

# Моделирование методом сильной связи кремниевых и германиевых нанокристаллов

## Обзор

© А.В. Герт, М.О. Нестоклон, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясиевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anton.gert@mail.ioffe.ru

(Получен 10 апреля 2017 г. Принят к печати 17 апреля 2017 г.)

Обзор посвящен моделированию нанокристаллов Si и Ge методом сильной связи. Сначала приведен краткий обзор методов моделирования и результатов, полученных для кремниевых и германиевых нанокристаллов. Затем подробно описан метод моделирования сильной связью в варианте с учетом орбиталей  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $s^*$  и представлены результаты, полученные на его основе для нанокристаллов кремния и германия.

DOI: 10.21883/FTR.2017.10.45009.8605

## 1. Введение

Кремний является основным материалом современной микроэлектроники. Доступность и дешевизна кремния, который по распространенности в земной коре занимает второе место после кислорода, возможность достижения высокой степени его очистки, уникальные и хорошо изученные свойства границы Si/SiO<sub>2</sub> обеспечили кремнию лидирующее положение в микроэлектронике и солнечной энергетике. На данный момент > 90% всех коммерческих солнечных панелей изготавливаются на основе кристаллического кремния. При этом применение кремния в оптоэлектронике ограничено фундаментальной особенностью его зонной структуры — ее непрямозонностью: минимумы зоны проводимости находятся вблизи края зоны Бриллюэна, тогда как вершина валентной зоны — в центре. Наиболее вероятные излучательные переходы в кремнии, как и в других непрямозонных полупроводниках, — это переходы с поглощением или излучением фонона, которые обеспечивают выполнение закона сохранения импульса. В силу слаботи электрон-фононного взаимодействия излучательный переход с участием фонона требует дополнительного времени, и в объемном кремнии доминируют безызлучательные процессы. Экспериментальное открытие излучения нанокристаллического [1] и пористого [2–4] кремния в видимом диапазоне в начале 90-х годов натолкнуло на мысль о возможном „выпрямлении“ зонной структуры за счет наноструктурирования. В нанокристаллах (NC) размером в несколько нанометров электроны и дырки размерно квантованы и уже не обладают определенным (квази)импульсом вследствие соотношения неопределенности Гейзенберга. Это стимулировало бурное развитие технологии, экспериментальных и теоретических работ по изучению оптических явлений в кремниевых и германиевых наноструктурах. В настоящее время существует большое число обзоров и монографий, посвященных оптическим процессам в кремниевых нанокристаллах [5–7] и успешному применению кремниевых

наноструктур в оптоэлектронике [8,9], фотонике [10], фотовольтаике [11–13] и медицине [14].

Нанокристаллам германия, который также является непрямозонным полупроводником, уделялось меньше внимания, несмотря на то что они обладают рядом преимуществ. Например, нанокристаллы германия имеют более низкую температуру формирования [15], что существенно с точки зрения технологии изготовления. Наноструктуры германия со встроенными упругими деформациями позволяют получить высокую эффективность световой эмиссии [16]. К сожалению, преимущества нанокристаллов Ge компенсируются существенным недостатком: окислением при воздействии воздуха, приводящим к образованию поверхностных кислородных центров, которые могут проявлять себя как излучающие центры с быстро затухающей сине-зеленой эмиссией [17] или как дефекты, через которые осуществляется безызлучательная рекомбинация. Для преодоления этого недостатка недавно было предложено формировать нанокристаллы германия с оболочкой из атомов кремния [18]. В таких нанокристаллах германиевое ядро подвержено упругому сжатию, что также способствует повышению эффективности фотолюминесценции. Данный обзор посвящен моделированию кремниевых и германиевых нанокристаллов методом сильной связи. Далее дан краткий обзор методов моделирования и их использования при моделировании нанокристаллов Si и Ge, подробно описан метод моделирования сильной связью с учетом орбиталей  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $s^*$ , позволяющий ограничиться только ближайшими соседями, и представлены результаты, полученные на его основе.

## 2. Краткий обзор методов моделирования

По мере того как физика твердого тела рассматривает объекты и физические явления, связанные со все меньшими масштабами, запрос на новые методы моделиро-

вания, которые учитывали бы вариации химического состава на расстояниях порядка длины химической связи, становятся более востребованными. Основным требованием к таким методам является высокая точность теоретических предсказаний, особенно при большой энергии размерного квантования. Подходы к моделированию полупроводниковых структур, которые рассматривают материал без учета атомистической структуры, как правило, не воспроизводят понижение симметрии на атомном уровне, в особенности для дискретных квантовых систем, таких как примеси или квантовые точки. Гибкость теоретических методов также является важным условием из-за необычайного разнообразия различных классов нанобъектов, у каждого из которых есть свои особенности. Необходимость учета атомистической структуры нанобъектов очевидным образом указывает на предпочтительность расчетных методов, основанных на описании электронных свойств наноструктур на атомном уровне. С другой стороны, существует возможность того, что такие методы, предоставив точные результаты моделирования, не позволят объяснить их: сопоставление результатов расчета с простыми моделями (например, методом эффективной массы) остается неотъемлемой частью понимания результатов атомистического расчета. В данном разделе будет дан обзор различных теоретических методов моделирования и их применения для описания электронных состояний в кремниевых и германиевых нанокристаллах, а также экспериментальных результатов, полученных при изучении структур на их основе.

Ландшафт теоретических методов может быть четко разделен на методы из первых принципов (*ab initio*) и методы, использующие эмпирические параметры. Группой Оссичини (Ossicini) было выполнено моделирование электронных состояний на основе методов *ab initio* в кремниевых и германиевых нанокристаллах в матрице  $\text{SiO}_2$  и бесфононных оптических переходов в них. Основные результаты этих работ представлены в обзоре [19]. В силу огромного объема вычислений, требующихся в рамках этого подхода, авторы расчетов ограничивались рассмотрением только небольших нанокристаллов, состоящих менее чем из 32 атомов. Развитие компьютерной техники существенно расширило возможности расчетов из первых принципов, что позволило провести вычисления электронных состояний для реальных нанокристаллов размером до 2.5 нм, вычислить вероятности оже-рекомбинации, ударной ионизации, а также выполнить компьютерное моделирование целого ряда процессов в структурах с кремниевыми нанокристаллами, важных для применения в фотовольтаике [20]. Был изучен транспорт носителей заряда и энергии в массиве кремниевых нанокристаллов в  $\text{SiO}_2$  [21], генерация двух экситонов в соседних нанокристаллах при поглощении одного фотона с большой энергией (cutting process) [22].

Среди методов, использующих эмпирические параметры, можно выделить два класса: описывающие моделируемую структуру как целое и исходящие из ее атомной структуры. Метод  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  (или метод плавных

оггибающих) — типичный пример неатомистического метода, в котором структура кристалла представлена посредством симметрии блоховских функций, обладающих определенными, полученными из сравнения с экспериментом энергиями и межзонными матричными элементами оператора импульса между ними [23–25]. Напротив, метод сильной связи [26,27] и метод псевдопотенциала [28] стартуют с атомистической текстуры кристаллического потенциала или волновых функций и сохраняют их в явном виде.

За последние 30 лет  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метод успешно применялся в большом количестве задач и до сих пор остается наиболее популярным методом в физике полупроводников за счет простого формализма, который может быть в совершенстве освоен экспериментаторами. Эта модель в простейшем варианте не сложнее школьной задачи, а детали описания отдельных тонких эффектов могут добавляться по мере необходимости путем добавления новых базисных состояний и новых взаимодействий в гамильтониан. Например, можно начать с расчета состояний в однозонной модели (в методе эффективной массы), затем добавить непараболичность массы, спиновые расщепления и т.д. Атомистические методы, напротив, работают в режиме „все или ничего“, поэтому в полученных с помощью такого метода результатах не всегда просто выделить вклады, возникающие вследствие различных физических причин. Далее мы кратко сравним метод псевдопотенциала в реальном пространстве и метод сильной связи.

Первый из них, метод псевдопотенциала, в своем современном виде был разработан Цунгером с соавторами [29] в начале 90-х годов. В нем предполагается, что энергии квазичастиц (электронов и дырок) в полупроводнике описываются одночастичным уравнением Шредингера с потенциалом, который задан аналитической функцией. Псевдопотенциал представляется в виде суммы потенциалов отдельных атомов, для каждого атома он задается эмпирически. Как правило, одночастичное уравнение Шредингера решается в базисе плоских волн. Наиболее трудоемкой частью метода является нахождение коэффициентов атомистического псевдопотенциала (АПП), которые дают возможность точно воспроизвести зонную структуру материалов. В зависимости от конкретной процедуры подбора параметров можно получить существенно различающиеся наборы псевдопотенциалов. Основным достоинством этого метода является возможность описания изменения химического состава (другой материал — это просто другой набор параметров псевдопотенциала) и упругих деформаций, используя разложение в базисе плоских волн. Однако априори нет гарантии, что возможен перенос параметров (например, псевдопотенциал для As в AlAs может существенно отличаться от псевдопотенциала для As в GaAs). Кроме того в современной реализации в этом методе есть сложность с точным представлением всех энергетических зон.

Другой популярный атомистический метод — метод сильной связи — начал зарождаться в первой половине 30-х годов, когда физики и химики пытались сформулировать квантовую теорию ковалентных связей. Основной идеей являлась „сильная“ связь электронов с отдельными атомами, электроны в этой модели могут посещать соседние узлы кристаллической решетки, туннелируя через потенциальный барьер. Таким образом, теория опирается на „локальные“ энергии различных орбиталей и матричные элементы „переходов“ между соседними узлами. Эта простая концепция была использована Слэтером и Костером [30], чтобы сформулировать описание зонной структуры кристаллов, в котором параметры метода сильной связи были бы подгоночными параметрами модели и подбирались так, чтобы воспроизвести экспериментально известные особенности зонной структуры. Детали метода изложены в следующем разделе. Так как в принципе матричные элементы переноса между различными орбиталями зависят не только от расстояния, но и от относительной ориентации этих орбиталей, эмпирический метод сильной связи неизбежно имеет большое количество подгоночных параметров. С точки зрения приложений это является как достоинством (параметрическая гибкость), так и недостатком (для определения каждого параметра необходимо решать задачу многомерной оптимизации). Также важно отметить, что модель использует базисные орбитали, вид которых совершенно неизвестен: построение и решение гамильтониана не требует никаких предположений о базисных функциях кроме их симметричных свойств. Эта ситуация аналогична  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методу, в котором реальный вид базисных функций неизвестен.

### 3. Метод сильной связи

Хотя в развитие метода внесли вклад много известных химиков и физиков, в его современном виде эмпирический метод сильной связи (ЕТВ) был представлен в основополагающей статье Слэтера и Костера 1954 г. [30]. Формализм основан на существовании [31] набора ортонормированных орбиталей (которые называются орбиталями Лёвдина)  $\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S_n})$ , локализованных в окрестности узлов кристаллической решетки. Здесь  $\mathbf{r}_{S_n}$  обозначает положение  $n$ -го атома в  $S$ -й элементарной ячейке и  $\alpha$  пробегает по различным атомоподобным орбиталям. Трансляционная инвариантность позволяет ввести блоховские суммы

$$\Phi_{n\alpha}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_S \exp(i\mathbf{r}_{S_n} \cdot \mathbf{k}) \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S_n}), \quad (1)$$

где  $N_S$  — число рассматриваемых элементарных ячеек. Блоховские суммы формируют полный базис для кристаллических собственных состояний, которые могут быть записаны в виде

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha} \Phi_{n\alpha}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Если подставить это выражение в уравнение Шредингера

$$\mathcal{H}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

и явно воспользоваться ортогональностью орбиталей Лёвдина, получается набор линейных уравнений на коэффициенты  $C_{n\alpha}$

$$\sum_{n'\beta} H_{n\alpha, n'\beta} C_{n'\beta} = E_{\mathbf{k}} C_{n\alpha}, \quad (4)$$

в котором матричные элементы гамильтониана задаются как

$$H_{n\alpha, n'\beta} = \frac{1}{N_S} \sum_{SS'} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{S'n'} - \mathbf{r}_{S_n})] \times \langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S_n}) | \mathcal{H} | \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S'n'}) \rangle. \quad (5)$$

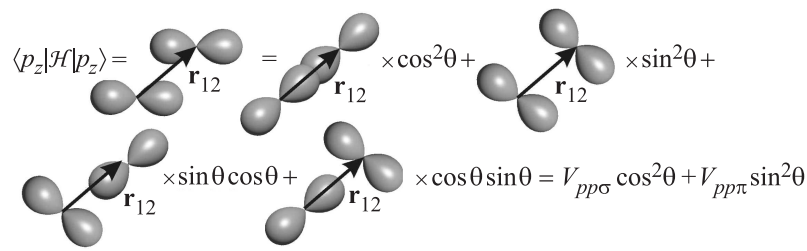
В эмпирическом варианте метода сильной связи явный вид орбиталей Лёвдина (так же, как и потенциала) неизвестен, матричные элементы гамильтониана на базисных функциях в уравнении (5) не могут быть рассчитаны: в эмпирическом подходе они полагаются свободными параметрами и подгоняются, чтобы получить известные (полученные в эксперименте и/или в расчетах из первых принципов) особенности зонной структуры. Количество матричных элементов зависит от числа орбиталей на атоме и от того, на каком расстоянии обрезается взаимодействие между атомами.

Интегралы в (5) быстро (экспоненциально) убывают при увеличении расстояния между атомами  $|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|$  и обычно ограничиваются учетом матричных элементов в (5) между атомом и соседями, принадлежащими его первой, второй и т.д. координационной сфере. При этом соответствующий метод называется методом с ближайшими, вторыми и т.д. соседями.

Кроме того, интегралы в (5) считаются функциями, зависящими только от  $\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n$ . Эти интегралы, вообще говоря, зависят не только от положения атомов  $n$  и  $n'$ , но и от положения всех остальных атомов в структуре, которые неявно входят в гамильтониан электрона. Однако влияние остальных атомов мало и, если ими целиком пренебречь, остается только зависимость

$$\langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) | \mathcal{H} | \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}) \rangle = V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n). \quad (6)$$

Основным результатом работы [30] является предложение переписать интегралы (6) через интегралы типа  $(ijk)$ , зависящие только от расстояния между атомами и не зависящие от направления химической связи. Здесь  $i, j$  — полный угловой момент, соответствующий орбитальной функции на атомах  $n$  и  $n'$  соответственно ( $s$  для  $s$ -орбитали,  $p$  для орбиталей  $p_x, p_y, p_z$  и т.д.), а  $k$  — проекция относительного углового момента между орбиталями на двух атомах, которую принято обозначать  $\sigma, \pi, \delta$  и т.д. Интегралы вида (6) для произвольного направления химической связи можно получить из параметров  $(ijk)$  вращением в предположении, что орбитали Лёвдина преобразуются так же, как сферические



**Рис. 1.** Схематическое изображение взаимодействия орбиталей атомов в рамках метода сильной связи.

функции с данным угловым моментом. Для примера приведем несколько выражений для связи интегралов вида (6) с параметрами Слэтера–Костера:

$$\begin{aligned} V_{s,s} &= (ss\sigma), \\ V_{s,p_x} &= l_{nn'} \cdot (sp\sigma), \\ V_{p_x,p_x} &= l_{nn'}^2 \cdot (pp\sigma) + (1 - l_{nn'}^2) \cdot (pp\pi), \\ V_{p_x,p_y} &= l_{nn'} m_{nn'} \cdot (pp\sigma) - l_{nn'} m_{nn'} \cdot (pp\pi), \\ V_{p_x,p_z} &= l_{nn'} n_{nn'} \cdot (pp\sigma) - l_{nn'} n_{nn'} \cdot (pp\pi), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $l_{nn'}$ ,  $m_{nn'}$ ,  $n_{nn'}$  — направляющие косинусы вектора химической связи  $\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n$ , зависимость интегралов от параметров Слэтера–Костера поясняет рис. 1. Полную таблицу можно найти в оригинальной работе [30].

В реальных расчетах для вычисления матричных элементов удобнее пользоваться не таблицами, приведенными в работе [30], а более компактными выражениями из работы [32], в которой получена в явном виде связь интегралов (6) с параметрами Слэтера–Костера. В таком виде выражения для матричных элементов намного более громоздки, чем в исходной работе, но их удобнее использовать в численной реализации метода.

Хотя и метод, и строгая классификация матричных элементов были доступны с 1954 г., пришлось ждать до середины 70-х годов для первой практической реализации метода Чади и Коэном [33] из-за вычислительной сложности обратной задачи: в то время как расчет зонной структуры по известным параметрам достаточно прост, найти путь нахождения параметризации по известной зонной структуре оказалось очень сложно.

Как показали Жанку с соавторами [27], модель с орбиталями  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $s^*$ , ограничивающаяся только ближайшими соседями, получается „численно полной“ в большом диапазоне энергий (15 эВ), что достаточно для практически идеального воспроизведения зонной структуры во всей зоне Бриллюэна, включая две первые зоны проводимости. Другой важный результат работы [27] состоит в том, что состояния свободного электрона (соответствующие блоховским функциям „пустого“ кристалла) могут быть очень точно воспроизведены в базе  $spd s^*$ . Это означает, что метод может использоваться для расчета физических свойств поверхности.

Можно показать, что для структуры, в том числе с учетом периодических граничных условий, гамильтони-

ан сильной связи для фиксированного волнового вектора состояния  $\mathbf{k}$  можно записать в виде матрицы

$$H_{na,n'\beta} = \sum_l^{nb(n,l)=n'} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n;l}] V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{n;l}), \quad (8)$$

где номер  $l$ -го соседа  $n$ -го атома обозначен как  $nb(n,l)$ , а вектор химической связи, которая соединяет  $n$ -й атом с его  $l$ -м соседом, как  $\mathbf{r}_{n;l}$ .

Спин-орбитальное взаимодействие в рамках метода сильной связи традиционно учитывается только для  $p$ -орбиталей на внутриатомных матричных элементах гамильтониана [34]. Добавка к нему выглядит следующим образом:

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

Здесь матрица приведена в базе состояний  $|p_x \uparrow\rangle$ ,  $|p_y \uparrow\rangle$ ,  $|p_z \uparrow\rangle$ ,  $|p_x \downarrow\rangle$ ,  $|p_y \downarrow\rangle$ ,  $|p_z \downarrow\rangle$ , где символы  $|\uparrow\rangle$  и  $|\downarrow\rangle$  обозначают проекции спина  $\pm 1/2$  на ось  $z$ . Для кремния спин-орбитальное взаимодействие достаточно малое, соответствующая внутриатомная константа  $\Delta/3$  составляет  $\sim 19.5$  мэВ, для германия  $\Delta/3 = 132.5$  мэВ.

Параметры для расчета зонной структуры кремния и германия методом сильной связи в базе  $sp^3 d^5 s^*$  были получены в работе [35]. Они приведены в табл. 1 для взаимодействий Si–Si и Ge–Ge.

#### 4. Моделирование кремниевых и германиевых нанокристаллов, покрытых водородом

В этом разделе мы рассмотрим моделирование методом сильной связи кремниевых и германиевых нанокристаллов, оборванные связи на поверхности которых пассивированы водородом. Экспериментально такие нанокристаллы изучались, например в [36].

**Таблица 1.** Параметры сильной связи Si, Ge и SiO<sub>2</sub>

Параметр	Si	Ge	SiO <sub>2</sub>
<i>a</i>	5.4300	5.6500	
<i>E<sub>s</sub></i>	-2.5525	-3.4025	1.3859
<i>E<sub>s</sub>*</i>	23.4461	23.8817	27.4887
<i>E<sub>p</sub></i>	4.4859	5.3147	1.3391
<i>E<sub>d</sub></i>	14.0105	12.8753	15.1568
<i>ssσ</i>	-1.8660	-1.4909	-2.7825
<i>s*s*σ</i>	-4.5133	-4.8612	-5.6494
<i>ss*σ</i>	-1.3911	-1.5948	-1.7632
<i>spσ</i>	2.9107	2.9128	3.4027
<i>s*ρσ</i>	3.0682	2.9204	3.1798
<i>sdσ</i>	-2.2399	-2.1011	-4.6536
<i>s*dσ</i>	-0.7771	-0.2356	-1.5761
<i>ppσ</i>	4.0848	4.3662	5.1413
<i>ppπ</i>	-1.4921	-1.5831	-0.5472
<i>pdσ</i>	-1.6666	-1.6011	-2.3762
<i>pdπ</i>	2.3994	2.3698	1.2601
<i>ddσ</i>	-1.8295	-1.1548	-2.7520
<i>ddπ</i>	3.0818	2.3004	1.1614
<i>ddδ</i>	-1.5668	-1.1939	-0.6707
$\Delta/3$	0.0185	0.1274	0.0000

*Примечание.* Параметры Si и Ge взяты из [35], параметры SiO<sub>2</sub> подобраны так, чтобы успешно воспроизводить зонную структуру  $\alpha$ -кварца [18].

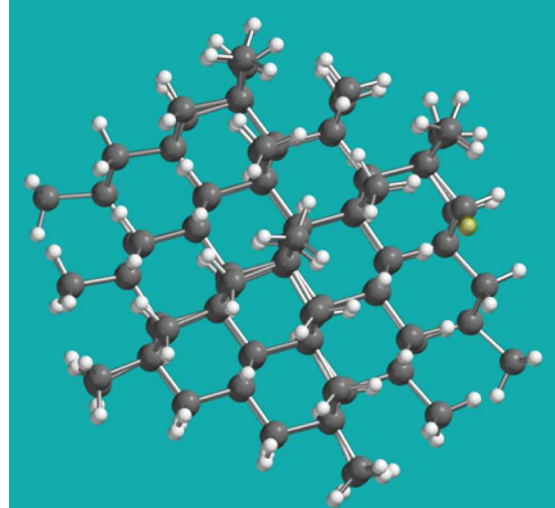
В первых работах по моделированию методом сильной связи кремниевых и германиевых нанокристаллов изучались именно нанокристаллы, покрытые водородом, при этом использовался подход с учетом только *s*- и *p*-орбиталей [37]. В рамках такого подхода для адекватного описания электронных состояний в объемных кремнии и германии было необходимо учитывать взаимодействие не только с ближайшими соседями атома, но и со следующими двумя. Метод сильной связи с использованием базиса  $sp^3d^5s^*$  позволяет правильно описать зонную структуру объемных кремния и германия с учетом только одного ближайшего соседа, что делает его более удобным для расчета нанокристаллов. Этот метод был успешно использован для расчета электронных состояний, оптических переходов и электрон-фононного взаимодействия в кремниевых нанокристаллах в работе [38], подробное описание таких расчетов приведено в обзоре [39].

Далее мы представим недавно полученные результаты по моделированию электронных состояний нанокристаллов кремния и германия с учетом изменения длины межатомных связей за счет ограниченного размера [40].

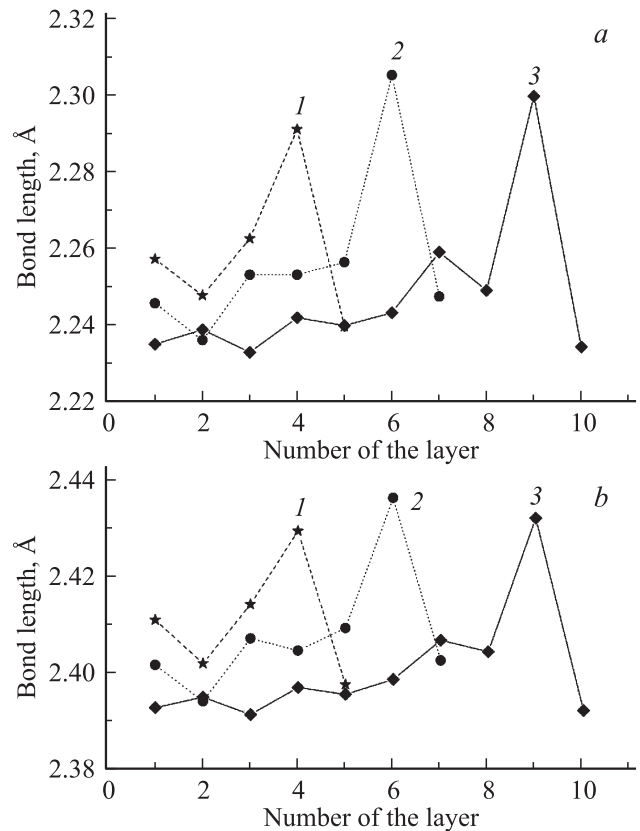
#### 4.1. Деформация нанокристаллов кремния и германия за счет ограниченного размера

В качестве исходных структур для расчета энергетической структуры деформированных нанокристаллов

кремния и германия использовались квазисферические многогранники Ge и Si с той же структурой решетки, что и в объемных полупроводниках, поверхность которых



**Рис. 2.** Схема расположения атомов нанокристалла кремния размером 1.8 нм с атомами водорода на поверхности.



**Рис. 3.** Межатомные расстояния в деформированных нанокристаллах Si (a) и Ge (b) диаметром 1.8 (1), 2.5 (2), 3.6 нм (3) в зависимости от номера слоя: слой 1 соответствует ближайшему слою к центральному атому, последний слой (поверхностный) пассивирован атомами водорода.

пассивировалась водородом. На рис. 2 представлена схема расположения атомов для нанокристалла, состоящего из 295 атомов кремния (5 слоев), имеющего на поверхности 148 атомов водорода.

На основе молекулярной динамики с использованием метода молекулярно-силового поля (Merck, MMFF) [41], который интегрирован в программный пакет Gaussian [42], мы нашли структуру нанокластеров Si и Ge с учетом деформации, вызванной ограниченным размером нанокристалла. MMFF является универсальным методом, который хорошо работает для широкого класса органических и неорганических химических соединений. Здесь мы приведем результаты моделирования нанокристаллов Ge и Si, состоящих из 5, 7 и 10 атомных слоев плюс одного поверхностного слоя водорода, диаметром 1.8, 2.5 и 3.6 нм соответственно.

Длина связи между атомами зависит от расстояния, на котором они находятся по отношению к центральному атому, а также от направления связи.

Результаты компьютерного моделирования межатомных расстояний в деформированных кремниевых и германиевых нанокристаллах показаны на рис. 3, *a* и *b* соответственно. Длины связей в объемных Si и Ge — 2.35 и 2.45 Å соответственно. Представленные результаты показывают уменьшение межатомного расстояния по сравнению с объемным материалом на ~ 2%. Можно ожидать, что влияние релаксации на зонную структуру нанокристаллов будет аналогично влиянию гидростатического давления, т.е. приведет к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с объемным Si и, напротив, к ее увеличению по сравнению с объемным Ge [43].

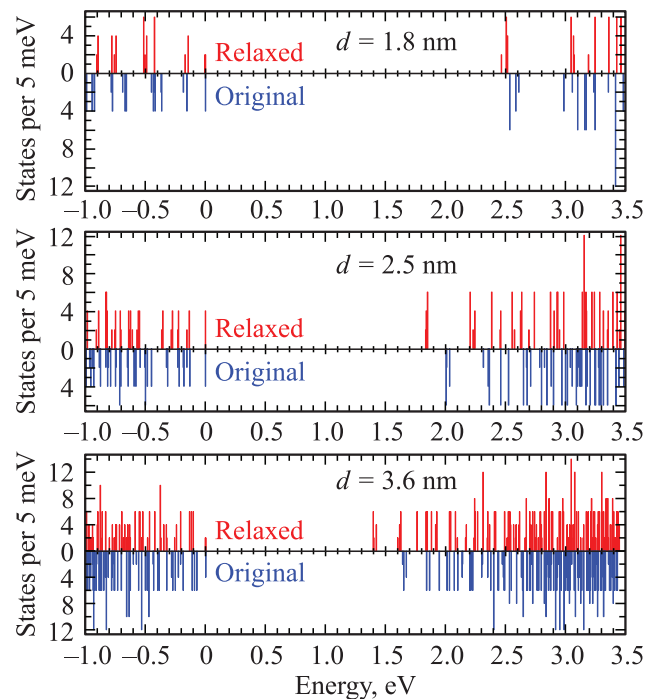
#### 4.2. Состояния электрона в деформированном нанокристалле

Для вычисления состояний носителей заряда, локализованных в нанокристаллах, было использовано эмпирическое приближение сильной связи в варианте  $sp^3d^5s^*$  с учетом ближайших соседей. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось для нанокристаллов как Ge, так и Si. Параметры для взаимодействий Si–Si и Ge–Ge (табл. 1) были взяты из работы [27], а для взаимодействий H–Si и H–Ge (табл. 2) из [44,45].

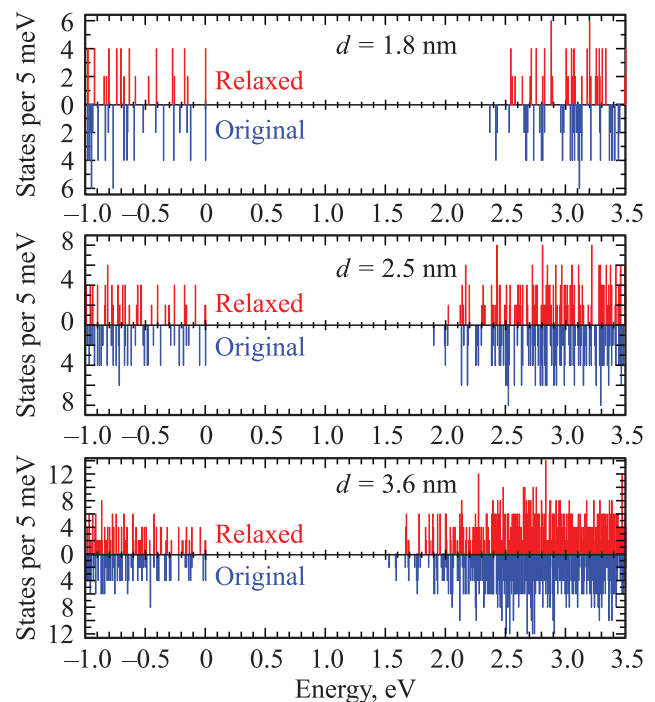
**Таблица 2.** Параметры метода сильной связи для взаимодействий H–Si и H–Ge

Параметр	H–Si	H–Ge
$E_s$	–3.2	–3.81
$ss\sigma$	–16.426	–3.30
$sp\sigma$	–2.379	–2.15

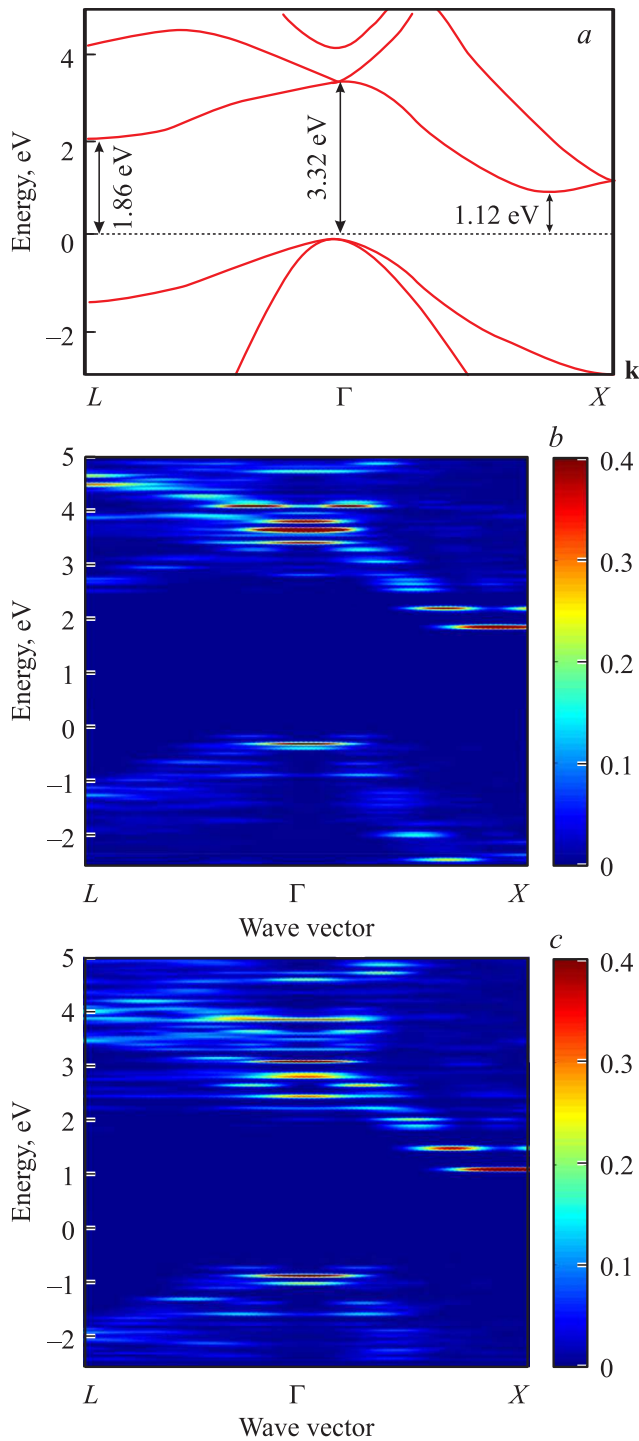
*Примечание.*  $E_i$  — собственная энергия орбитали  $i$ ,  $ijk$  (например,  $sp\sigma$ ) — энергия  $k$ -связи между орбиталями  $i$  и  $j$ .



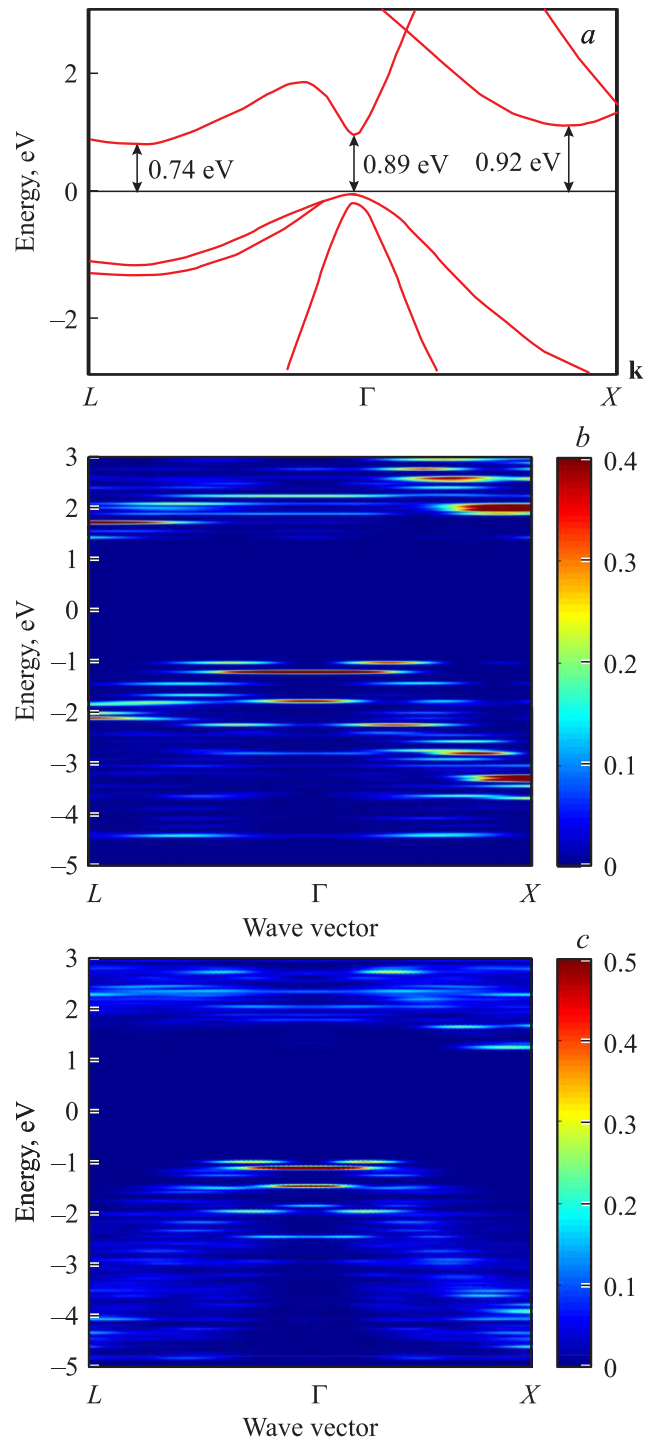
**Рис. 4.** Плотность состояний в нанокристаллах Si диаметром  $d = 1.8, 2.5, 3.6$  нм, вычисленная методом сильной связи. Штрихи вверх — деформированные нанокристаллы, вниз — недеформированная структура. Энергия верхнего состояния валентной зоны принимается равной нулю.



**Рис. 5.** Плотность состояний в нанокристаллах Ge диаметром 1.8, 2.5, 3.6 нм, вычисленная методом сильной связи. Штрихи вверх — деформированные нанокристаллы, вниз — недеформированная структура. Энергия верхнего состояния валентной зоны принимается равной нулю.



**Рис. 6.** Схема плотности состояний в  $k$ -пространстве для исходных ( $b$ ) и деформированных ( $c$ ) нанокристаллов Si диаметром 2.5 нм. Светлые пятна соответствуют более высокой плотности состояний, белый цвет означает состояние с плотностью 0.4 от самого большого значения, темно-серый соответствует нулевой плотности.  $a$  — зонная структура объемного кремния.  $b, c$  — нулевой энергии соответствует верхняя часть валентной зоны объемного кремния.



**Рис. 7.** Схема плотности состояний в  $k$ -пространстве для исходных ( $b$ ) и деформированных ( $c$ ) нанокристаллов Ge диаметром 2.5 нм. Светлые пятна соответствуют более высокой плотности состояний, белый цвет означает состояние с плотностью 0.4 от самого большого значения, темно-серый соответствует нулевой плотности.  $a$  — зонная структура объемного германия.  $b, c$  — нулевой энергии соответствует верхняя часть валентной зоны объемного германия.

Для того чтобы исследовать влияние деформации решетки на электронные состояния в нанокристаллах, мы использовали результаты работы [27]. Интеграл переноса между атомами зависит от длины связи следующим образом:

$$ijk(d) = ijk(d_0) \left( \frac{d}{d_0} \right)^{n_{ijk}}, \quad (9)$$

где  $ijk$  — параметр метода сильной связи в обозначениях Слэтера–Костера (7),  $n_{ijk}(d_0)$  — параметр в обобщенном законе У. Харрисона [46],  $d$  — расстояние между соседними атомами в деформированном нанокристалле,  $d_0$  — расстояние между соседними атомами в объемном кремнии или германии. Мы принимаем во внимание сдвиг атомных орбиталей только для связей Si–Si и Ge–Ge.

Рассчитанные плотности электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне для деформированных и исходных нанокристаллов Si, Ge представлены на рис. 4 для кремния и рис. 5 для германия. Деформация приводит к уменьшению энергетической щели для кремниевых нанокристаллов и к ее увеличению для германиевых нанокристаллов. Также учет деформации приводит к расщеплению некоторых состояний, вырожденных в нанокристаллах без учета деформации.

Размерное квантование носителей заряда и смещение атомов в деформированных нанокристаллах приводит к изменению в структуре электронных состояний. Распределение плотности состояний в  $k$ -пространстве (использовался тот же метод построения распределения, что и в [47]) для исходных и деформированных NC Si и Ge диаметром 2.5 нм представлены на рис. 6 и 7. Структуры энергетических зон объемных кремния и германия представлены на рис. 6, а и 7, а.

На рисунках нулевая энергия соответствует верхнему краю валентной зоны объемных Ge и Si. В релаксированных нанокристаллах кремния верх валентной зоны и минимум зоны проводимости резко смещаются вниз, но энергетическая щель не сильно изменяется по сравнению с исходными нанокристаллами. Структура плотности состояний в  $k$ -пространстве отражает зонную структуру соответствующего объемного полупроводника. Представленные рисунки показывают орбитально-долинное смешивание электронных состояний в нанокристаллах вследствие пространственного квантования. Эффект смешивания является наиболее значимым для германиевых нанокристаллов, так как энергетические положения минимумов долин  $L$ ,  $\Gamma$  и  $X$  в германии близки друг к другу.

#### 4.3. Влияние деформации на бесфононные оптические переходы в кремниевых нанокристаллах

Эффективные прямые оптические переходы для кремниевых нанокристаллов диаметром 2.5 нм происходят

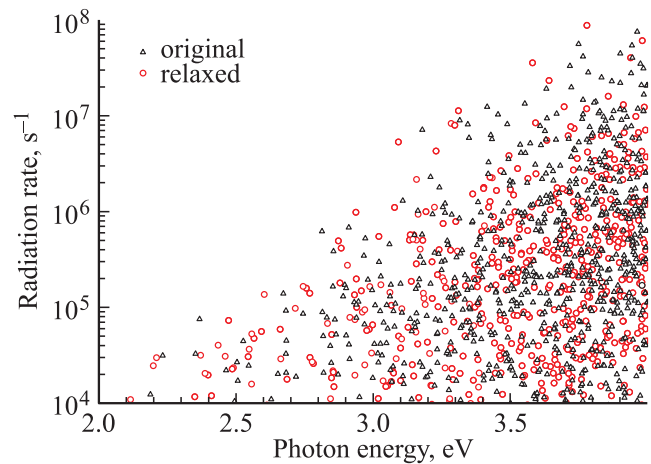


Рис. 8. Скорость излучательной рекомбинации горячего электрона с дыркой в основном состоянии в кремниевом нанокристалле диаметром 2.5 нм в зависимости от энергии излучаемого фотона.

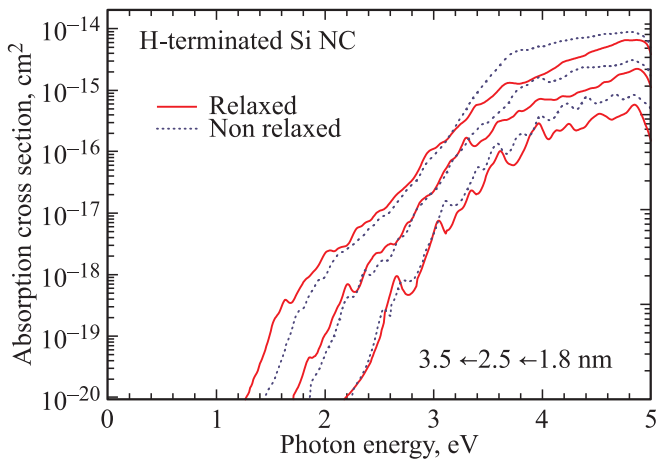
при энергиях  $> 2$  эВ. Скорость спонтанной излучательной рекомбинации электрона в состоянии  $e$  с состоянием дырки  $h$  дается уравнением

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{4\epsilon_0 \langle h|r|e \rangle F^2 n_{\text{out}} (\hbar\omega)^3}{3\hbar c^3}, \quad (10)$$

где  $\hbar\omega$  — энергия фотона,  $F = 3n_{\text{out}}^2/n_{\text{in}}^2 + 2n_{\text{out}}^2$  — локальный фактор поля,  $n_{\text{in}}$  и  $n_{\text{out}}$  — показатели преломления сред внутри и снаружи NC соответственно [37]. Как было показано в предыдущем разделе, деформация решетки влияет на электронные состояния и, следовательно, приводит к изменению скоростей излучательной рекомбинации. Рассчитанная скорость излучательной рекомбинации горячих электронов с дыркой, расположенной в основном состоянии, представлена на рис. 8 для деформированных и недеформированных нанокристаллов Si диаметром 2.5 нм в зависимости от энергии фотонов.

Существует быстрый обмен энергией между дыркой и электроном, находящимся в том же нанокристалле. Расчеты скорости излучательной рекомбинации электронно-дырочной пары в зависимости от энергии излучаемого фотона были проделаны с учетом того, что энергия может распределяться произвольным образом между горячим электроном и горячей дыркой. Результат расчета представлен на рис. 8 только для тех переходов, для которых скорость рекомбинации составляет  $> 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Когда энергия электронно-дырочной пары  $< 2$  эВ, вероятность прямого излучательного перехода не конкурирует с вероятностью излучательного перехода при участии фононов. Излучательная рекомбинация электронов и дырок, расположенных в основных состояниях, сопровождается фононными процессами для нанокристаллов Si диаметром  $> 2$  нм [48].





**Рис. 9.** Сечение поглощения для деформированных и исходных Si нанокристаллов диаметрами 1,8, 2,5, 3,6 нм в зависимости от энергии фотонов.

Результаты расчета сечения поглощения для прямых оптических переходов в зависимости от энергии фотонов для трех размеров нанокристаллов с деформацией и без нее представлены на рис. 9. Видно, что основным результатом деформации является смещение краев энергетического спектра для прямых оптических переходов.

## 5. Нанокристаллы Si в матрице SiO<sub>2</sub>

### 5.1. Моделирование методом сильной связи нанокристаллов кремния в матрице SiO<sub>2</sub>

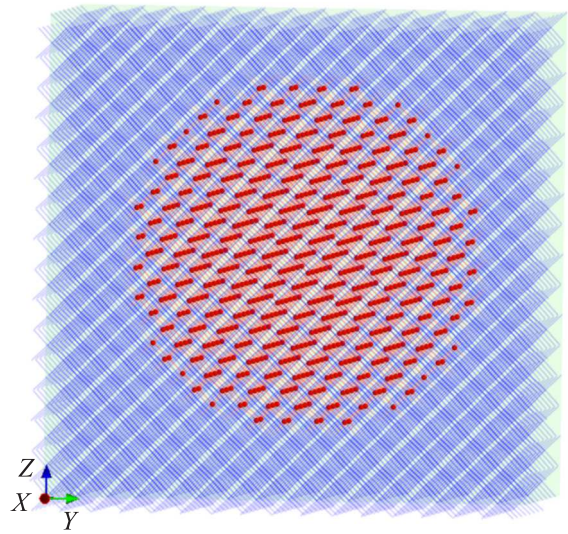
Большой интерес для практических приложений представляют нанокристаллы Si в диэлектрической матрице SiO<sub>2</sub>. Моделирование такой системы в рамках метода сильной связи представляет сложность из-за того, что SiO<sub>2</sub> — аморфный материал. Однако на границе кварца с кремнием для обоих типов носителей заряда существует энергетический барьер с большим разрывом зон и из-за этого волновые функции электронов и дырок быстро затухают в матрице. Роль беспорядка при этом мала, и в основном играет роль общая зонная структура кварца и граничные условия между кремнием и SiO<sub>2</sub>.

Для расчета состояний кремниевых нанокристаллов с учетом возможности туннелирования электронов в матрицу SiO<sub>2</sub>, окружающую кристалл, SiO<sub>2</sub> моделировался как виртуальный кристалл с решеткой цинковой обманки и зонной структурой как у  $\alpha$ -кварца. Так как в реальных структурах деформации в таких кремниевых нанокристаллах практически отсутствуют, матрица считается согласованной по постоянной решетки с кремнием [18].

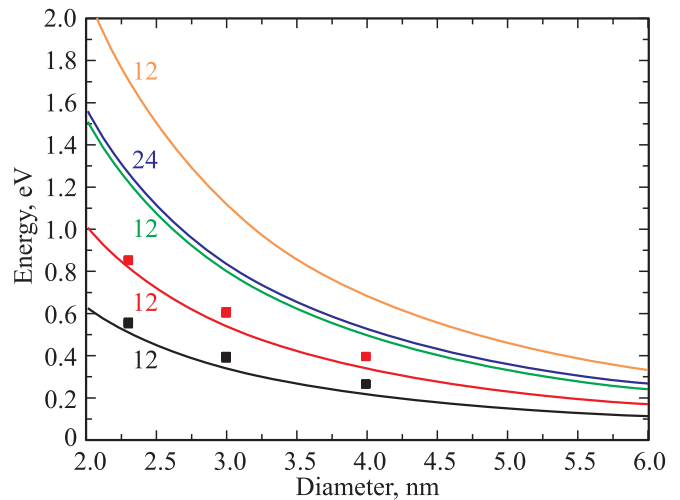
Так как общепринятая параметризация  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в методе сильной связи отсутствует, в работе [18] были

получены параметры сильной связи, которые воспроизводят экспериментально наблюдаемые ширины и разрывы зон [49].

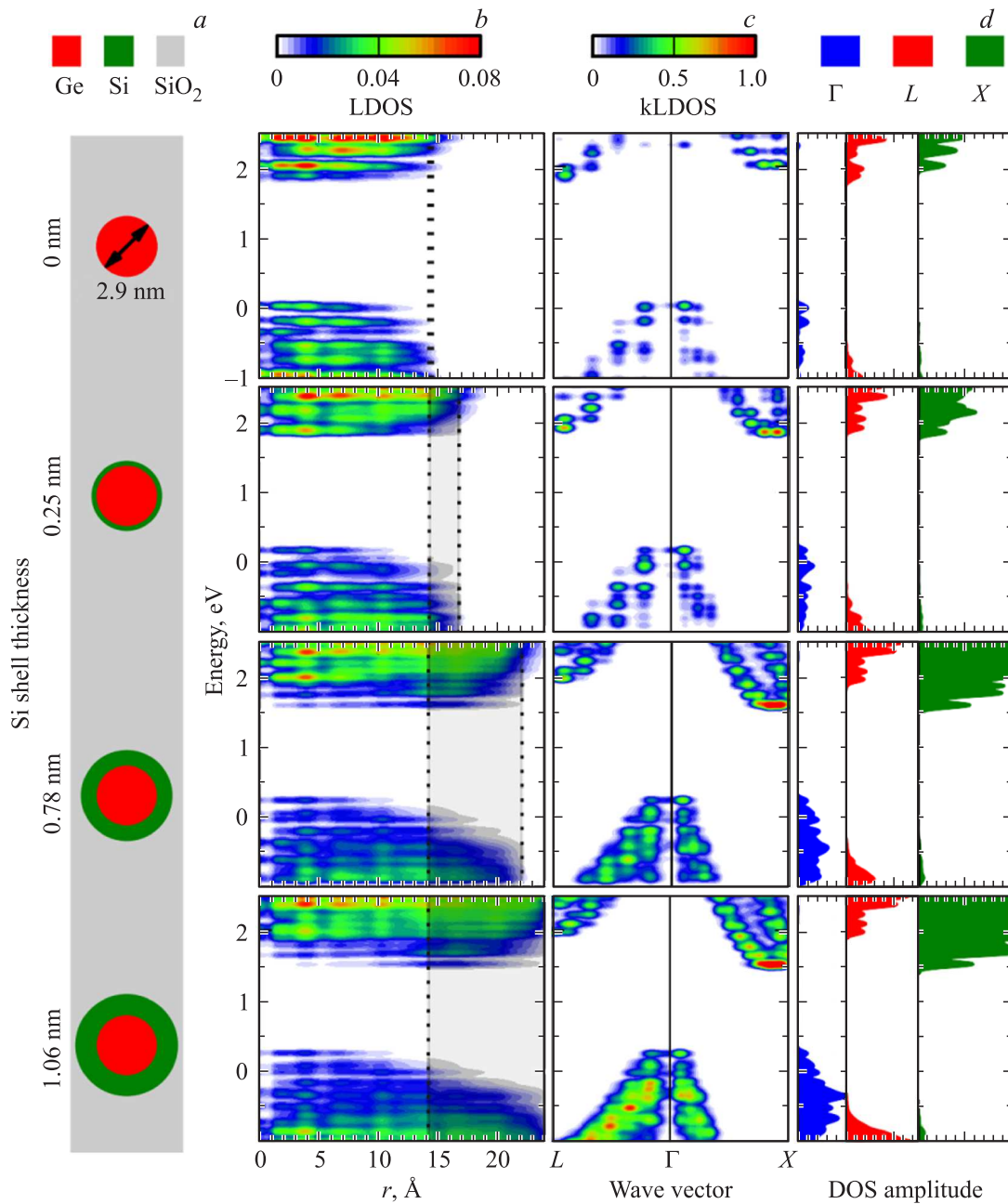
В расчете для моделирования нанокристаллов в матрице SiO<sub>2</sub> нанокристалл помещался в кубическую сверхъячейку из материала, моделирующего часть матрицы SiO<sub>2</sub> с размером, превосходящим диаметр нанокристалла на несколько постоянных решетки; типичная расчетная структура изображена на рис. 10. Для низкоэнергетических состояний расчеты методом сильной связи с хорошей точностью совпадают с расчетами  $k \cdot p$ -методом (см. рис. 11).



**Рис. 10.** Структура для расчета кремниевого нанокристалла диаметром  $\sim 3$  нм в матрице SiO<sub>2</sub>. Атомы кремния показаны точками. Для виртуального кристалла, моделирующего SiO<sub>2</sub>, сеткой показаны связи между атомами.



**Рис. 11.** Энергии нижних электронных уровней размерного квантования в кремниевом нанокристалле в матрице SiO<sub>2</sub> в зависимости от диаметра. Сплошные линии соответствуют  $k \cdot p$ -расчету [47], точки — результаты, полученные методом сильной связи. Числа означают степень вырождения.



**Рис. 12.** *a* — схематическое изображение исследованных в работе [18] нанокристаллов ядро–оболочка Ge/Si с фиксированным диаметром ядра 2.9 нм и изменяющейся толщиной оболочки от 0.00 до 1.30 нм. *b* — разрешенная по энергии локальная плотность состояний LDOS, положение оболочки Si выделено сетчатой штриховкой. *c* — разрешенная по энергии локальная плотность состояний в обратном пространстве kLDOS,  $\mathbf{k}$  меняется вдоль  $L-\Gamma-X$ . *d* — плотность состояний в долинах  $\Gamma$  (слева),  $L$  (в середине) или  $X$  (справа).

## 5.2. $L-X$ -переключение в квантовых точках Ge/Si

Германиевые наноструктуры вызывают большой интерес для приложений оптоэлектроники в качестве эмиттеров и детекторов [16]. Правила отбора для непрямых переходов подавлены в наноструктурах за счет размерного квантования, это в перспективе позволяет сильно увеличить вероятность излучательных переходов

и контроля ширины запрещенной зоны изменением размера [49,50]. К сожалению, германиевые нанокристаллы в нормальных условиях окисляются при действии кислорода, это ведет к формированию кислородных центров, которые выступают в качестве излучающих центров с быстро затухающей сине-зеленой эмиссией (см., например, [50,51]) или в качестве ловушек, которые сильно уменьшают вероятность излучательных переходов (см., например, [50]). Несмотря на эти сложности,

германиевые и Ge/Si-наноструктуры заслуживают внимания, так как обладают свойствами, способствующими многоэкситонной генерации, перспективной для использования в фотовольтаике. Более того, для интегрированной оптоэлектроники и фотоники германий остается более дешевым и совместимым с полупроводниковой индустрией дополнением к кремнию по сравнению с полупроводниками  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ .

Квантово-механическая инженерия состояний также возможна за счет добавления в Ge примесей [52,53] или создания наноструктур ядро–оболочка: Ge/Si [54] или Ge/ $A^{II}B^{VI}$  [55]. Использование упругих деформаций растяжения ведет к модификации зонной структуры, делая ее более прямозонной [16,56]. В отличие от кремния этот эффект явно выражен из-за небольшой разницы между прямыми ( $\Gamma$ – $\Gamma$ ) и непрямыми ( $\Gamma$ – $L$ ) переходами. Кремний и германий формируют гетероструктуры типа II, и можно ожидать, что в наноструктурах на основе Si/Ge дырки локализованы в кремниевой области. Однако между материалами есть рассогласование решетки 4% и, следовательно, ход зон существенно модифицирован упругими деформациями. Германиевые нанокристаллы, покрытые тонкой кремниевой оболочкой, также перспективны, так как Si выступает как защитное покрытие, исключая формирование оксидного слоя GeO, который в противном случае приводит к образованию дефектов и подавлению фотоэмиссии.

Недавно необычно яркая и быстро затухающая ( $\sim 1$  нс) фотолуминесценция была зарегистрирована для напыленного SiO<sub>2</sub>, обогащенного Ge и Si [57]. На основе атомистических расчетов в работе [18] проведен детальный анализ нанокристаллов ядро–оболочка Ge/Si, которые могут быть получены химическим синтезом [58] или совместным напылением [59]. Детально проанализирована связь оптических переходов в системе со структурой волновых функций электронов в прямом и обратном пространстве (см. рис. 12).

Так как кремниевая оболочка приводит к упругому сжатию германиевого ядра, в таких структурах невозможно индуцировать прямую зону в Ge. Ранее было показано [60,61], что нанокристаллы Ge/Si и Si/Ge представляют собой гетероструктуры II рода. В расчетах больших систем [18] было показано, что необходимо разделить два явления: локализацию электронов в кремниевой оболочке и переключение  $L$ – $X$  минимума зоны проводимости. Локализация в оболочке не очень ярко выражена и может наблюдаться только для нижнего состояния зоны проводимости, когда толщина оболочки превышает  $\sim 1$  нм. С другой стороны, долинное переключение хорошо видно уже для двухатомной кремниевой оболочки. Валентная зона остается в точке  $\Gamma$  для всех моделированных структур. Долинное переключение приводит к сильному уменьшению скоростей бесфононных излучательных переходов. Оптическая ширина зоны и ее зависимость от толщины оболочки находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными результатами, полученными в работе [59].

## 6. Кремниевые нанокристаллы, покрытые органическими радикалами

Скорость прямых излучательных переходов кремниевых нанокристаллов, покрытых водородом, или в матрице диоксида кремния остается очень низкой для электронно-дырочных пар на нижних уровнях размерного квантования, и такие излучательные переходы идут обычно в сопровождении излучения фононов. Скорость излучения при этом лежит в интервале  $10^3$ – $10^4$  с<sup>–1</sup>, что намного меньше скорости излучательных переходов в прямозонных полупроводниках, где она  $\sim (10^7 - 10^9)$  с<sup>–1</sup>. Опубликовано несколько работ [47,62–66], в которых сообщается о существовании быстрой эмиссии с такой же скоростью из кремниевых квантовых точек с органическим покрытием, часто в виде алкальных цепей CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>–, полученных в результате химического синтеза. Строгий расчет электронных состояний таких нанокристаллов методом сильной связи невозможен, так как этот подход не позволяет учесть перестройку химических связей. Однако в работах А.Н. Поддубного с соавторами [39,67,68] на основе метода сильной связи были получены качественные результаты, показывающие возможность управления оптическими свойствами кремниевых нанокристаллов. В работах [39,67] кремниевый нанокристалл, покрытый радикалами CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>–, моделировался как нанокристалл, покрытый одним слоем углерода. В процессе моделирования для атомов углерода учитывались только диагональные элементы, представляющие энергии  $s$ - и  $p$ -орбиталей, которые меньше, чем энергии соответствующих орбиталей атомов кремния на  $\sim 3$  эВ. Это приводит к тому, что часть электронной плотности смещается к границе нанокристалла, а распределение электронной плотности в  $\mathbf{k}$ -пространстве, которая для объемного кремния располагалась в  $\Delta$ -долинах вблизи  $X$ -точек зоны Бриллюэна, получило для состояний на нижних уровнях размерного квантования существенную долю в окрестности  $\Gamma$ -точки. В результате скорость излучательных переходов с таких уровней резко возросла. В обзоре [39] на рис. 16 приведены результаты вычислений скоростей прямых излучательных переходов для нанокристаллов диаметром 2.5 нм, покрытых углеродом, и для сравнения таких же нанокристаллов, но покрытых водородом. На этом же рисунке представлены распределения электронной плотности в  $\mathbf{r}$ - и  $\mathbf{k}$ -пространствах для этих же нанокристаллов. В ходе дальнейшего исследования была выдвинута следующая идея: переключение характера запрещенной энергетической щели кремниевых квантовых точек в состояние с прямыми оптическими переходами определяется просто тем, что радикалы CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>– являются электроотрицательными и это вызывает перетекание электронной плотности к границе нанокристалла. Эта идея была развита в работе [68], где были представлены результаты моделирования, показывающие возможность переключения при пассиви-

ровании поверхности нанокристалла электроотрицательными ионами или помещении нанокристалла в электроотрицательное окружение. Показано, что наиболее важную роль играет понижение энергии  $p$ -орбиталей. С возрастанием величины отрицательного смещения энергии  $p$ -орбиталей возрастает скорость излучательных переходов и происходит уменьшение энергетической щели, т. е. энергии кванта излучения.

## 7. Релаксация энергии горячих носителей заряда в кремниевых нанокристаллах

Наиболее очевидным механизмом релаксации энергии в нанокристаллах является испускание фононов. Принято считать, что определяющую роль в скорости потери энергии играет излучение оптических фононов [37]. Дискретность электронного спектра в нанокристаллах существенно замедляет этот процесс для электронов и дырок на нижних уровнях размерного квантования, где определяющим процессом энергетической релаксации становятся многофононные переходы [69]. Энергетические щели между уровнями энергии для высоко возбужденных носителей заряда становятся меньше энергии оптических фононов, и здесь процессы релаксации с испусканием одного фонона уже возможны. Однако скорость энергетической релаксации существенно понижается за счет процесса обратного перехода с поглощением испущенного фонона, выход которого из нанокристалла затруднен (phonon recycling).

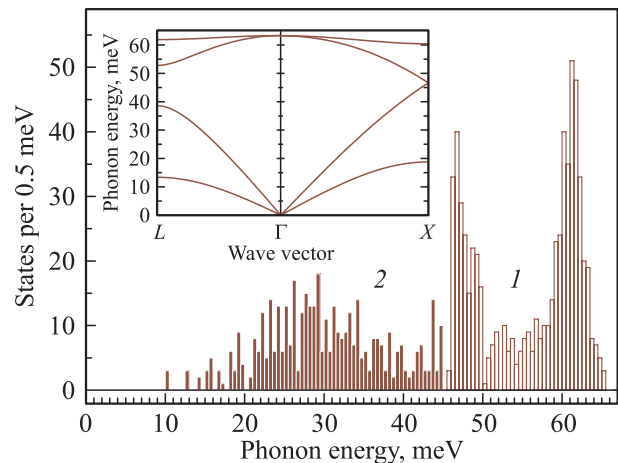
Теория энергетической релаксации в этих условиях была разработана для изолированного нанокристалла, покрытого водородом, в работе [70] и представлена в данном разделе.

### 7.1. Фононные моды в изолированном кремниевом нанокристалле

Для объемного кремния существует множество моделей, в которых атомы представлены как шары, соединенные между собой пружинами [71–73]. Здесь мы для простоты используем модель Китинга с двумя константами [73], согласно которой упругая энергия дается следующим выражением:

$$W = \sum_{i,j} \frac{\alpha_K}{d_0^2} [\Delta(r_{ij}^2)]^2 + \sum_{i,j,k \neq j} \frac{\beta_K}{d_0^2} [\Delta(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik})]^2, \quad (11)$$

где  $d_0$  — длина химических связей в объемном недеформированном материале, а  $\Delta$  отражает изменения по отношению к невозмущенной решетке,  $\Delta(r^2) = r^2 - d_0^2$ ,  $\Delta(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}) = (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}) - (\mathbf{d}_{ij}^0 \cdot \mathbf{d}_{ik}^0)$ ,  $\mathbf{r}_{ij}$  — вектор химической связи между атомами  $i$  и  $j$ . Константы  $\alpha_K$  и  $\beta_K$  описывают жесткость связей на растяжение и на изгиб (изменение угла между двумя связями на одном атоме). В гармоническом приближении гамильтониан



**Рис. 13.** Плотность колебательных состояний в кремниевом нанокристалле диаметром 2.5 нм. 1 — „оптические“ фононы, 2 — „акустические“. На вставке — дисперсия фононов в объемном материале, рассчитанная в этой же модели.

такой колебательной системы записывается в виде

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}^2}{2M_{\text{Si}}} + \sum_{i,j} V_{ij} x_i x_j, \quad (12)$$

где  $M_{\text{Si}}$  — масса атома кремния,  $\hat{p}$  — оператор импульса, а

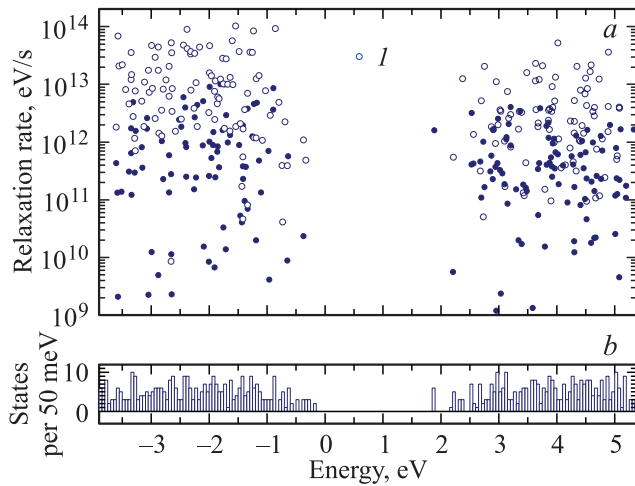
$$V_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (13)$$

Фононные моды нанокристаллов рассчитывались с граничным условием, состоящим в неподвижности атомов на поверхности. Также для простоты не учитывалась релаксация кристаллической решетки. Значения констант  $\alpha_K$  и  $\beta_K$  были взяты из работы [73]. Рассчитанная плотность фононных состояний кремниевого нанокристалла диаметром 2.5 нм представлена на рис. 13. Видно, что фононные моды можно разделить на две группы. Моды с энергией  $\hbar\omega < 40$  мэВ можно называть „акустическими“. Отсутствие состояний с энергией менее 12 мэВ объясняется размерным квантованием. Вторая группа состояний с энергиями  $\hbar\omega > 40$  мэВ соответствует „оптическим“ модам. Эти результаты соответствуют детальным теоретическим исследованиям фононов в кремниевых нанокристаллах, представленным в работе [74].

Влияние граничных условий на фононный спектр описывается далее для случая кремниевого нанокристалла в матрице  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

### 7.2. Испускание фононов

В рассматриваемой модели электронные и фононные состояния вычисляются независимо, а их взаимодействие рассматривается как изменение матричных элементов гамильтониана сильной связи при деформации кристаллической решетки фононными модами.



**Рис. 14.** *a* — скорость релаксации электронов и дырок (отрицательные энергии) в нанокристалле Si<sub>363</sub> ( $d \approx 2.5$  нм); каждая точка соответствует вероятности однофононного перехода электрона в состоянии с заданной энергией, отнесенной к энергии фонона; *1* — переходы с участием „оптических“ фононов (с энергией > 40 мэВ). *b* — гистограмма плотности электронных состояний в нанокристалле.

Вероятность испускания одного фонона в соответствии с правилом Ферми может быть записана в виде

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu} \sum_f \langle f | H_{e-ph}^{(\nu)} | i \rangle^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega_{\nu}), \quad (14)$$

где  $E_i$  и  $E_f$  — энергии начального и конечного состояний, а суммирование производится по фононным состояниям с энергиями  $\hbar\omega_{\nu}$ . В расчетах  $\delta$ -функция, представляющая закон сохранения энергии, заменялась функцией Лоренца с шириной 0.1 мэВ. Была проверена стабильность результатов при изменении  $\delta$  в диапазоне 0.03–3 мэВ. Гамильтониан взаимодействия  $H_{e-ph}$  носителя с фононной модой  $\nu$  был получен дифференцированием гамильтониана сильной связи по величине смещения:

$$H_{e-ph}^{(\nu)} = \sum_i \frac{\partial H_e}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \delta \mathbf{r}_{ij}^{(\nu)}, \quad (15)$$

где  $\delta \mathbf{r}_{ij}^{(\nu)} = \mathbf{x}_j^{(\nu)} - \mathbf{x}_i^{(\nu)}$  — смещения атомов, соответствующие фононной моде  $\nu$ . Зависимость матричных элементов гамильтониана сильной связи от длин межатомных связей была взята из работы [27]. Скорость релаксации в состоянии  $i$  получается умножением каждого члена в выражении (14) на  $\hbar\omega_{\nu}$ .

На рис. 14 показаны скорости релаксации энергии за счет однофононных переходов из каждого возбужденного состояния электронов и дырок в кремниевом НС диаметром 2.5 нм. Видно, что скорость релаксации энергии может достигать значений  $\sim 10^{14}$  эВ/с. В то же время основная часть переходов соответствует релаксации со скоростями  $\sim 10^{12}$  эВ/с. Отметим, что наиболее быстрая

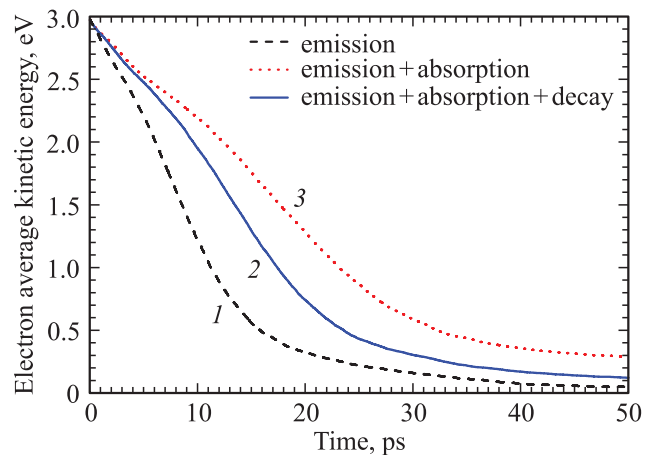
релаксация происходит с участием оптических фононов (см. окружности на рис. 14).

Таким образом, горячие носители могут создавать большое количество оптических фононов, которые не могут покинуть нанокристалл мгновенно, но могут быть поглощены обратно носителями заряда, т. е. сам по себе процесс испускания фонона не ведет к релаксации энергии системы. Значит, релаксация энергии будет зависеть от такого процесса, как распад оптических фононов на акустические [75–78].

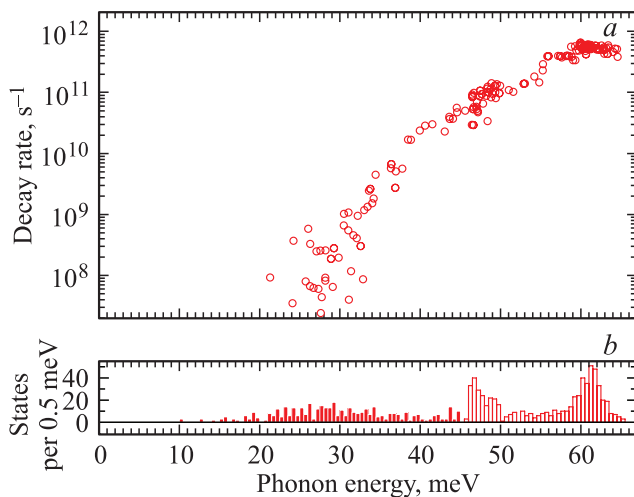
### 7.3. Моделирование релаксации энергии в нанокристаллах методом Монте-Карло

Чтобы оценить роль распада фононов, было проведено моделирование релаксации электрона в зоне проводимости (см. рис. 15). На каждом шаге рассматривалась возможность испускания и поглощения фононов электроном, а также распад оптических фононов на акустические. Штриховая кривая *1* — зависимость энергии от времени для электрона, имеющего начальную энергию на 3 эВ выше дна зоны проводимости. Она рассчитана с учетом вероятности испускания фонона (см. рис. 14), но без учета поглощения фононов и их распада.

Время полной релаксации составляет величину  $\sim 10$  пс, что означает эмиссию  $\sim 10$  фононов со скоростью 1 фонон/1 пс, в соответствии со средней скоростью релаксации (рис. 14). Тем не менее релаксация существенно замедляется, если включить в рассмотрение процессы поглощения фононов носителями заряда (кривая *3*). Распад же фононов подавляет их перепоглощение носителями, ускоряя релаксацию, — это показывает кривая *2*. В моделировании время жизни фононов было взято равным 1 пс. Также предполагалось, что после рас-



**Рис. 15.** Результаты моделирования методом Монте-Карло релаксации электрона в зоне проводимости нанокристалла Si<sub>363</sub> ( $d \approx 2.5$  нм) за счет взаимодействия с фононами: *1* — модель наиболее быстрой релаксации с учетом только процессов испускания фононов, *2* — с учетом процессов испускания и поглощения фононов носителями заряда, *3* — с учетом также распада фононов.



**Рис. 16.** Распад фононов в нанокристалле  $\text{Si}_{363}$  ( $d=2.5$  нм) (a) и для сравнения плотность фононных состояний в нанокристалле (b).

пада образовавшиеся „акустические“ фононы покидают нанокристалл. Таким образом, мы убеждаемся, что процессы перепоглощения и распада фононов существенно влияют на скорость энергетической релаксации.

#### 7.4. Скорость распада фононных мод

Вычисление скорости распада фононных мод, вызванное ангармонизмом, было проведено в работе [70]. При этом использовались константы ангармонического взаимодействия, полученные в работе [73] на основе вычислений *ab initio* и позволившие авторам воспроизвести экспериментальный рамановский спектр для растворов SiGe. Рассчитанные скорости распада фононных мод на две моды с меньшей энергией представлены на рис. 16. Для „оптических“ мод скорость распада уменьшается от значения  $10^{12} \text{ с}^{-1}$  с уменьшением энергии до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Акустические моды живут существенно дольше. Таким образом, оправдан результат, полученный для оценки максимальной скорости энергетической релаксации горячих электронов с использованием для скорости распада фононов значения  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

#### 7.5. Другие механизмы энергетической релаксации

Если нанокристалл кремния находится в матрице  $\text{SiO}_2$ , то фононные моды получают возможность выхода из нанокристалла, формируются поверхностные моды и возникает возможность взаимодействия локализованных носителей заряда с локальными оптическими модами [79]. Для выяснения характера фононных мод в этом случае в [70] были вычислены дисперсия фононов и

фактор их локализации в нанокристалле:

$$f = \frac{\sum_{i < D/2} |\mathbf{u}(\mathbf{r}_i)|^2}{\sum_i |\mathbf{u}(\mathbf{r}_i)|^2}, \quad (16)$$

где  $\mathbf{u}(\mathbf{r}_i)$  — амплитуды колебаний атома в точке  $\mathbf{r}_i$ . Акустические моды менее локализованы, чем оптические, также присутствуют поверхностные моды, которые могут играть роль в энергетической релаксации [79–81]. Кроме того, на поверхности нанокристаллов в матрице диоксида кремния возможно формирование автолокализованных экситонов, которые вызывают особый путь энергетической релаксации, изученной в работе [82].

Очень важный механизм энергетической релаксации обеспечивается оже-процессами [83,84]. Однако само по себе электрон-электронное взаимодействие является упругим, сохраняет полную энергию и может вызвать только перераспределение энергии между электронами или между электроном и дыркой. Такой механизм ведет к потере энергии только в том случае, когда процесс сопровождается эмиссией фононов или нанокристаллы близко расположены друг к другу и при этом горячий носитель вызывает возникновение электронно-дырочной пары в соседнем нанокристалле (cutting) [85,86].

## 8. Заключение

В работе показано, что метод сильной связи позволяет эффективно моделировать оптические свойства нанокристаллов Si и Ge: пассивированных водородом и органическими молекулами, а также в матрице из диоксида кремния.

Традиционным подходом при расчетах методом сильной связи является пассивация оборванных связей атомов на поверхности нанокристаллов водородом. Мы показали, что для таких нанокристаллов надо также учитывать упругую деформацию из-за энергии поверхностного натяжения. Релаксация атомов с учетом поверхности была рассчитана с помощью метода молекулярной динамики, уменьшение межатомного расстояния по сравнению с объемным материалом составляет  $\sim 2\%$ . Этот эффект аналогичен эффекту гидростатического давления, он приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в объемном Si и, напротив, к ее увеличению в объемном Ge.

Также были проведены расчеты для нанокристаллов в матрице диоксида кремния. Включение в расчет матрицы из диоксида кремния позволяет учитывать туннелирование носителей в окружающую нанокристалл матрицу и туннельное взаимодействие между близко расположенными нанокристаллами. Моделирование нанокристаллов Ge/Si типа ядро–оболочка в широкозонной матрице  $\text{SiO}_2$  показало, что необходимо разделить два явления: локализацию электронов в кремниевой оболочке и переключение минимума зоны проводимости из *L*- в *X*-долину. Долинное переключение приводит к сильному

уменьшению скоростей бесфононных излучательных переходов. Оптическая ширина зоны и ее зависимость от толщины оболочки находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными результатами

Показано, что для покрытых органическими молекулами нанокристаллов переключение характера запрещенной энергетической щели в состояние с прямыми оптическими переходами определяется в основном тем, что радикалы  $\text{CH}_3$  – вызывают перетекание электронной плотности к границе нанокристалла.

Также детально исследована релаксация электронов в кремниевых нанокристаллах за счет электрон-фононного взаимодействия. Для этого расчет фононных мод нанокристаллов в модели Китинга использовался для анализа вероятностей переходов между различными электронными состояниями в рамках метода сильной связи. Было показано, что энергетическая релаксация электронов в основном определяется взаимодействием с оптическими фононами, но время такой релаксации ограничено не вероятностью испускания фонона, а релаксацией самих оптических фононов, которые без учета распада на акустические фононы не могут выйти из нанокристалла. Расчет энергетической релаксации электронов с учетом распада оптических фононов показал, что процессы перепоглощения и распада фононов существенно влияют на скорость энергетической релаксации.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-02-09034 А, 16-02-00337 А и гранта президиума РАН.

## Список литературы

- [1] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri. *Appl. Phys. Lett.*, **56** (24), 2379 (1990).
- [2] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57** (10), 1046 (1990).
- [3] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5** (7), L91 (1993).
- [4] P. Calcott, K. Nash, L. Canham, M. Kane, D. Brumhead. *J. Luminesc.*, **57** (16), 257 (1993).
- [5] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215** (2), 871 (1999).
- [6] О. Гусев, А. Поддубный, А. Прокофьев, И. Ясневич. *ФТП*, **47**, 147 (2013).
- [7] R.T. Lorenzo Pavesi. *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, 2nd edn (John Wiley & Sons Ltd, 2010).
- [8] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo. *Nature*, **408**, 440 (2000).
- [9] O. Boyraz, B. Jalali. *Opt. Express*, **12** (21), 5269 (2004).
- [10] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, T. Galli et al. *Nature Nanotechnology*, **9**, 19 (2014).
- [11] D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I.N. Yassievich, T. Gregorkiewicz. *Nature Photonics*, **2**, 105 (2008).
- [12] E. de Jong, S. Saeed, W. Sinke, T. Gregorkiewicz. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **135**, 67 (2015).
- [13] S. Saeed, E.M.L.D. de Jong, K. Dohnalova, T. Gregorkiewicz. *Nature Commun.*, **5**, 4665 (2014).
- [14] J.-H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor. *Nature Mater.*, **8**, 331 (2009).
- [15] S. Kim, S. Won Hwang, S.-H. Choi, R.G. Elliman, Y.-M. Kim, Y.-J. Kim. *J. Appl. Phys.*, **105**, 106112 (2009).
- [16] M.J. Suess, R. Geiger, R.A. Minamisawa, G. Schiefler, J. Frigerio, D. Chrastina, G. Isella, R. Spolenak, J. Faist, H. Sigg. *Nature Photonics*, **7**, 466 (2013).
- [17] R. Chivas, S. Yerci, R. Li, L.D. Negro, T. Morse. *Optical Mater.*, **33** (11), 1829 (2011).
- [18] M.O. Nestoklon, A.N. Poddubny, P. Voisin, K. Dohnalova. *J. Phys. Chem. C*, **120** (33), 18901 (2016).
- [19] S. Ossicini, M. Amato, R. Guerra, M. Palumbo, O. Pulci. *Nanoscale Res. Lett.*, **5** (10), 1637 (2010).
- [20] I. Marri, M. Govoni, S. Ossicini. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **145**, pt 2, 162 (2016).
- [21] N. Garcia-Castello, S. Illera, R. Guerra, J.D. Prades, S. Ossicini, A. Cirera. *Phys. Rev. B*, **88**, 075322 (2013).
- [22] I. Marri, M. Govoni, S. Ossicini. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**, 343 (2015).
- [23] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, 1st edn (Les Ulis: Les Editions de Physique, 1988).
- [24] E.L. Ivchenko, G.E. Pikus. *Superlattices and other heterostructures: Symmetry and optical phenomena*, 1st edn (Springer Verlag, 2005).
- [25] E.L. Ivchenko. *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*, 1st edn (UK, Alpha Science International, 1995).
- [26] W.A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*, 2nd edn (Dover, N.Y., 1989).
- [27] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani. *Phys. Rev. B*, **57** (11), 6493 (1998).
- [28] G. Bester. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2), 023202 (2009).
- [29] K.A. Mäder, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **50**, 17393 (1994).
- [30] J.C. Slater, G.F. Koster. *Phys. Rev.*, **94** (6), 1498 (1954).
- [31] P.-O. Löwdin. *J. Chem. Phys.*, **18** (3), 365 (1950).
- [32] A.V. Podolskiy, P. Vogl. *Phys. Rev. B*, **69**, 233101 (2004).
- [33] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Status Solidi B*, **68**, 405 (1975).
- [34] D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **16**, 790 (1977).
- [35] Y.M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, X. Blase. *Phys. Rev. B*, **79**, 245201 (2009).
- [36] B. Goller, S. Polisski, H. Wiggers, D. Kovalev. *Appl. Phys. Lett.*, **97** (4), 041110 (2010).
- [37] C. Delerue, M. Lannoo. *Nanostructures Theory and Modeling* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin, 2004).
- [38] A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231116 (2010) (Correction: *Appl. Phys. Lett.* **102**, 169903 (2013)).
- [39] O. Gusev, A. Poddubny, A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Semiconductors*, **47** (2), 183 (2013).
- [40] A.V. Gert, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Phys. Status Solidi A*, **213** (11), 2879 (2016).
- [41] T.A. Halgren. *J. Comput. Chem.*, **17** (5-6), 490 (1996).
- [42] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 16 Revision A.03* (2016), gaussian Inc. Wallingford CT.
- [43] A. Dargis, J. Zimaniene. *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius, 1994).
- [44] N.A. Hill, K.B. Whaley. *J. Electron. Mater.*, **25** (2), 269 (1996).
- [45] K.C. Pandey. *Phys. Rev. B*, **14**, 1557 (1976).

- [46] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983).
- [47] K. Dohnalova, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, W.D. de Boer, C.P. Umesh, J.M. Paulusse, H. Zuilhof, T. Gregorkiewicz. *Light: Sci. Appl.*, **2**, e47 (2013).
- [48] A.S. Moskalenko, J. Berakdar, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **76**, 085427 (2007).
- [49] C. Bulutay. *Phys. Rev. B*, **76** (20), 205321 (2007).
- [50] Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Appl. Phys. Lett.*, **77** (8), 1182 (2000).
- [51] Y. Maeda. *Phys. Rev. B*, **51**, 1658 (1995).
- [52] M. d’Avezac, J.-W. Luo, T. Chanier, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 027401 (2012).
- [53] D.A. Ruddy, P.T. Erslev, S.E. Habas, J.A. Seabold, N.R. Neale. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4** (3), 416 (2013).
- [54] L. Zhang, M. d’Avezac, J.-W. Luo, A. Zunger. *Nano Lett.*, **12**, 984 (2012).
- [55] Y. Guo, C.E. Rowland, R.D. Schaller, J. Vela. *ACS Nano*, **8** (8), 8334 (2014).
- [56] C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **39**, 1871 (1989).
- [57] S. Saeed, F. Buters, K. Dohnalova, L. Wosinski, T. Gregorkiewicz. *Nanotechnology*, **25** (40), 405705 (2014).
- [58] C.-S. Yang, S.M. Kauzlarich, Y.C. Wang. *Chem. Mater.*, **11** (12), 3666 (1999).
- [59] M. Buljan, S.R.C. Pinto, A.G. Rolo, J. Martín-Sánchez, M.J.M. Gomes, J. Grenzer, A. Mücklich, S. Bernstorff, V. Holý. *Phys. Rev. B*, **82**, 235407 (2010).
- [60] L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **72**, 045351 (2005).
- [61] E.L. de Oliveira, E.L. Albuquerque, J.S. de Sousa, G.A. Farias, F.M. Peeters. *J. Phys. Chem. C*, **116** (7), 4399 (2012).
- [62] J.P. Wilcoxon, G.A. Samara, P.N. Provencio. *Phys. Rev. B*, **60**, 2704 (1999).
- [63] D.S. English, L.E. Pell, Z. Yu, P.F. Barbara, B.A. Korgel. *Nano Lett.*, **2** (7), 681 (2002).
- [64] J. Zou, R.K. Baldwin, K.A. Pettigrew, S.M. Kauzlarich. *Nano Lett.*, **4** (7), 1181 (2004).
- [65] J.H. Warner, A. Hoshino, K. Yamamoto, R.D. Tilley. *Angew. Chem. International Edition*, **44** (29), 4550 (2005).
- [66] K. Kusova, O. Cibulka, K. Dohnalova, I. Pelant, J. Valenta, A. Fucikova, K. Zidek, J. Lang, J. Englich, P. Matejka, P. Stepanek, S. Bakardjieva. *ACS Nano*, **4** (8), 4495 (2010).
- [67] K. Dohnalova, S. Saeed, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev & T. Gregorkiewicz. *J. Solid State Science Technology* **2**, R97–R99 (2013).
- [68] A.N. Poddubny, K. Dohnalová. *Phys. Rev. B*, **90**, 245439 (2014).
- [69] A.S. Moskalenko, J. Berakdar, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, S.V. Goupalov. *Phys. Rev. B*, **85**, 085432 (2012).
- [70] A.A. Prokofiev, A.N. Poddubny, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **89**, 125409 (2014).
- [71] P.N. Keating. *Phys. Rev.*, **145**, 637 (1966).
- [72] D. Vanderbilt, S.H. Taole, S. Narasimhan. *Phys. Rev. B*, **40** (8), 5657 (1989).
- [73] H.Rücker, M. Methfessel. *Phys. Rev. B*, **52**, 11059 (1995).
- [74] A. Valentin, J. See, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (14), 145213 (2008).
- [75] B.K. Ridley. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, L511 (1996).
- [76] J. Khurgin, Y.J. Ding, D. Jena. *Appl. Phys. Lett.*, **91** (25), 252104 (2007).
- [77] V.L. Gurevich. *Kinetics of Phonon Systems* (Nauka, 1980).
- [78] N.W. Ashcroft, D.N. Mermin. *Solid state physics* (Thomson Learning, Toronto, 1976).
- [79] A.N. Poddubny, S.V. Goupalov, V.I. Kozub, I.N. Yassievich. *JETP Letters*, **90**, 683 (2010).
- [80] K. Hess, P. Vogl. *Solid State Commun.*, **30** (12), 797 (1979).
- [81] N.A. Zakhleniuk, C.R. Bennett, V.N. Stavrou, M. Babiker, B.K. Ridley. *Phys. Status Solidi A*, **176** (1), 79 (1999).
- [82] A.B. Герт, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **49** (4), 503 (2015).
- [83] G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. B*, **77** (12), 125340 (2008).
- [84] M.C. Beard, A.G. Midgett, M.C. Hanna, J.M. Luther, B.K. Hughes, A.J. Nozik. *Nano Lett.*, **10** (8), 3019 (2010).
- [85] M. Govoni, I. Marri, S. Ossicini. *Nature Photonics*, **6** (10), 672 (2012).
- [86] W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz. *Nature Nanotechnol.*, **5**, 878 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

## Tight binding simulation of silicon and germanium nanocrystals

A. Gert, M.O. Nestoklon, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich  
Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** This review is devoted to the modeling of Si and Ge nanocrystals by means of the tight-binding method. First we give the short outline of the modeling methods and their application for the discription of silicon and germanium nanocrystals. Then, the tight-binding method with extended  $spds^*$  basis is explained in details and the results obtained with the use of this method are presented.