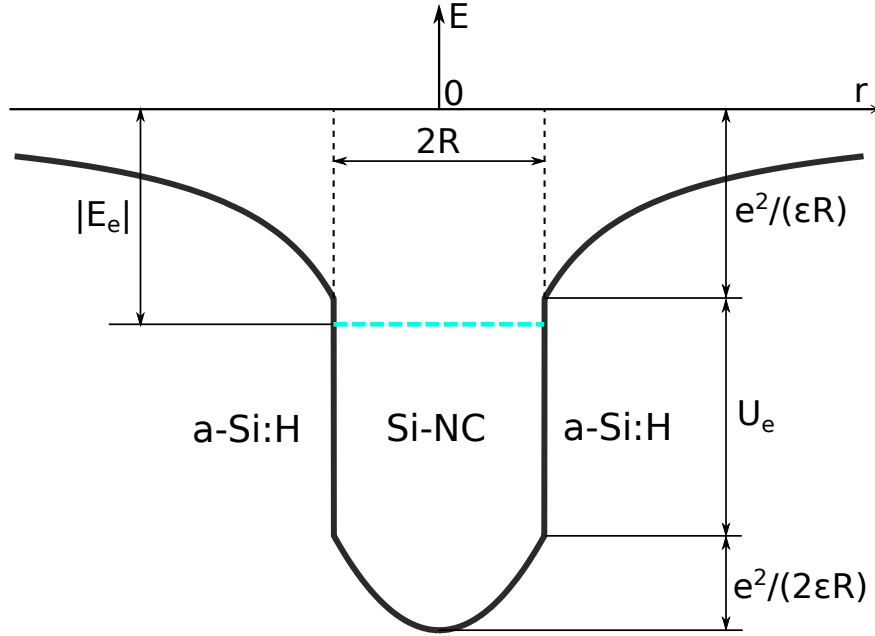


Рис. 3.8: Вид потенциальной ямы для электрона в случае локализации в нанокристалле дырки. Отмечен уровень локализованного электрона.

где $U_e=0.25$ эВ. Вид этого потенциала показан на рис. 3.8.

Основное состояние электрона в яме является состоянием S-типа, так что электронная волновая функция не зависит от угловых переменных и удовлетворяет уравнениям:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) - \left(\frac{3e^2}{2\epsilon R} - \frac{e^2}{2\epsilon R^3} r^2 + U_e \right) \psi = E\psi, \quad (3.17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) - \frac{e^2}{\epsilon r} \psi = E\psi. \quad (3.18)$$

Уравнение (3.17) справедливо в области $r < R$, а (3.18) – в области $r > R$. Введём безразмерные переменные:

$$x = \frac{r}{R}, \quad \epsilon = -\frac{2m_e R^2}{\hbar^2} E,$$

и параметры:

$$\xi_c = \frac{2m_e R e^2}{\hbar^2 \epsilon}, \quad \xi_0 = \frac{2m_e R^2}{\hbar^2} \left(U_e + \frac{3e^2}{2\epsilon R} \right).$$

Тогда уравнения (3.17) и (3.18) переписутся в виде:

$$\frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2}(x\psi) + \left(\xi_0 - \frac{1}{2} \xi_c x^2 \right) \psi = \epsilon \psi, \quad x < 1 \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2}(x\psi) + \xi_c \frac{1}{x} \psi = \epsilon \psi, \quad x > 1. \quad (3.20)$$

Рассмотрим сначала уравнение (3.19), определяющее волновую функцию внутри нанокристалла. Если сделать замену $\psi = \varphi/x$, то вместо (3.19) получится уравнение осциллятора:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi + \left(\xi_0 - \epsilon - \frac{1}{2} \xi_c x^2 \right) \varphi = 0. \quad (3.21)$$

Общее решение этого уравнения можно записать в виде:

$$\varphi = e^{-\frac{y^2}{2}} \left(A_{11} F_1 \left(-\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}, y^2 \right) + A_2 y {}_1F_1 \left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, y^2 \right) \right),$$

где $y = (\xi_c/2)^{1/4} x$, $\nu = (\xi_0 - \epsilon)/\sqrt{2\xi_c} - 1/2$, а ${}_1F_1(a, b, y)$ – вырожденная гипергеометрическая функция Куммера [80]. Из условия конечности волновой функции ψ в нуле и свойства ${}_1F_1(a, b, 0) = 1$ следует $A_1 = 0$, так что волновой функции внутри нанокристалла удовлетворяет следующее выражение:

$$\psi(x < 1) = A \left(\frac{\xi_c}{2} \right)^{1/4} e^{-\sqrt{\frac{\xi_c}{8}} x^2} {}_1F_1 \left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}} x^2 \right). \quad (3.22)$$

Убывающее на бесконечности решение уравнения (3.20) имеет вид:

$$\psi(x > 1) = B e^{-\sqrt{\epsilon} x} U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon} x), \quad (3.23)$$

где $U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon} x)$ – второе решение уравнения Куммера [80], а параметр $a = 1 - \xi_c/\sqrt{4\epsilon}$.

Сшивая теперь логарифмические производные функций (3.22) и (3.23) в точке $x = 1$, получим уравнение для определения энергии электронного уровня:

$$\sqrt{\frac{\xi_c}{2}} - \frac{\sqrt{2 \cdot \xi_c} \cdot \frac{1-\nu}{3} {}_1F_1 \left(\frac{3-\nu}{2}, \frac{5}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}} \right)}{{}_1F_1 \left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}} \right)} = \sqrt{\epsilon} + \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot 2a \cdot U(a+1, 3, 2\sqrt{\epsilon})}{U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon})}, \quad (3.24)$$

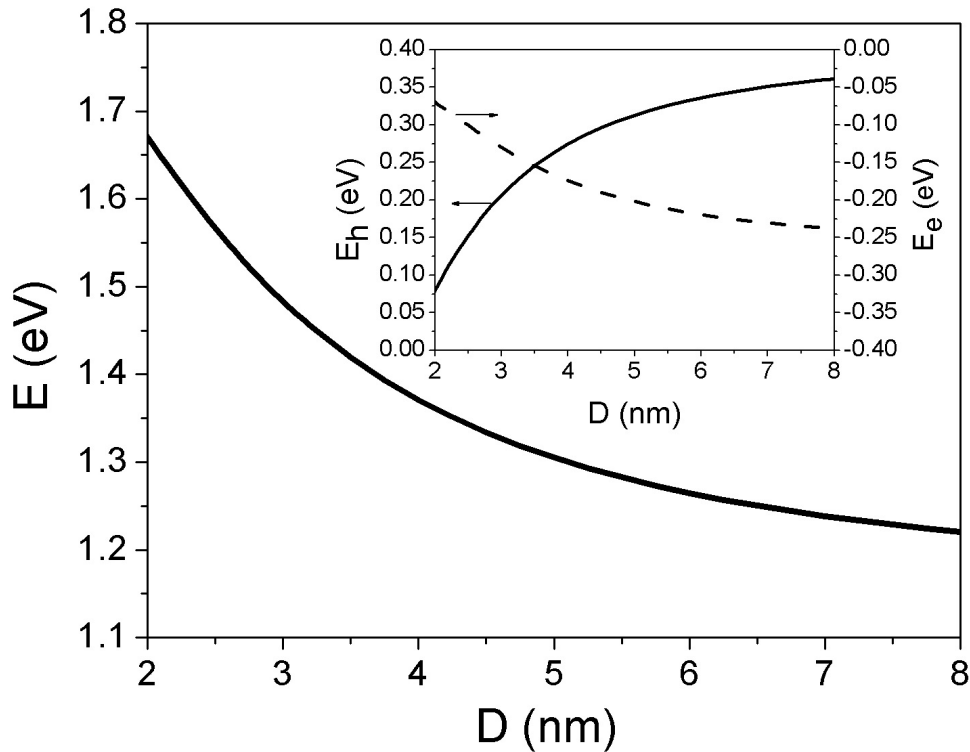


Рис. 3.9: Зависимость энергии экситона, локализованного в нанокристалле от размера нанокристалла. На вставке показаны зависимости энергий локализации для дырки и электрона в экситонном состоянии от диаметра нанокристалла.

Это уравнение решалось численно. На вставке к рис. 3.9 показана зависимость энергии локализации электрона в экситонном состоянии.

Как видно из рис. 3.9 эффективный захват электронов в экситонное состояние при комнатной температуре возможен при размерах нанокристаллов больше 2 нм. На рис. 3.9 изображена зависимость энергии экситона в нанокристалле от размера нанокристалла.

3.2.2 Захват носителей заряда в нанокристалл

При фотовозбуждении электронов и дырок или инжекции их с контакта, носители заряда быстро релаксируют до уровня протекания. В a-Si:H время жизни на уровне протекания, то есть для носителей заряда участвующих в проводимости, при комнатной температуре определяется безызлучательной рекомбинацией через

дефектные состояния, находящиеся в середине щели подвижности. В книге [63] показано, что время жизни носителей заряда на уровне протекания порядка 10^{-5} с и понижается более чем на порядок при понижении температуры до азотной.

Если в матрице a-Si:H имеются Si-NCs то возможен захват электронов и дырок в нанокристаллы. При вычислении захвата электрона или дырки в пустой нанокристалл использовалась модель диффузионного захвата (см. например [81]). Такая модель используется в материалах с малой подвижностью, когда вероятность захвата определяется скоростью диффузионного подхода к яме. В приближении, что потеря энергии при переходе с уровня протекания на уровень размерного квантования происходит быстро, можно считать, что на границе с нанокристаллом концентрация носителей заряда равна нулю. В этом приближении вероятность захвата носителей заряда в нанокристалл определяется выражением:

$$W = \frac{1}{\tau} = 2\pi dDN_{nc}, \quad (3.25)$$

где τ — время жизни носителя заряда по отношению к захвату в пустой нанокристалл, d — диаметр нанокристалла, D — коэффициент диффузии, N_{nc} — концентрация нанокристаллов. Схема такого захвата изображена на рис. 3.10.

Как известно коэффициент диффузии D связан с подвижностью μ соотношением Эйнштейна: $\mu = eD/(kT)$ (k — постоянная Больцмана, T — температура). Подвижность μ экспериментально исследовалась в ряде работ. Подвижность дырок исследовалась в работе [82] для интервала температур $T = 200 - 385$ K, где получено $\mu_h \approx 10^{-2}$ см²/Вс при $T = 300$ K. Для электронов при той же температуре $\mu_e \approx 0.45$ см²/Вс согласно работе [83]. Тогда из формулы (3.25) следует, что вероятность захвата в нанокристалл с уровня протекания дырок равняется $W \approx 7.3 \cdot 10^7$ с⁻¹, а электронов — $W \approx 2.2 \cdot 10^9$ с⁻¹ для нанокристалла с диаметром $d = 3$ нм при концентрации нанокристаллов $N_{nc} = 10^{17}$ см⁻³ и температуре $T = 300$ K.

Поскольку локализация дырок при комнатной температуре возможна для нанокристаллов с размером больше 2 нм (более мелкие нанокристаллы не рассматриваются, поскольку их пренебрежимо мало), то формирование экситона происходит

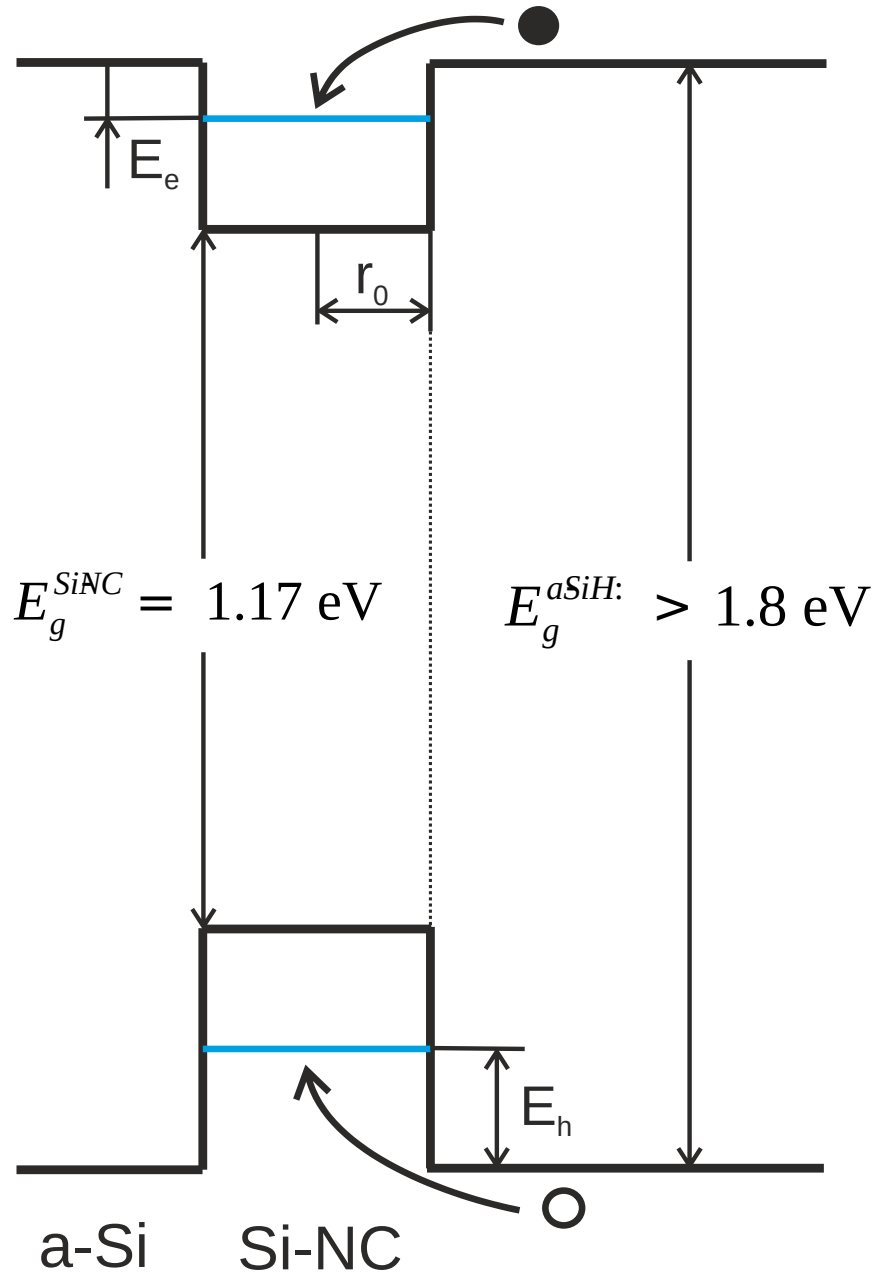


Рис. 3.10: Схема захвата электрона и дырки в пустой нанокристалл. E_e — энергия локализации электрона, E_h — дырки в пустом нанокристалле, $r_0 = d/2$.

за счёт первоначального захвата дырки в пустой нанокристалл и последующего захвата электрона на притягивающий кулоновский центр (см. рис. 3.11). В этом случае вероятность захвата электрона определяется дрейфом электронов к грани-

це нанокристалла в электрическом поле, создаваемом локализованной дыркой, и справедлива следующая формула [81]:

$$W_{e-h} = \frac{1}{\tau_{e-h}} = 2\pi \frac{e\mu}{\varepsilon} N_{nc}, \quad (3.26)$$

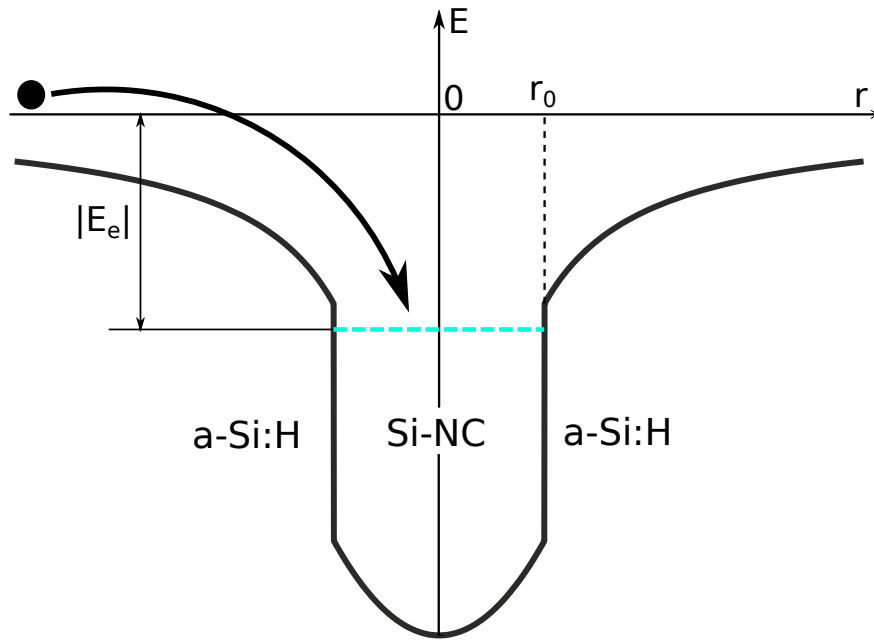


Рис. 3.11: Схема захвата электрона на притягивающий кулоновский центр. E_e — энергия локализации электрона в экситонном состоянии.

Скорость захвата электрона в нанокристалл с локализованной дыркой не зависит от диаметра нанокристалла согласно формуле (3.26) и выше скорости захвата электронов и дырок в пустой нанокристалл. Так при той же концентрации нанокристаллов ($N_{nc} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и той же температуре ($T = 300 \text{ K}$) вероятность захвата электрона в нанокристалл с локализованной дыркой $W_{e-h} \approx 7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом захват электронов и дырок в нанокристаллы успешно конкурирует с безызлучательной рекомбинацией через дефекты при комнатной температуре, когда концентрация Si-NCs больше чем 10^{15} см^{-3} .

3.2.3 Туннельный транспорт электронов и дырок

В плёнке a-Si:H с Si-NCs уровни размерного квантования существуют на фоне хвостовых состояний матрицы a-Si:H. Поэтому, для захваченных в нанокристалл носителей заряда существуют два конкурирующих механизма ухода из нанокристалла – излучательная рекомбинация в нанокристалле и резонансное туннелирование на ближайшее хвостовое состояние в матрице a-Si:H. Проведённые вычисления показали, что туннелирование с испусканием оптического фонона обладает существенно меньшей вероятностью, а следовательно не может конкурировать с перечисленными выше процессами. Характерное время излучательной рекомбинации в Si-NCs, сформированных в матрице SiO₂ порядка 10⁻⁵ с (см. например [1]). Можно ожидать, что время излучательной рекомбинации в Si-NCs в матрице a-Si:H будет того же порядка, то есть в нанокристаллах, для которых вероятность резонансного туннелирования W_t на ближайшее хвостовое состояние в матрице a-Si:H меньше 10⁵ с⁻¹ должна доминировать излучательная рекомбинация.

Вероятность резонансного туннелирования рассчитывалась по теории возмущений. В качестве возмущения δU использовалась энергия заглублиения уровня по сравнению с уровнем протекания. Расстояние до ближайшего соседа вычислялось с учётом случайного распределения хвостовых состояний в матрице a-Si:H по закону Пуассона со средней концентрацией n [84]. Для хвостового состояния использовалось приближение потенциала нулевого радиуса. Схема резонансного туннелирования электрона или дырки из нанокристалла с одним локализованным носителем заряда изображена на рис. 3.12. Подробный вывод формул для резонансного туннелирования приведён в работе [А6].

Для оценки вероятности резонансного перехода носителя заряда, локализованного в нанокристалле на уровне с энергией E , на ближайшее хвостовое состояние воспользуемся золотым правилом Ферми:

$$W = \frac{2}{\hbar} \cdot |M|^2 \frac{1}{\Delta E}. \quad (3.27)$$

Здесь вместо δ -функции использовалось её приближённое выражение с помощью

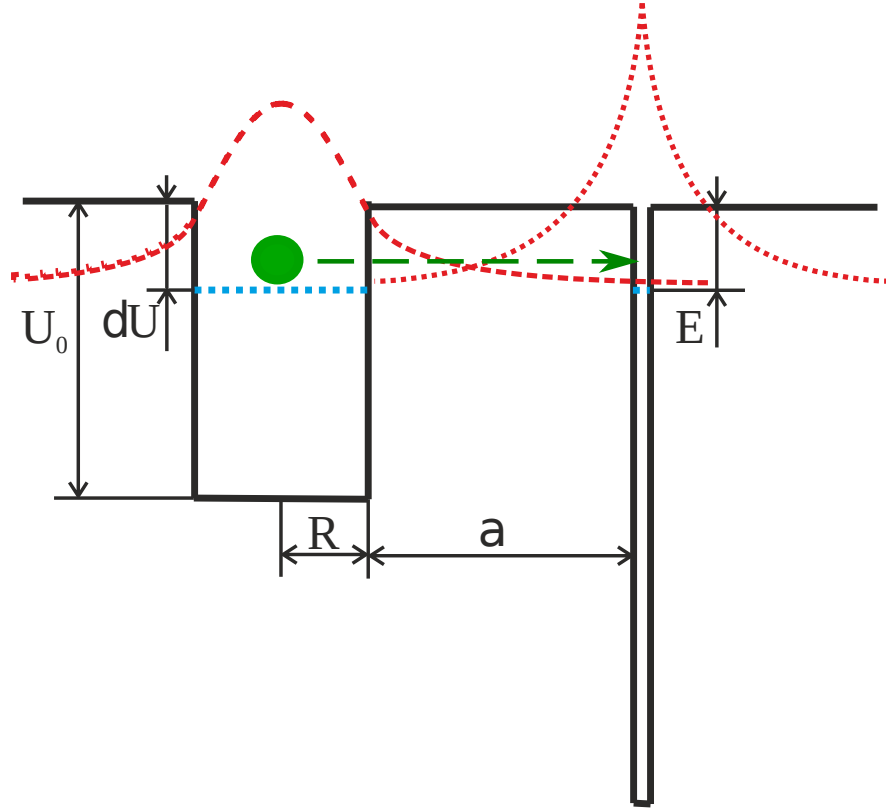


Рис. 3.12: Схема резонансного туннелирования носителя заряда из нанокристалла на хвостовое состояние. Для хвостового состояния использовалось приближение потенциала нулевого радиуса, $\delta U = E$. Схематично представлен вид волновых функций для носителя заряда в нанокристалле и на хвостовом состоянии.

Лоренциана с полушириной равной ΔE в силу конечного времени жизни на уровне E и разброса энергий в матрице а-Si:H. При расчётах ΔE бралась равной 5 мэВ. Матричный элемент $M = \langle \psi_\delta | \delta U | \psi_{nc} \rangle$ вычисляется с помощью следующих волновых функций:

$$\psi_{nc} = A \frac{e^{-\chi r}}{r}, \quad (3.28)$$

$$\psi_\delta = B \frac{e^{-\chi |\mathbf{r} - (\mathbf{a}_R + \mathbf{R})|}}{|\mathbf{r} - (\mathbf{a}_R + \mathbf{R})|}, \quad (3.29)$$

где $\chi = \sqrt{2mE}/\hbar$, R – радиус нанокристалла, A и B – нормировочные константы волновых функций носителя заряда, a_R – расстояние от границе нанокристалла до хвостового состояния с учётом размера нанокристалла. После ряда математических

преобразований получается:

$$M = \frac{\sqrt{2k} \sin(kR)E/(\chi(a_R + R))}{\sqrt{2k\chi R - \chi \sin(2kR) + 2k \sin^2(kR)}} e^{-\chi a_R} \left[\chi a_R + \frac{1}{2} (1 - e^{-2\chi R}) \right], \quad (3.30)$$

где $k = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$, U_0 – скачок потенциала на границе нанокристалла, для электронов $U_0 = \Delta E_C = 0.25$ эВ, а для дырок $U_0 = \Delta E_V = 0.4$ эВ. В качестве массы m для дырок и электронов брались массы плотности состояний кристаллического кремния (для электронов $m = m_e = 0.33m_0$ и для дырок $m = m_h = 0.5m_0$, m_0 – масса свободного электрона).

Окончательно имеем, что вероятность перехода из нанокристалла на хвостовое состояние определяется формулой:

$$W = \frac{2}{\hbar} C^2 \frac{e^{-2\chi a_R}}{\chi^2 (a_R + R)^2} \left[\chi a_R + \frac{1}{2} (1 - e^{-2\chi R}) \right]^2 \frac{E^2}{\Delta E}, \quad (3.31)$$

где

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

Расстояние a_R от границы нанокристалла до ближайшего хвостового состояния вычислялось согласно формуле:

$$a_R = a - \pi R^4 n, \quad (3.32)$$

где a – расстояние между ближайшими хвостовыми состояниями, n – концентрация хвостовых состояний. При этом в качестве концентрации n следует использовать концентрацию $n(E)$, которая определяется концентрацией хвостовых состояний с энергией в интервале от $E - \Delta E/2$ до $E + \Delta E/2$. Для её нахождения использовалось распределение хвостовых состояний для электронов и дырок $\rho(E)$ в аморфном гидrogenизированном кремнии из [63]:

$$n(E) = \rho(E)\Delta E. \quad (3.33)$$

Расстояние между двумя ближайшими хвостовыми состояниями в энергетическом интервале ΔE при случайном распределении их по закону Пуассона со средней

концентрацией n [84] определяется так:

$$a = 0.55n^{-1/3}, \quad (3.34)$$

На рис. 3.13 зависимость вероятности ухода электрона из нанокристалла с одним локализованным носителем заряда на ближайшее хвостовое состояние.

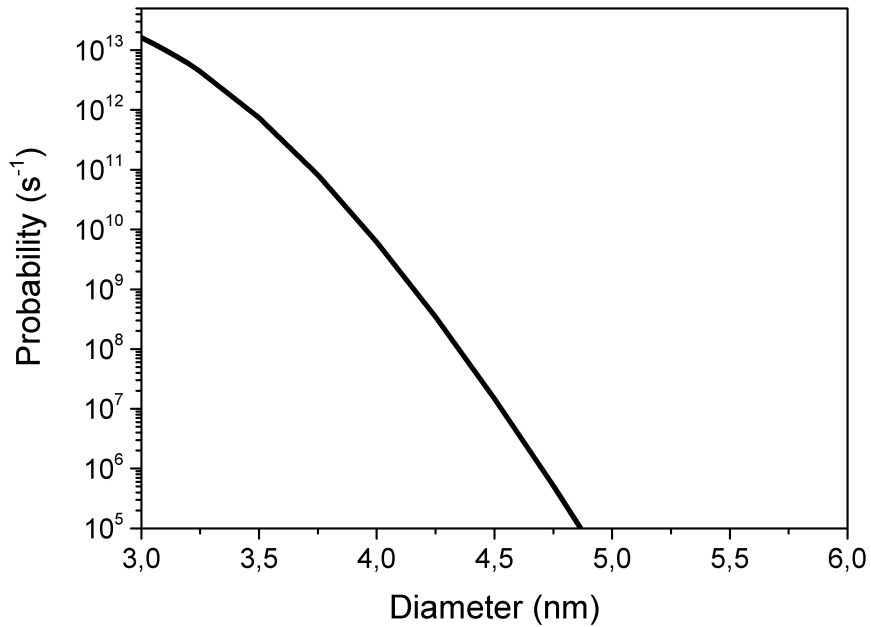


Рис. 3.13: Зависимость вероятности резонансного туннелирования электронов из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояние от диаметра нанокристалла. Зависимость приведена для тех нанокристаллов, для которых резонансное туннелирование определяет время жизни.

В случае локализованного в нанокристалле экситона энергия локализации электрона значительно увеличивается и локализация возможна при комнатной температуре (см. вставку к рис. 3.9). Для описание резонансного туннелирования использовалась та же модель, что и для туннелирования электрона или дырки из нанокристалла с одним локализованным носителем заряда (см. рис. 3.12), с той только разницей, что вместо прямоугольного потенциала учитывался эффективный потенциал, состоящий из прямоугольного потенциала перехода a-Si:H/Si-NC и потенциала кулоновского притяжения, сформированного локализованной в нанокристалле дыркой (см. рис. 3.9). В качестве волновых функций использовались (3.23)

(для электрона, локализованного в нанокристалле) и (3.29) (для электрона, локализованного на хвостовом состоянии).

Заряд локализованной в нанокристалле дырки считался сосредоточенным внутри нанокристалла и равномерно распределенным по его объёму. Для вероятности резонансного туннелирования электрона из экситонного состояния в нанокристалле на ближайшее хвостовое состояние в аморфной матрице получается следующее выражение:

$$W = 2 \frac{R^2}{(a_R + R)^2} \frac{E^2}{\hbar \Delta E} C^2 (I_1 + I_2)^2, \quad (3.35)$$

где C , I_1 и I_2 определяются следующими выражениями:

$$C = (4\epsilon)^{-1/4} \left[e^{\sqrt{\frac{\xi_c}{2}} - 2\sqrt{\epsilon}} \left(\frac{\xi_c}{2} \right)^{-1/2} \frac{U^2(a, 2, 2\sqrt{\epsilon})}{{}_1F_1^2\left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}}\right)} I_3 + I_4 \right]^{-1/2},$$

$$I_1 = \int_1^{b+1} U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon}x) \left(e^{-\sqrt{\epsilon}(b+1)} - e^{-\sqrt{\epsilon}(2x+b+1)} \right) x dx,$$

$$I_2 = \int_{b+1}^{\infty} U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon}x) \left(e^{-\sqrt{\epsilon}(2x-(b+1))} - e^{-\sqrt{\epsilon}(2x+b+1)} \right) x dx,$$

$$I_3 = \int_0^1 e^{-\sqrt{\frac{\xi_c}{2}}x^2} {}_1F_1^2\left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}}x^2\right) x^2 dx,$$

$$I_4 = \int_1^{+\infty} e^{-2\sqrt{\epsilon}x} U^2(a, 2, 2\sqrt{\epsilon}x) x^2 dx.$$

Здесь ${}_1F_1\left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}}\right)$ и $U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon}x)$ – вырожденные гипергеометрические функции (см. [80]), и использованы безразмерные переменные и параметры:

$$x = \frac{r}{R}; \quad b = \frac{a_R}{R}; \quad \epsilon = \chi^2 R^2; \quad \xi_c = \frac{2mRNe^2}{\hbar^2 \epsilon}; \quad \xi_0 = \frac{2mR^2}{\hbar^2} \left(U_e + \frac{3Ne^2}{2\epsilon R} \right).$$

На рис. 3.14 приведена зависимость вероятности резонансного туннелирования из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояние для дырок (W_h) и для электронов (W_e) из экситонного состояния от размера нанокристалла.

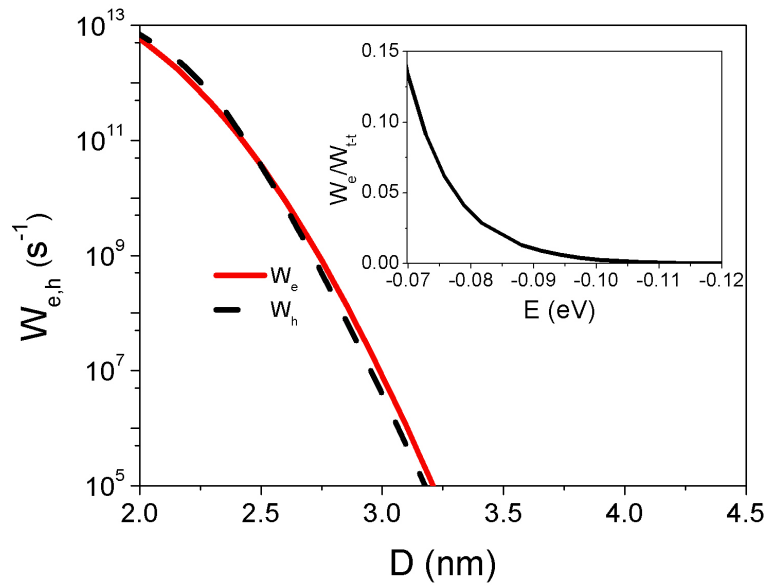


Рис. 3.14: Зависимость вероятности резонансного туннелирования от размера нанокристалла. Красная сплошная линия — вероятность туннелирования электрона (W_e) из экситонного состояния в нанокристалле на ближайшее хвостовое состояние в a-Si:H. Чёрная пунктирная линия — вероятность туннелирования дырки (W_h) из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояния в a-Si:H. На вставке: отношение вероятности резонансного туннелирования электрона из экситонного состояния в нанокристалле к вероятности резонансного туннелирования между ближайшими хвостовыми состояниями (W_{t-t}) Зависимость приведена для тех нанокристаллов, для которых резонансное туннелирование определяет время жизни. На вставке приведена зависимость отношения вероятности туннелирования дырок из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояния к вероятности туннелирования между ближайшими хвостовыми состояниями от энергии дырочного уровня в нанокристалле.

Также выполнены расчёты для резонансного туннелирования между ближайшими хвостовыми состояниями. На рис. 3.15 приведена схема такого процесса. При вычислении вероятности использовались те же приближения, что и для резонансного туннелирования носителя заряда из нанокристалла на хвостовое состояния a-Si:H. В качестве волновых функций на хвостовых состояниях брались функции вида (3.28) и (3.29), с той только разницей, что в функции (3.29) вместо расстояния $a_R + R$ стоит a .

Вероятность туннелирования определяется соотношением (3.27). В этом выражении матричный элемент $M = \langle \psi_{\delta_1} | E | \psi_{\delta_2} \rangle$ вычисляется с помощью следующей

формулы:

$$M = \frac{2\pi ABE}{\chi} e^{-\chi a}. \quad (3.36)$$

После нормировки волновых функций константы A и B примут следующие значения:

$$A = B = \sqrt{\frac{\chi}{2\pi}}.$$

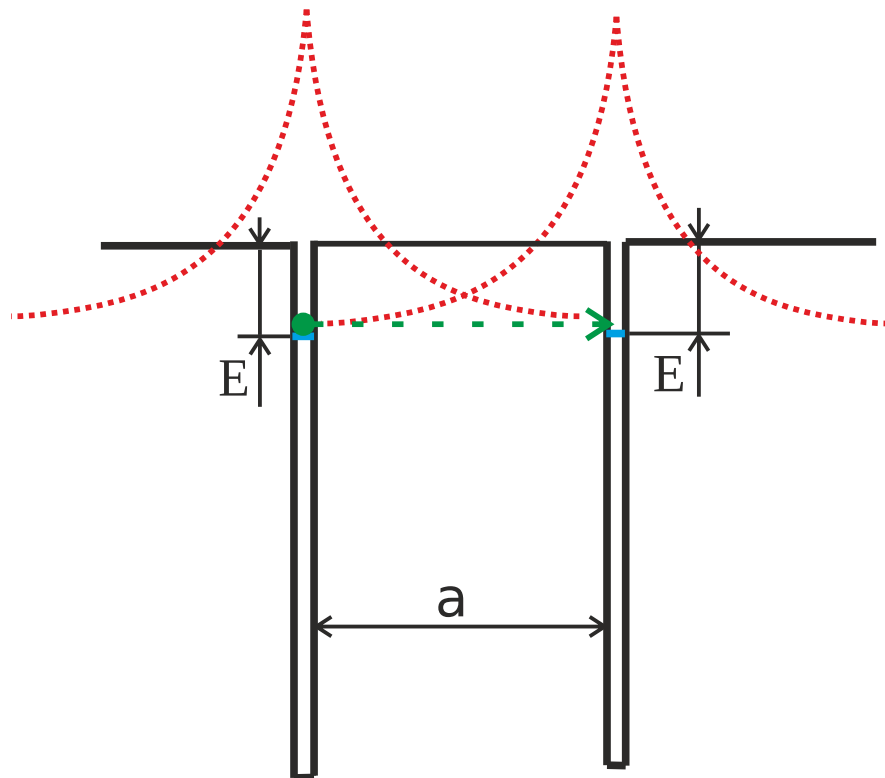


Рис. 3.15: Схема резонансного туннелирования носителя заряда между ближайшими хвостовыми состояниями. Для хвостового состояния использовалось приближение потенциала нулевого радиуса. Схематично представлен вид волновых функций для носителя заряда на хвостовых состояниях.

С учётом этого выражение (3.36) переписывается в следующем виде:

$$M = E e^{-\chi a}. \quad (3.37)$$

Тогда вероятность перехода будет определяться следующим выражением:

$$W = \frac{2}{\hbar} e^{-2\chi a} \frac{E^2}{\Delta E}. \quad (3.38)$$

Эти расчёты показали что при той же энергии локализации вероятность ухода дырок из нанокристалла на ближайшее хвостовое состояние более чем в 4 раза (а при размерах нанокристалла больше 3 нм более чем на порядок) ниже вероятности туннелирования между ближайшими хвостовыми состояниями. Для электронов в экситонном состоянии это сравнимые величины, но поскольку для того, чтобы электрон захватился в экситонное состояние нужно чтобы в Si-NC была локализована дырка, а времена жизни дырок и электронов в экситонном состоянии величины одного порядка то электроны скорее туннелируют вглубь аморфной матрицы, чем вернуться в нанокристалл.

Таким образом при той же плотности состояний в нанокристаллах как и на хвостовых состояниях аморфной матрицы или меньшей носители заряда не скапливаются вблизи нанокристаллов а эффективно уходят вглубь аморфной матрицы.

3.3 Сравнение с экспериментальными данными

Во ФТИ им. А. Ф. Иоффе были выполнены эксперименты по наблюдению фотолюминесценции (ФЛ) плёнок a-Si:H с Si-NCs в стационарном и импульсном режиме. Стационарная ФЛ возбуждалась лазером на длине волны 405 нм, импульсная короткими лазерными импульсами длительностью 7 нс на длине волны 355 нм. Временное разрешение системы в спектральной области 400-900 нм составляло 5 нс. На рис. 3.16 изображён спектр ФЛ при комнатной температуре в стационарном (а) и импульсном (b) режиме.

Как видно из рис. 3.16 на фоне широкой полосы, характерной для ФЛ субоксида кремния, проявляются два пика ФЛ в области 500 нм и 600 нм. Эти пики обусловлены ФЛ Si-NCs в окисленном поверхностном слое пленки a-Si:H. По оценкам на основе данных для нанокристаллов Si в матрице SiO₂, размер этих нанокристаллов около 1.5 нм и 2 нм, соответственно.

Пик ФЛ на 780 нм (1.6 эВ) на рис. 3.16 обусловлен ФЛ нанокристаллов кремния, находящихся в глубине пленки a-Si:H. Как видно из рис. 3.16 пики ФЛ на 780 нм

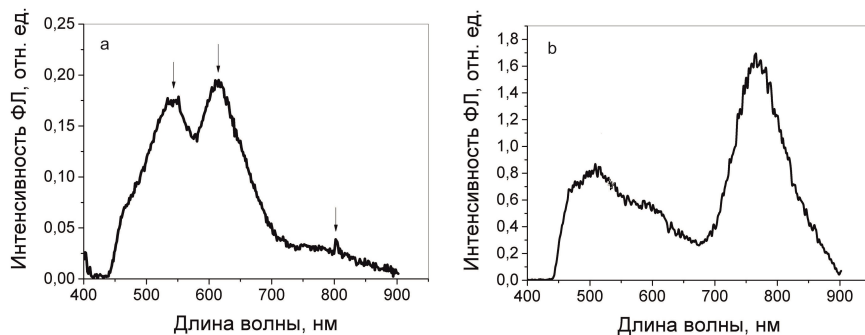


Рис. 3.16: Спектры ФЛ a-Si:H с Si-NCs при стационарном (а) и импульсном возбуждении (b). T=300 К, P=2.4 мбар. Стрелками на левом рисунке показаны пики ФЛ от нанокристаллов.

проявляются лучше при импульсном возбуждении, и наоборот пики при 500 и 600 нм проявляются лучше при непрерывном возбуждении. Это говорит о том, что время жизни ФЛ нанокристаллов кремния в матрице a-Si:H значительно короче чем, в поверхностном слое. На рис. 3.17 показан спектр пленки ФЛ с Si-NCs, полученный при температуре 77 К при импульсном возбуждении на длине волны 355 нм. На вставке показан спад ФЛ в трех точках спектра приведенного на этом рисунке.

Как видно из этого рисунка спад ФЛ a-Si:H с Si-NCs содержит две компоненты с характерными временами менее 10 нс и длинную компоненту порядка 100 нс. Короткое время обусловлено особенностью экспериментальной установке и соответствует длительности лазерного импульса. Длинное же время и определяется резонансным туннелированием носителей заряда из нанокристаллов на хвостовые состояния в матрице. Из рис. 3.14 видно что это время жизни соответствует времени резонансного туннелирования в нанокристаллах диаметром 3 нм и меньше, из рис. 3.9 видно что этому размеру соответствует энергия экситона 1.5 эВ и более, что согласуется с экспериментом.

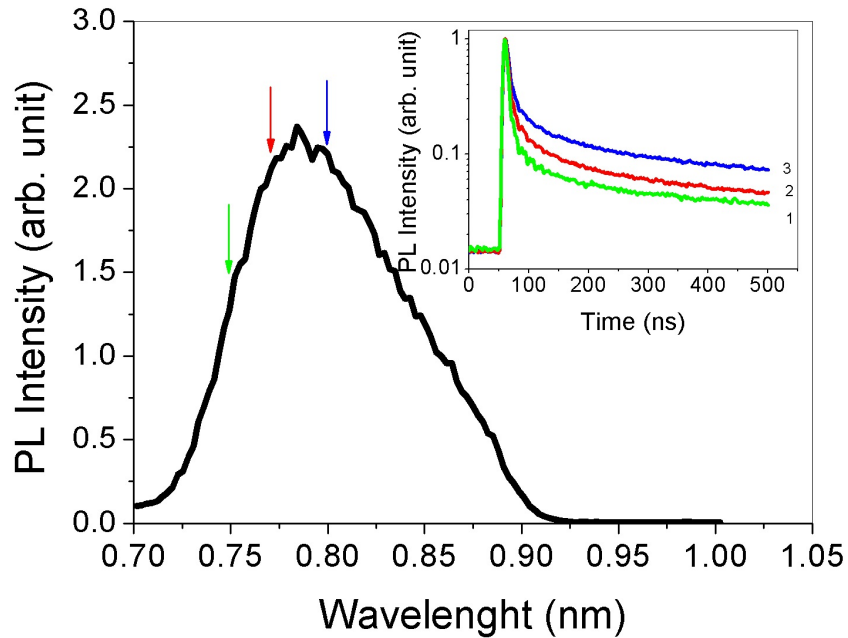


Рис. 3.17: Спектр ФЛ a-Si:H с Si-NCs. $T = 77$ К. На вставке: спад ФЛ a-Si:H с Si-NCs на 750 нм (1.65 эВ) (1), 770 нм (1.61 эВ) (2) и 800 нм (1.55 эВ) (3).

3.4 Краткие итоги

В главе 3 получены следующие основные результаты:

- Показано, что поскольку на фоне состояний в нанокристалле есть хвостовые состояния в аморфной матрице, возможен переход электронов и дырок на такие состояния. Произведён расчёт резонансного туннелирования электронов на ближайшее хвостовое состояние в матрице.
- Продемонстрирован механизм безызлучательной релаксации носителей заряда фото возбуждённых в матрице аморфного кремния. Показано, что предложенный механизм релаксации является доминирующим для нанокристаллов размером не более 3 нм.

Заключение

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Высказана идея, о том что, при моделировании кремниевых и германиевых нанокристаллов, окружающую нанокристалл аморфную матрицу SiO_2 можно моделировать как β -кристоболит. Обосновано это тем, что эта единственная полиморфная модификация SiO_2 обладающая как кремний и германий кубической сингонией, а материал матрицы вблизи нанокристалла будет стремиться воспроизвести атомную структуру нанокристалла.
2. Проведено моделирование сечения поглощения для нанокристаллов разного размера. Показано, что поскольку в окрестности Γ -точки матрицы есть состояния, лежащие по энергии на 0.85 эВ выше дна зоны проводимости объёмного кремния и горячие электроны могут уходить в матрицу, сечение поглощения может быть увеличено за счёт учёта структурных особенностей матрицы. Тогда при аккуратном учёте фактора локального поля для кремниевого нанокристалла с диаметром 3 нм получается хорошее согласие с экспериментом.
3. Показано, что при формировании цепочки для электронных состояний долинное вырождение и долинное расщепление существенно подавляются эффектом образования минизон. Продемонстрировано возникновение режима долинного фильтра для цепочек по оси Z .
4. Показано, что для нанокристаллов с преобладающей долей Si горячие электроны, локализованные в нанокристалле с энергией квантования выше 1.7 эВ

становятся делокализованными за счёт перехода в матрицу в результате $\Gamma - X$ смешивания. Найдена зависимость сечения бесфононного поглощения от энергии возбуждающего фотона в широком энергетическом диапазоне для германий-кремниевых нанокристаллов с различной долей германия.

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

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

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

Я благодарен своему научному руководителю, доктору физ.-мат. наук профессору Ясиевич Ирине Николаевне а также доктору физ.-мат. наук Михаилу Олеговичу Нестоклону за многолетнюю помощь и поддержку, а также интересное и плодотворное научное сотрудничество.

Также я благодарен кандидатам физ.-мат. наук Александру Петровичу Дмитриеву, Антону Владимировичу Герту и Павлу Сергеевичу Алексееву за полезные обсуждения, которые помогли мне при написании диссертации.

Я признателен участникам Чайного семинара ФТИ. Обсуждение на нём работ, вошедших в диссертацию, принесло мне большую пользу.

Также я благодарен профессору, доктору физ.-мат. наук Аверкиеву Никите Сергеевичу за помощь в подаче диссертации.

Список литературы

- [1] Излучение кремниевых нанокристаллов / О. Б. Гусев, А. Н. Поддубный, А. А. Прокофьев, И. Н. Ясиевич // Физика и техника полупроводников. — 2013. — Т. 47, № 2. — С. 147.
- [2] *Delerue C., Lanoo M. Nanostructures. Theory and Modelling.* — Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2004.
- [3] *Pavesi R. T. L. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications.* — New York : Wiley, 2010.
- [4] Моделирование методом сильной связи кремниевых и германиевых нанокристаллов / А. В. Герт, М. О. Нестоклон, А. А. Прокофьев, И. Н. Ясиевич // Физика и техника полупроводников. — 2017. — Т. 51, вып. 10. — С. 1325.
- [5] *Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля.* — Физматлит, 2011.
- [6] Optical Gain in Silicon Nanocrystals / L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, et al. // Nature. — 2000. — Vol. 408. — P. 440.
- [7] *Boyras O., Jalali B. Demonstration of a silicon Raman laser* // Opt. Express. — 2004. — Vol. 12, issue 21. — P. 5269.
- [8] Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics / F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T. F. Krauss // Nature Nanotechnology. — 2014. — Vol. 9. — P. 19.
- [9] Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications / D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, et al. // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 105.
- [10] Generation of hot carriers for photon management in future photovoltaics / E. de Jong, S. Saeed, W. Sinke, T. Gregorkiewicz // Sol. Energy Mater. Solar Cells. — 2015. — Vol. 135. — P. 67.
- [11] Efficient optical extraction of hot-carrier energy / S. Saeed, E. M. L. D. de Jong, K. Dohnalova, T. Gregorkiewicz // Nature Commun. — 2014. — Vol. 5. — P. 4665.
- [12] Self-assembled silicon nanocrystal arrays for photovoltaics / M. Schnabel, C. Weiss, P. Löper, et al. // Phys. Status Solidi A. — 2014. — Vol. 212, issue 8. — P. 1649.

- [13] Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications / J.-H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, et al. // *Nature Materials*. — 2009. — Vol. 8. — P. 331.
- [14] Formation characteristics and photoluminescence of Ge nanocrystals in HfO₂ / S. Kim, S. W. Hwang, S.-H. Choi, et al. // *J. Appl. Phys.* — 2009. — Vol. 105. — P. 106112.
- [15] Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges / M. J. Suess, R. Geiger, R. A. Minamisawa, et al. // *Nature Photonics*. — 2013. — Vol. 7. — P. 466.
- [16] Synthesis and photoluminescence of ultra-pure germanium nanoparticles / R. Chivas, S. Yerci, R. Li, et al. // *Optical Mater.* — 2011. — Vol. 33, issue 11. — P. 1829.
- [17] Energy band gaps and excited states in Si QD/SiO_x/RyO_z (R = Si, Al, Zr) suboxide superlattices / A. F. Zatsepin, E. A. Buntov, D. A. Zatsepin, et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2019. — Vol. 31, no. 41. — P. 415301.
- [18] *Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния.* — Санкт-Петербург : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011.
- [19] Single-dot absorption spectroscopy and theory of silicon nanocrystals / Iya Sychugov, F. Pevere, J.-W. Luo, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 93, issue 16. — 161413(R).
- [20] *Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem* // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 94, no. 6. — P. 1498.
- [21] *Löwdin P.-O. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals* // *J. Chem. Phys.* — 1950. — Vol. 18, no. 3. — P. 365–375.
- [22] *Chadi D. J., Cohen M. L. Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zinblende Crystals* // *phys. stat. sol. (b)*. — 1975. — Vol. 68. — P. 405.
- [23] *Vogl P., Hjalmanson H. P., Dow J. D. A Semi-Empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors* // *J. Phys. Chem. Sol.* — 1983. — Vol. 44. — P. 365.
- [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. — Vol. 56, issue 7. — P. 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. — Vol. 57, no. 11. — P. 6493.
- [26] Si tight-binding parameters from genetic algorithm fitting / G. Klimeck, R. C. Bowen, T. B. Boykin, et al. // *Superlattices and Microstructures*. — 2000. — Vol. 27. — P. 77.
- [27] *Chadi D. J. Spin-Orbit Splitting in Crystalline and Compositionally Disordered Semiconductors* // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 16, no. 2. — P. 790.

- [28] Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys / Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79, issue 24. — P. 245201.
- [29] *Lew Yan Voon L. C., Ram-Mohan L. R.* Tight-binding representation of the optical matrix elements: Theory and applications // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, issue 23. — P. 15500.
- [30] *Delerue C., Lannoo M., Allan G.* Excitonic and Quasiparticle Gaps in Si Nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, no. 11. — P. 2457.
- [31] *Sze S. M.* *Physics of Semiconductor Devices.* — New York : Wiley, 1981.
- [32] *Kostov I.* *Minerology.* — London, 1968.
- [33] *Iler R. K.* *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.* — New York : Wiley, 1979.
- [34] *Xu Y.-n., Ching W.* Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44, no. 20. — P. 11048.
- [35] *Некрашевич С., Гриценко В.* Электронная структура оксида кремния // *Физика твёрдого тела.* — 2014. — Т. 56, № 2. — С. 209.
- [36] Tuning Optical Properties of Ge Nanocrystals by Si Shell / M. Nestoklon, A. Poddubny, P. Voisin, K. Dohnalova // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2016. — Vol. 120, no. 33. — P. 18901.
- [37] *Seino K., Bechstedt F., Kroll P.* Band alignment at a nonplanar Si/SiO₂ interface // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82, issue 8. — P. 085320.
- [38] *Seino K., Bechstedt F., Kroll P.* Tunneling of electrons between Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 075312.
- [39] *Ribeiro M., Fonseca L., Ferreira L.* Accurate prediction of the Si/SiO₂ interface band offset using the self-consistent ab initio DFT/LDA-1/2 method // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — 241312(R).
- [40] Band offsets of ultrathin high-**k** oxide films with Si / E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78, issue 8. — P. 085114.
- [41] 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, issue 8. — P. 085427.
- [42] 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, issue 1. — P. 197.
- [43] *Takeoka S., Fujii M., Hayashi S.* Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62, issue 24. — P. 16820.

- [44] Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals / W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalová, et al. // *Nature Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 5. — P. 878.
- [45] *Furukawa S., Miyasato T.* Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H // *Phys. Rev. B*. — 1988. — Vol. 38, issue 8. — P. 5726.
- [46] *Lanigan D., Thimsen E.* Contact Radius and the Insulator-Metal Transition in Films Comprised of Touching Semiconductor Nanocrystals // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10, no. 7. — P. 6744.
- [47] *Shabaev A., Efros A. L., Efros A. L.* Dark and Photo-Conductivity in Ordered Array of Nanocrystals // *Nano Lett.* — 2013. — Vol. 13, no. 11. — P. 5454.
- [48] *Reich K. V., Shklovskii B. I.* Exciton Transfer in Array of Epitaxially Connected Nanocrystals // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10, no. 11. — P. 10267.
- [49] *Derbenyova N. V., Konakov A. A., Burdov V. A.* Resonant tunneling of carriers in silicon nanocrystals // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 120. — P. 134302.
- [50] *Meyerson B. S.* High-Speed Silicon-Germanium Electronics // *Scientific American*. — 1994. — Vol. 270. — P. 62.
- [51] *Lin T. L., Maserjian J.* Novel Si_{1-x}Ge_x/Si heterojunction internal photoemission long-wavelength infrared detectors // *Applied Physics Letters*. — 1990. — Vol. 57, no. 14. — P. 1422.
- [52] *Bidiville A., Matsui T., Kondo M.* Effect of oxygen doping in microcrystalline SiGe p-i-n solar cells // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, no. 5. — P. 053701.
- [53] Photoluminescence from Si_{1-x}Ge_x alloy nanocrystals / S. Takeoka, K. Toshiakiyo, M. Fujii, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 61, issue 23. — P. 15988.
- [54] Single phase Si 1- x Ge_x nanocrystals and the shifting of the E1 direct energy transition / N. N. Ha, N. T. Giang, T. T. T. Thuy, et al. // *Nanotechnology*. — 2015. — Vol. 26, no. 37. — P. 375701.
- [55] Spectral probing of carrier traps in Si-Ge alloy nanocrystals / N. N. Ha, N. T. Giang, T. N. Khiem, et al. // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2016. — Vol. 10, no. 11. — P. 824.
- [56] Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures / S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, A. Zunger // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Vol. 42, issue 15. — P. 9622.
- [57] *Nestoklon M., Benchamekh R., Voisin P.* Virtual crystal description of III-V semiconductor alloys in the tight binding approach // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 28, no. 30. — P. 305801.
- [58] *Dismukes J. P., Ekstrom L., Paff R. J.* Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1964. — Vol. 68, no. 10. — P. 3021.

- [59] *Poddubny A. N., Nestoklon M. O., Goupalov S. V.* Anomalous suppression of valley splittings in lead salt nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, issue 3. — P. 035324.
- [60] *Malitson I. H.* Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica // *Journal of the Optical Society of America.* — 1965. — Vol. 55, issue 10. — P. 1205–1209.
- [61] *Aspnes D. E., Studna A. A.* Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 27, issue 2. — P. 985.
- [62] *Adler D.* // *Scientific American.* — 1977. — Vol. 236, no. 5. — P. 36.
- [63] *Street R.* Hydrogenated amorphous silicon. — New York : Cambridge University Press, 1991.
- [64] *Chittick R., Alexander J., Sterling H.* The Preparation and Properties of Amorphous Silicon // *J. Electrochemical Soc.* — 1969. — Vol. 116, no. 1. — P. 77.
- [65] *Chittick R., Sterling H.* Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors. — New York : Plenum, 1985.
- [66] *LeComber P., Spear W.* Electronic Transport in Amorphous Silicon Films // *Phys. Rev. Lett.* — 1970. — Vol. 25. — P. 509.
- [67] *Spear W.* Proc. Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors. — London : Taylor, Francis, 1974.
- [68] *Spear W., LeComber P.* Substitutional doping of amorphous silicon // *Solid State Commun.* — 1975. — Vol. 17, no. 9. — P. 1193.
- [69] A. Lewis, G. Connell, W. Paul, et al. // *AIP Conf. Proc.* — 1974. — Vol. 20. — P. 27.
- [70] *Carlson D., Wronski C.* Amorphous silicon solar cell // *Appl. Phys. Lett.* — 1976. — Vol. 28. — P. 671.
- [71] *Carlson D.* Amorphous silicon solar cells // *IEEE Trans. on Electron Devices.* — 1977. — Vol. ED-24. — P. 449.
- [72] *Y. Hamakawa editor.* Amorphous semiconductor: technologies and devices. — Tokyo : OHM, 1983.
- [73] *Staebler D., Wronski C.* Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si // *Appl. Phys. Lett.* — 1977. — Vol. 31. — P. 292.
- [74] *Zacharisen W.* THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS // *J. Am. Chem. Soc.* — 1932. — Vol. 54, no. 10. — P. 3841.
- [75] *Momm H.* Электроны в стеклообразных материалах // *УФН.* — 1977. — Т. 127, № 1. — С. 41.
- [76] *Mott N., Davis E.* Electronic processes in non-crystalline materials. — Oxford : Clarendon Press, 1971.

- [77] *Anderson P.* Absence of Diffusion in Certain Random Lattices // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 109, no. 5. — P. 1492.
- [78] Highly efficient charge transfer in nanocrystalline Si:H solar cells / K. Kiriluk, J. Fields, B. Simonds, et al. // *J. Appl. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 102, no. 13. — P. 133101.
- [79] Temperature and bias dependence of hydrogenated amorphous silicon – crystalline silicon heterojunction capacitance: the link to band bending and band offsets / O. Maslova, A. Brezard-Oudot, M. Gueunier-Farret, et al. // *Can. J. Phys.* — 2014. — Vol. 92. — P. 1.
- [80] *Abramowitz M., Stegun I.* Handbook of mathematical functions. — 1964.
- [81] *Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясевич И. Н.* Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. — С.-Петербург : Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, 1997.
- [82] Hole Drift-Mobility Measurements in Contemporary Amorphous Silicon / S. Dinca, G. Ganguly, Z. Lu, et al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2003. — Vol. 762. — P. 345.
- [83] Field-effect mobility of amorphous silicon thin-film transistors under strain / H. Gleskova, P. Hsu, Z. Xi, et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2004. — Vol. 338–340. — P. 732–735.
- [84] *Chandrasekhar S.* Stochastic Problems in Physics and Astronomy // *Rev. of Mod. Phys.* — 1943. — Vol. 15, no. 1. — P. 86.