

УДК 621.315.592

Излучение кремниевых нанокристаллов

Обзор

© О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев[†], И.Н. Ясиевич

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

(Получен 25 июня 2012 г. Принят к печати 28 июня 2012 г.)

Представлены основные экспериментальные результаты, полученные при исследовании фотолюминесценции кремниевых нанокристаллов, и теоретические методы, развитые для описания оптических процессов в них. Основное внимание уделено кремниевым нанокристаллам в матрице SiO_2 , для которых выполнено наибольшее число работ. Подробно представлены два основных теоретических метода — многозонный метод эффективной массы и метод сильной связи, нашедшие широкое применение для моделирования различных процессов в наноструктурах. Описана также феноменологическая модель для экситона, автолокализованного на поверхности окисленного нанокристалла кремния, которая была недавно построена на основе экспериментальных результатов, полученных с помощью техники фемтосекундной спектроскопии.

1. Введение

Кремний — основной материал не только электроники, но и фотовольтаики. На настоящий момент более 90% всех коммерческих солнечных панелей изготавливаются на основе кристаллического кремния. В то же время его использование в качестве источника света сильно ограничено тем, что экстремумы зоны проводимости находятся вблизи края зоны Бриллюэна, а вершина валентной зоны — в центре этой зоны. Недавние успехи в нанотехнологии и перспективы практического использования квантово-механических и оптических явлений в наноструктурах стимулировали рост числа работ в области экспериментального и теоретического исследования кремниевых наноструктур и их применения в фотонике и фотовольтаике. Большие надежды связывались с тем, что в квантовых структурах поддается закон сохранения импульса и, следовательно, в наноструктурах кремния открывается возможность прямых оптических переходов.

В обзоре представлены основные экспериментальные результаты по фотолюминесценции кремниевых нанокристаллов и теоретические методы, разработанные для описания оптических процессов в них. Основное внимание уделено кремниевым нанокристаллам в матрице диоксида кремния, которым посвящено наибольшее число исследований. Подробно рассмотрены два основных теоретических подхода: многозонный метод эффективной массы и метод сильной связи. Многозонный метод эффективной массы позволяет достичь хорошего согласия с экспериментом для оптических процессов с участием электронов и дырок, находящихся на нижних уровнях энергии размерного квантования нанокристаллического кремния. Метод сильной связи нашел широкое применение для моделирования различных излучательных и безызлучательных процессов в наноструктурах.

Мы также представили феноменологическую модель для экситона, автолокализованного на окисленной по-

верхности нанокристалла кремния, которая была недавно построена на основе экспериментальных результатов, полученных с помощью техники фемтосекундной спектроскопии. Было показано, что излучение такого автолокализованного экситона должно проявляться в виде широкой полосы фотолюминесценции (ФЛ) в ближнем инфракрасном диапазоне.

2. Технология приготовления

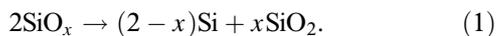
Научный и практический интерес к нанокристаллам кремния, способным давать фотолюминесценцию в видимой области при комнатной температуре, привлек большое внимание исследователей к технологии их получения. Впервые фотолюминесценция нанокристаллов кремния (nc-Si) в матрице диоксида кремния (SiO_2) наблюдалась при комнатной температуре от nc-Si, полученных методом имплантации кремния в матрицу SiO_2 с последующим высокотемпературным отжигом еще в 1988 г. [1]. Этот метод отличается введением точного количества избыточного кремния на контролируемую глубину в матрицу SiO_2 , что достигается задаваемыми энергией ионов кремния и дозой имплантации. За прошедшие годы разработаны десятки методов получения нанокристаллов кремния в различных диэлектрических и полупроводниковых матрицах, которые условно можно разделить на физические, физико-химические и химические [2,3].

В настоящее время нанокристаллы кремния в матрице SiO_2 получают в основном методами, основанными на осаждении исходных пленок субоксида кремния SiO_x ($1 < x < 2$) и их дальнейшем высокотемпературном отжиге. Существует много способов осаждения исходных пленок SiO_x , из которых мы отметим наиболее распространенные. Метод высокочастотного магнетронного распыления (*rf*-распыление) основан на бомбардировке мишеней монокристаллического кремния и SiO_2 ионами аргона [4]. Метод магнетронного распыления при

[†] E-mail: lxpro@mail.ioffe.ru

постоянном токе (*dc*-распыление) монокристаллической кремниевой мишени в атмосфере силана (SiH_4), аргона и кислорода. В этом методе из-за большей энергии связи Si–O по сравнению с Si–H образуются пленки SiO_x , состав которых зависит от количества вводимого кислорода. Эти пленки уже в исходном состоянии содержат аморфные нанокластеры кремния [5]. Широко используются методы химического осаждения субстехиометрического оксида кремния SiO_x из газовой фазы при низком давлении (LPCVD) и химического осаждения из газовой фазы, индуцированного плазмой (PECVD) [6]. Оба этих метода удобно использовать для создания сверхрешеток *nc*-Si/ SiO_2 , так как они позволяют с высокой точностью получать тонкие осажденные слои. Однако наиболее простой способ осаждения пленок субоксида кремния, получивший широкое распространение, это термическое испарение порошка монооксида кремния SiO_x ($x = 1$). Слои SiO_x разных составов, $x = 1-1.9$, полученные в присутствии потока кислорода, изменявшегося в пределах от 0 до $35 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, были исследованы в [7,8].

На второй стадии процесса получения нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 , при высокотемпературном отжиге исходных пленок SiO_x в атмосфере азота, избыточный кремний выделяется в виде наночастиц. Реакцию термического распада можно описать формулой



Средний размер, тип наночастиц кремния и их концентрация определяются температурой и длительностью отжига. При температурах отжига $300-800^\circ\text{C}$ избыточный кремний в основном присутствует в виде изолированных аморфных наночастиц кремния. С увеличением температуры средний размер и объемная доля наночастиц увеличиваются. Нанокристаллы кремния получают при температуре отжига $900-1100^\circ\text{C}$ и длительности отжига от 1 до нескольких часов. Как следует из (1), при термическом отжиге пленки монооксида кремния SiO_x ($x = 1$) объемная доля кремния, содержащегося в нанокластерах, может достигать 0.32. Метод осаждения и последующего высокотемпературного отжига пленок SiO_x позволяет достичь наибольшей интенсивности люминесценции системы SiO_2 :*nc*-Si благодаря возможности получения большой толщины нанокристаллического слоя.

Недостатком высокотемпературного отжига является жесткая зависимость размеров нанокристаллов и их плотности от температуры отжига. Для устранения этого недостатка используется высокотемпературный отжиг многослойных аморфных слоев $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ (субоксид кремния/диоксид кремния). Слои $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ получают термическим испарением в вакууме из раздельных источников. Толщины слоев обычно находятся в интервале 2–10 нм. При высокотемпературном отжиге такой структуры нанокристаллы кремния формируются в областях SiO_x , причем их размер в направлении роста ограничен толщиной слоя SiO_x . Другое преимущество — это выбор материала барьера между слоями, что

позволяет менять диэлектрическую проницаемость, а также создавать волноводные структуры. Этим способом удается получить сверхрешетки с большой эффективностью фото- и электролюминесценции [9–12].

Большая часть экспериментальных результатов по фотолюминесценции, представленных в этом обзоре, была получена на образцах, где формирование слоев SiO_x осуществлялось при совместном плазменном распылении мишеней Si и SiO_2 [13,14]. Этот метод позволяет получать слои SiO_x с переменным составом, что дает возможность наиболее точно исследовать оптические и электрические свойства структур с нанокристаллами кремния в SiO_2 . Отметим, что по данным работы [13] максимальная интенсивность ФЛ нанокристаллов кремния получается при отжиге слоев SiO_x с $x = 1.78$. Это значение x хорошо соответствует оптимальному $x = 1.75$, при котором наблюдается максимальная ФЛ для образцов, полученных имплантацией кремния в SiO_2 . В этом случае количество избыточного кремния определяется с высокой точностью.

В последнее время широкое распространение нашли химические методы получения нанокристаллов кремния в растворах и органических матрицах. В этих материалах наблюдалась очень высокая эффективность ФЛ *nc*-Si [15–20].

3. Фотолюминесценция

Спектры ФЛ нанокристаллов кремния в аморфном диоксиде кремния при комнатной температуре характеризуются двумя полосами: низкоэнергетической и высокоэнергетической (рис. 1), которые из-за сильного различия во времени жизни принято называть S- и F-полосами соответственно. Положение пика S-полосы ФЛ сдвигается от 1.2 до 1.8 эВ при уменьшении размеров нанокристаллов от 9 до 1.8 нм [22,23]. Это позволяет связать S-полосу с излучательной рекомбинацией

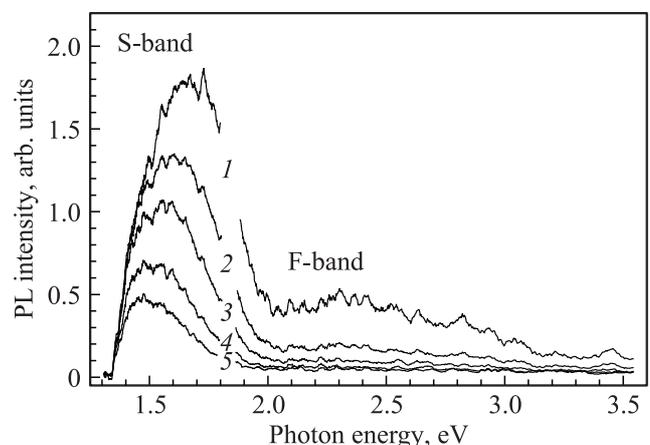


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) *nc*-Si в матрице SiO_2 при импульсном возбуждении азотным лазером на длине волны 337 нм [21]. Окна регистрации: 0–50 (1), 50–100 (2), 150–200 (3), 200–250 (4), 250–300 мкс (5).

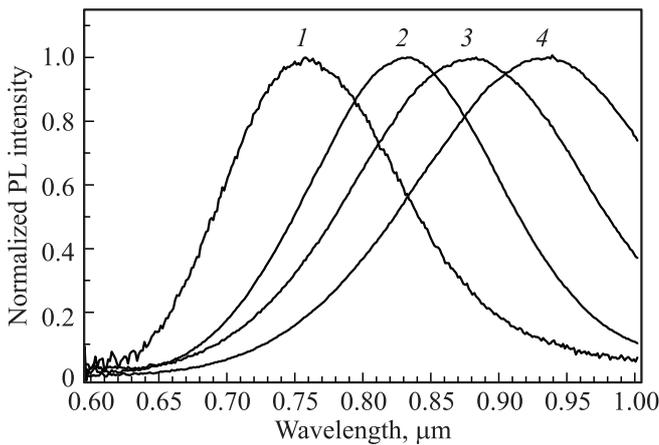


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) nc-Si нескольких размеров в матрице SiO₂: $D = 2.5$ (1), 3.0 (2), 4.0 (3), 5.0 нм (4). Возбуждение GaN-лазером на длине волны 405 нм, температура измерений — комнатная.

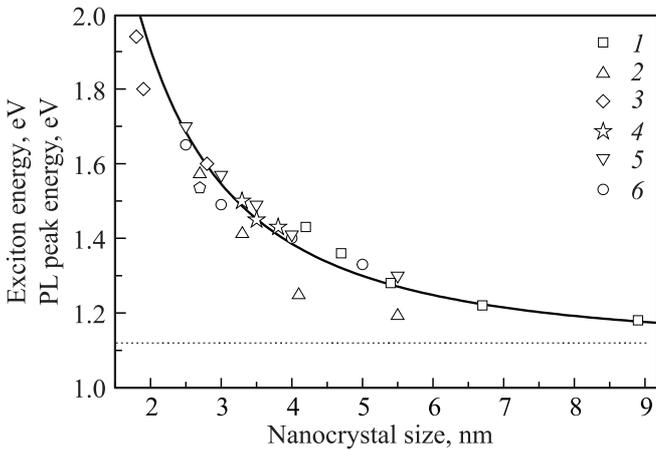


Рис. 3. Зависимость рассчитанной в многозонном приближении эффективной массы энергии экситона от размера нанокристалла [24] (сплошная линия). Также приведены энергии пика фотолюминесценции (PL), опубликованные в следующих работах: 1 — [23], 2 — [25], 3 — [26], 4 — [27], 5 — [22], 6 — рис. 2. Пунктирной линией отмечена ширина запрещенной зоны объемного кремния.

экситонов, локализованных в нанокристаллах, так как размерное квантование энергетического спектра приводит к увеличению энергии экситонов с уменьшением размеров нанокристаллов (рис. 2, 3). Голубой сдвиг ФЛ наблюдается только для нанокристаллов с размерами более 2.1 нм [28,29]. Характерная ширина S-полосы ФЛ составляет 250–350 мэВ и практически не зависит от температуры. Однако ФЛ одного нанокристалла кремния при низких температурах имеет узкий пик с полушириной несколько мэВ при 35 К [30]. Это дает основание считать, что наблюдаемая широкая S-полоса ФЛ обусловлена дисперсией размеров нанокристаллов кремния в ансамбле.

Время жизни S-полосы при комнатной температуре находится в диапазоне 10–100 мкс, что значительно больше величины, характерной для спонтанных излучательных переходов прямозонных полупроводников. Этот факт указывает на то, что непрямозонность сохраняется даже для нанокристаллов размером ~ 2 нм [31]. Спад низкоэнергетической ФЛ во времени t в общем случае описывается так называемой „растянутой“ экспонентой:

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (2)$$

где β — дисперсионный фактор, который принято считать мерой процесса миграции энергии от нанокристаллов меньших размеров к нанокристаллам больших размеров. Значение β увеличивается от меньших энергий по спектральной полосе к большему.

Время жизни S-полосы ФЛ при уменьшении температуры от комнатной до гелиевой возрастает примерно на 2 порядка и зависит от размеров нанокристаллов. Это объясняется расщеплением вырожденного основного состояния экситона на синглетное и триплетное из-за электронно-дырочного обменного взаимодействия [31–34]. Энергия расщепления ΔE_X растет с уменьшением размера нанокристалла, но ее измеренные значения не превышают 10 мэВ (табл. 1).

Излучательная рекомбинация из нижнего триплетного состояния запрещена правилами отбора, она становится возможной только за счет спин-орбитального взаимодействия, энергия которого в кремнии мала. Температурная зависимость времени излучательной рекомбинации τ_r определяется равновесным термическим распределением между триплетными и синглетными состояниями, согласно формуле Калькотта [32]:

$$\tau_r(E, T) = \tau_{\text{trip}} \left[\frac{1 + \frac{1}{3} \exp \left(- \frac{\Delta E_X}{kT} \right)}{1 + \frac{\tau_{\text{trip}}}{3\tau_{\text{sing}}} \exp \left(- \frac{\Delta E_X}{kT} \right)} \right], \quad (3)$$

где τ_{sing} и τ_{trip} — времена экситона в синглетном и триплетном состояниях соответственно; ΔE_X — энергия расщепления синглетного и триплетного состояний. Значения энергии, определенные в работе [34], приведены в табл. 1. Так как при комнатной температуре тепловая энергия превышает ΔE_X , излучательное время $\tau_r(300 \text{ K}) \approx 4\tau_{\text{sing}}$. Эти значения также приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры расщепления синглетного и триплетного состояний экситона в кремниевом нанокристалле, а также их времена жизни [32]

Размер нанокристалла, нм	ΔE_X , мэВ	τ_{sing} , мкс	τ_{trip} , мкс	$\tau_r(300 \text{ K})$, мкс
2.8	9 ± 4	9 ± 5	960 ± 70	36 ± 20
3.2	7 ± 4	13 ± 10	850 ± 90	52 ± 40
3.8	4 ± 1	20 ± 10	900 ± 100	80 ± 40

Положение максимума F-полосы ФЛ, хотя и несколько зависит от метода получения, находится в области 2.2–2.5 эВ и практически не зависит от размеров нанокристаллов. Спектры ФЛ с разрешением по времени показали, что время жизни F-полосы ФЛ составляет несколько наносекунд. Природа этой полосы до настоящего времени не установлена. Одно из предположений связывает эту ФЛ с поверхностными состояниями на границе нанокристалл–аморфный диоксид кремния [23,27]. Эта гипотеза поддерживается тем фактом, что в матрице нитрида кремния SiN₄ спектр ФЛ нанокристаллов проявляет только одну полосу, которая имеет непрерывный голубой сдвиг от ближней инфракрасной области (1.38 эВ) до ультрафиолета (3.02 эВ) с уменьшением размеров нанокристаллов [35].

Между S- (медленной) и F- (быстрой) полосами ФЛ nc-Si в диоксиде кремния существует определенная связь. С уменьшением размеров нанокристаллов, которое приводит к голубому сдвигу низкоэнергетической (медленной) полосы ФЛ, происходит уменьшение интенсивности этой полосы и увеличение относительно вклада высокоэнергетической полосы ФЛ в общую световую эмиссию. Это свидетельствует об энергетической связи между люминесцирующими центрами двух типов: собственно нанокристаллами и поверхностными состояниями. Другими словами, взаимодействие поверхностных и объемных состояний определяет как время фотоиндуцированного переноса электрона из возбужденного поверхностного состояния в зону проводимости, так и скорость захвата электронов зоны проводимости поверхностными состояниями.

При гелиевых температурах, кроме вышеупомянутых полос, наблюдалась еще инфракрасная (ИК) полоса ФЛ в области 0.8–1 эВ [23,36]. На рис. 4 приведены спектры ФЛ ИК и S-полос нанокристаллов размером от 4 до 9 нм из [23]. Сдвиг пика инфракрасной полосы, как и основного S-пика, зависит от размера нанокри-

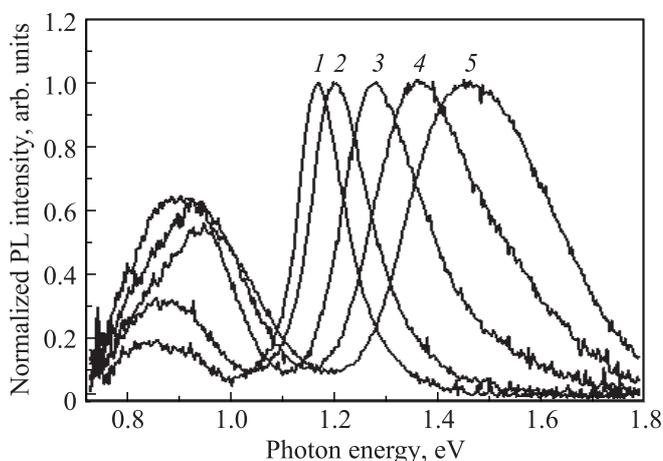


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (PL) нанокристаллов nc-Si/SiO₂ при температуре 4 К [23]. Средний размер нанокристаллов в образце: 9.0 (1), 6.7 (2), 5.4 (3), 4.7 (4), 4.2 нм (5). Возбуждение лазером на длине волны 488 нм.

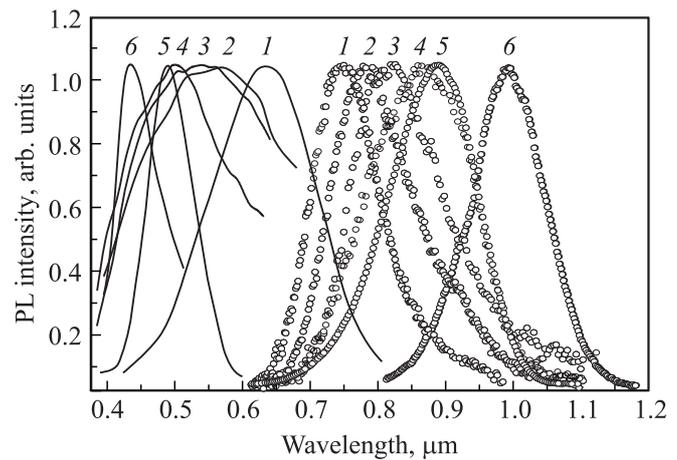


Рис. 5. S-полоса (точки) и полоса „горячей“ фотолюминесценции (PL) (сплошные кривые) образцов со средним размером нанокристалла: 2.5 (1), 3.0 (2), 3.5 (3), 4.0 (4), 4.5 (5), 5.5 нм (6) [22].

сталлов, но величина сдвига равна примерно половине величины смещения пика S-полосы. Эту полосу приписывали наличию дефектов в нанокристаллах ФЛ. Далее, в разд. 5, мы покажем, что автолокализованные экситоны на поверхности нанокристаллов кремния могут быть ответственны за эту ИК полосу.

В кремниевых нанокристаллах наблюдалась также ФЛ горячих экситонов в видимой области спектра [37,22]. Эта полоса проявляет красный сдвиг при уменьшении размеров нанокристаллов, в отличие от S-полосы (рис. 5). Красный сдвиг ФЛ горячих экситонов обусловлен увеличением вклада прямых оптических переходов при уменьшении размеров нанокристаллов. Характерное время затухания полосы ФЛ горячих экситонов имеет величину порядка 10^{-12} – 10^{-11} с.

4. Теоретические модели

Для описания состояний электронов и дырок, локализованных в кремниевых нанокристаллах, были развиты различные теоретические подходы. Модели, основанные на вычислении из первых принципов (*ab initio*), ограничены возможностью рассматривать только очень маленькие нанокристаллы [38–42]. Полуэмпирические методы псевдопотенциалов [43,44] и сильной связи [38,45,46] дают хорошие результаты для нанокристаллов, покрытых водородом либо находящихся в вакууме, но они сильно завышают энергию размерного квантования для кремниевых нанокристаллов в SiO₂, так как не учитывают эффект туннелирования в матрицу. Туннелирование может быть учтено при использовании подхода, основанного на многозонном методе эффективной массы. Мы также изложим подробно один из методов сильной связи, который нам представляется наиболее удачным. В данном обзоре представлены также результаты моделирования оптических и релаксационных процессов, полученные в рамках этих двух подходов.

4.1. Метод эффективной массы

Существует большое число теоретических работ, в которых для описания состояний электронов и дырок в кремниевых нанокристаллах использовался метод эффективной массы. В первых работах использовалось слишком упрощенное описание электронных и дырочных состояний в приближении простых зон с массой плотности состояний и бесконечно высокими барьерами на границе. Хотя такой подход позволяет качественно описывать эффекты пространственного квантования, он не годится для получения результатов, которые можно сопоставлять с экспериментом. Многозонное приближение эффективной массы, учитывающее вырождение валентной зоны, было впервые применено в [47]. Однако авторы рассматривали случай сильного спин-орбитального взаимодействия, что не оправдано для кремния, в котором энергия спин-орбитального расщепления составляет 40 мэВ. В работе [48] использовался многозонный метод уже в приближении слабого спин-орбитального взаимодействия, но эффекты перемешивания зон для локализованных дырок, как и анизотропии спектра электронов, учитывались по теории возмущений. Следует отметить, что эффекты конечности барьеров впервые были рассмотрены в последующей работе В.А. Бурдова [48], где было показано, что туннелирование существенно влияет на положение уровней энергии. В работе [49] влияния сложной структуры валентной зоны и анизотропии зоны проводимости были рассмотрены для нанокристаллов кремния, но в приближении бесконечно высоких энергетических барьеров. Влияние конечности барьеров на состояния электронов и дырок было рассмотрено в [24]. Именно этой работе мы и будем следовать далее.

4.1.1. Квантование электронных состояний. Характерной особенностью зоны проводимости кремния является то, что минимум энергии находится не в центре зоны Бриллюэна, а имеется 6 эквивалентных минимумов в точках $\pm \mathbf{k}_{0,z} = (0, 0, \pm 0.85)k_X$, $\pm \mathbf{k}_{0,y} = (0, \pm 0.85, 0)k_X$ и $\pm \mathbf{k}_{0,x} = (\pm 0.85, 0, 0)k_X$, где $k_X = 2\pi/a_0$ и $a_0 = 0.357$ нм — постоянная решетки кремния.

В кремниевом нанокристалле волновую функцию электрона одной из эквивалентных долин можно записать в виде

$$\psi_v^c = \xi^c(\mathbf{r})u_{cv} \exp(i\mathbf{k}_{0,v} \cdot \mathbf{r}), \quad (4)$$

где u_{cv} — одна из двух блоховских амплитуд, соответствующих электрону на краю зоны Бриллюэна в точке X . Огибающая $\xi^c(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \frac{d^2}{dz^2} \xi^c(x, y, z) - \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \xi^c(x, y, z) = E \xi^c(x, y, z), \quad (5)$$

где $m_{\parallel} = 0.916m_0$, $m_{\perp} = 0.19m_0$, m_0 — масса свободного электрона. Для учета эффекта туннелирования

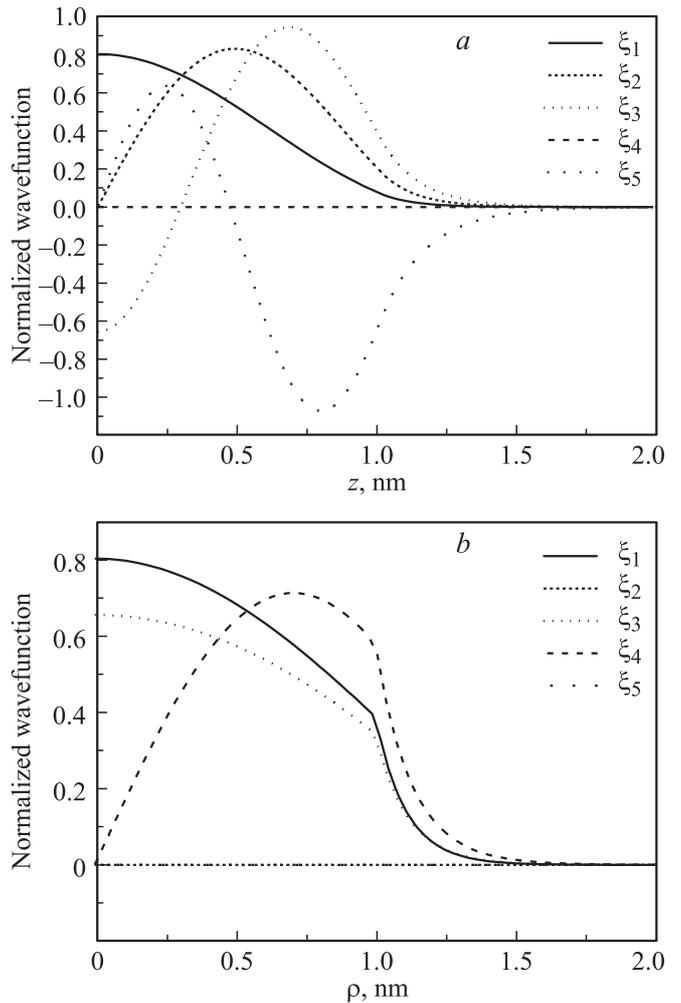


Рис. 6. Волновые функции электронов в зависимости от цилиндрических координат z (a) и ρ (b) для состояний электронов в сферическом нанокристалле диаметром 2 нм. Волновая функция ξ_4 с угловым квантовым числом $m = \pm 1$ также имеет зависимость вида $e^{im\varphi}$.

в матрицу SiO_2 в [24] рассматривали нанокристалл как сферу и использовали величину 3.2 эВ для высоты энергетического барьера на границе Si/SiO_2 и величину эффективной массы электрона в SiO_2 $m \approx m_0$. Уравнение (5) было решено численно в [24], при этом использовалась цилиндрическая симметрия электронных волновых функций и вычисление велось в координатах z, ρ, φ . Чтобы показать эффект туннелирования, на рис. 6 приведены волновые функции для нижних электронных состояний в нанокристалле диаметром 2 нм. Можно видеть, что проникновение волновой функции под барьер, в матрицу SiO_2 , ничтожно. Тем не менее туннелирование приводит к понижению энергии квантования, которое становится все более существенным с уменьшением размера нанокристалла. На рис. 7 представлены вычисленные уровни энергии Δ -электронов и дырок в сферических кремниевых нанокристаллах в матрице SiO_2 . Электронные состояния характеризуются

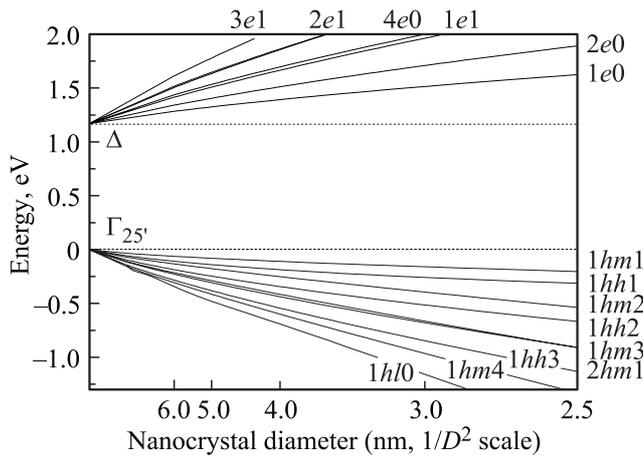


Рис. 7. Уровни энергии электронов и дырок в зависимости от диаметра D нанокристалла [50].

главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, \dots$ и угловым квантовым числом $m = 0, 1, 2, \dots$. С учетом спина состояния вырождены $12m$ раз. В нашем приближении междолинное смешивание отсутствует. Вызванное им частичное снятие вырождения будет рассмотрено в рамках модели сильной связи, где будет показано, что этот эффект не является существенным для нанокристаллов диаметром > 3 нм.

4.1.2. Квантование состояний дырок. Для вычисления состояний дырок в [24] использовался обобщенный гамильтониан Латтинджера в сферическом приближении без учета спин-орбитального взаимодействия [51]:

$$\hat{H} = (A + 2B)\hat{p}^2 - 3B(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2, \quad (6)$$

где $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор импульса, а $\hat{\mathbf{J}}$ — оператор единичного углового момента, действующий в пространстве трех блоховских амплитуд валентной зоны $u_0 = Z$, $u_{\pm} = \mp\sqrt{1/2}(X \pm iY)$ ($X = yz$, $Y = xz$ и $Z = xy$ — функции представления $\Gamma_{25'}$). Параметры A и B определены условием:

$$A = -\frac{m_h + m_l}{4m_h m_l}, \quad B = -\frac{m_h - m_l}{4m_h m_l}, \quad (7)$$

$$m_h = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma}, \quad m_l = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma}, \quad \gamma = \frac{1}{5}(3\gamma_3 + 2\gamma_2). \quad (8)$$

При вычислениях были использованы следующие значения параметров Латтинджера в кремнии: $\gamma_1 = 4.22$, $\gamma_2 = 0.53$, $\gamma_3 = 1.38$ [52]. Гамильтониан (6) часто используется и для описания дырок в объемном кремнии в силу слабости спин-орбитального взаимодействия в Si. Это приближение приводит к двум подзонам валентной зоны: двукратно вырожденной (без учета спина) подзоне тяжелых дырок с массой m_h и невырожденной подзоне легких дырок с эффективной массой $2m_h m_l / (3m_h - m_l)$. В наноструктурах граничные условия приводят к смешиванию этих подзон. Для дырок, как и для электронов, в качестве граничных используются

условия непрерывности волновых функций и потока плотности вероятности на границе Si/SiO₂. При этом для описания дырочных состояний в SiO₂ использован Гамильтониан (6) с параметрами $A_0 = -1/2m_v$ и $B_0 = 0$, где $m_v = 10m_0$. Это приближение соответствует тому, что блоховские амплитуды вершины валентной зоны SiO₂ образованы из p -орбиталей и спектр дырок описывается трижды вырожденной зоной с эффективной массой $10m_0$. Для высоты барьера использовано значение $U_h = 4.3$ эВ. Выбранные параметры взяты из работ [53,54], где они были получены на основе изучения туннельных явлений на границе Si/SiO₂.

В кремниевых нанокристаллах возникает три типа дырочных квантовых состояний, с волновыми функциями

$$\Psi_{FM}^{hm}(\mathbf{r}) = R_F^{F-1}(r)Y_{FM}^{F-1}(\hat{\mathbf{r}}) + R_F^{F+1}(r)Y_{FM}^{F+1}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (9)$$

$$\Psi_{FM}^{hh}(\mathbf{r}) = R_F^F(r)Y_{FM}^F(\hat{\mathbf{r}}), \quad (10)$$

$$\Psi_M^{hl}(\mathbf{r}) = R_0^1(r)Y_{0M}^1(\hat{\mathbf{r}}). \quad (11)$$

В формулах (9)–(11) введены следующие обозначения: $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$, F — величина полного углового момента, M — значение проекции полного момента на ось квантования z , Y_{FM}^L ($L = F \pm 1, F$) — сферические гармоники, определенные в [55] с векторными компонентами, соответствующими блоховским амплитудам (подробности можно найти в *Приложении 1* работы [50]), а радиальные функции $R_F^L(r)$ формируются из сферических бесселевых функций с коэффициентами, которые определяются граничными условиями. Подробные вычисления приведены в работе [24].

На рис. 7 представлены энергетические уровни дырочных состояний в зависимости от размера нанокристалла D . Они нумеруются главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, \dots$, символами, определяющими тип состояния (hm , hh или hl), и величиной полного углового момента F . Дырочные состояния характеризуются также четностью. Для состояний, состоящих только из тяжелых дырок (hh), четность определяется множителем $(-1)^F$, а для смешанных состояний (в которые вносят вклад как подзона тяжелых дырок, так и подзона легких дырок) четность определяется множителем $(-1)^{F+1}$. Состояния hl , построенные только из легких дырок, все нечетные, и для них полный угловой момент $F = 0$. Основное дырочное состояние — смешанное hm , для него $F = 1$, и с учетом спина оно вырождено шестикратно.

4.1.3. Экситонный эффект. Кулоновское взаимодействие ведет к уменьшению энергии связи рекомбинирующей электронно-дырочной пары [56,57]. Этот эффект следует рассматривать, учитывая появление заряда изображения из-за скачка величины диэлектрической проницаемости на границе нанокристалла. Так как в окружающей нанокристалл матрице диэлектрическая проницаемость ϵ обычно меньше (в SiO₂ низкочастотная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_0 \approx 4$, а в пределе высоких частот $\epsilon_{\infty} \approx 2$; в неполярном кремнии $\epsilon = 12$), заряд изображения имеет тот же знак, что и заряд в нанокристалле. Поэтому вызванное поляризацией на

границе взаимодействие со своим изображением увеличивает энергию носителей заряда, локализованных в нанокристалле. Если волновая функция носителя заряда на границе нанокристалла обращается в нуль, как это имеет место в приближении бесконечно высокого барьера, то влияние самодействия конечно и просто приводит к уменьшению экситонного эффекта. Однако для случая конечного барьера, когда из-за туннелирования волновая функция имеет конечное значение на границе, самодействие ведет к бесконечно большой энергии. Для того чтобы устранить эту нефизическую расходимость, следует учитывать, что диэлектрическая проницаемость меняется не скачком, а непрерывно. В работе [58] было показано, что суммарный сдвиг энергии электронно-дырочной пары из-за кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой и их изображениями существенно зависит от ширины переходного слоя. При разумном предположении, что ширина переходного слоя порядка межатомного расстояния, кулоновские поправки от притяжения и отталкивания в значительной степени компенсируют друг друга и результирующая поправка мала. Таким образом, полученные энергии квантования электронов и дырок можно использовать для вычисления энергии рекомбинирующей пары. Это заключение поддерживается также результатами расчетов в модели сильной связи [59].

Очевидно, с уменьшением размера нанокристалла экситонный эффект становится все более существенным, и для нанокристаллов диаметром < 2 нм его уже следует принимать во внимание. Как показано в [58], оценку максимально возможной величины экситонного эффекта можно получить, если использовать волновые функции, рассчитанные в пределе бесконечно высокого барьера, и вычислять кулоновскую поправку по теории возмущений. В этом случае для поправки к энергии рекомбинации из основного состояния в зависимости от радиуса нанокристалла R_{NC} в [24] было получено

$$V_c = -1.54 \frac{e^2}{\epsilon_{Si} R_{NC}}, \quad (12)$$

где $\epsilon_{Si} = 12$ — диэлектрическая проницаемость кремния.

4.1.4. Энергия рекомбинации экситона и скорость излучательной рекомбинации. На рис. 3 приведены вычисленные значения энергии рекомбинации электронно-дырочной пары (экситона) из основного состояния с учетом поправки на кулоновское взаимодействие при комнатной температуре. На этом же рисунке представлены экспериментальные значения положения пика фотолуминесценции основной полосы излучения в зависимости от диаметра нанокристалла. Из рис. 3 видно, что расчеты ширины запрещенной зоны для нанокристаллов размером > 2.5 нм, выполненные в рамках многозонного метода эффективной массы с учетом туннелирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при комнатной температуре.

В хорошем согласии с экспериментом находятся и значения скорости излучательной рекомбинации, полученные в рамках многозонного метода эффективной массы [24]. Результат вычисления скорости излучательной

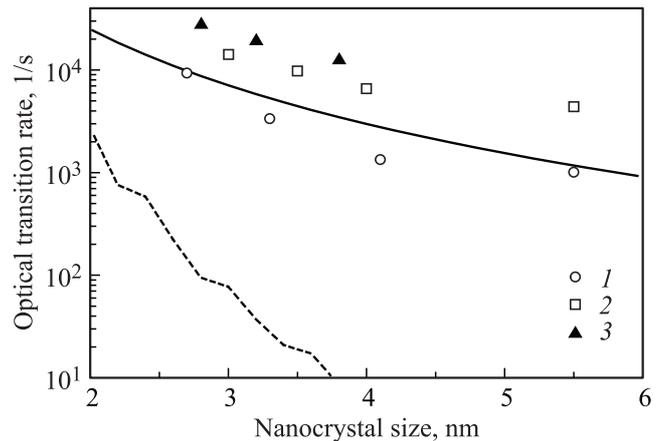


Рис. 8. Скорости „прямого“ оптического перехода (штриховая линия) и перехода с участием фонона (сплошная линия) в зависимости от размера нанокристалла. Точки — экспериментальные результаты из работ [25] (1), [21] (2); 3 представляют времена τ_r из табл. 4.

рекомбинации электронно-дырочной пары в основном состоянии для непрямого перехода, сопровождающегося испусканием оптического фонона, представлен на рис. 8. Там же приведены экспериментальные данные и скорость прямого излучательного перехода, которая значительно меньше для нанокристаллов размером > 2 нм. Вычисления были выполнены с использованием волновых функций локализованных носителей, но без учета поправки, которую вносит кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой. В работе [24] рассмотрен только канал не прямой излучательной рекомбинации, идущий через виртуальное состояние в валентной зоне. При этом была учтена возможность испускания как продольного, так и поперечного оптического фонона. На рис. 8 мы представили значения вероятности такого перехода, увеличив в 1.7 раз результаты, полученные в [24], так как сейчас в литературе более распространено использование значения деформационного потенциала $d_0 = 35$ эВ для взаимодействия между дырками и оптическими фононами, чем $d_0 = 27$ эВ [45,60,61].

4.2. Приближение сильной связи

Эмпирический метод сильной связи является эффективным подходом, позволяющим строить теорию нанокристаллов с учетом их атомарной структуры. Метод построен на представлении одночастичной волновой функции в виде линейной комбинации орбиталей, локализованных на отдельных атомах. Интегралы переноса между атомами определяются из сопоставления рассчитанной дисперсии в объемном кристалле с данными эксперимента и с расчетами из первых принципов. Полученные параметры сильной связи затем используются для расчета наноструктур. В рамках этого метода могут быть определены энергии размерно-квантованных состояний носителей зарядов, вычислены скорости излучательных

и безызлучательных переходов [38,62,63]. В отличие от метода эффективной массы, рассмотренного в предыдущем разделе, область применимости метода сильной связи не ограничена значениями энергии, близкими к экстремумам объемной дисперсии. Таким образом, этот подход становится особенно актуальным для анализа динамики горячих носителей заряда. Существенным техническим достоинством метода, выгодно отличающим его от первопринципных (*ab initio*) расчетов, является возможность рассматривать большие структуры, содержащие более десятков миллионов атомов [64]. Отметим, что типичный кремниевый нанокристалл диаметром 3 нм содержит около 700 атомов Si.

Необходимо указать и на принципиальные недостатки метода сильной связи. Существенным ограничением данного подхода является его одночастичный характер. Поэтому даже учет двухчастичных, кулоновского и обменного, взаимодействий между электроном и дыркой в нанокристалле с помощью метода сильной связи представляет собой непростую и неоднозначную задачу [65]. Эффекты, связанные с перестройкой химических связей и образованием дефектов на границе нанокристаллов, полученных различными химическими методами и покрытых кислородом или водородом, а также связанные с туннелированием из нанокристаллов в матрицу, тоже не могут быть строго учтены с помощью метода сильной связи. Это ограничивает применимость метода для нанокластеров размером меньше 2–2.5 нм, свойства которых определяются главным образом поверхностью [66]. Наконец, отметим, что эмпирический характер метода сильной связи приводит к неоднозначности выбора параметров и набора базисных функций и, как следствие, к модельно-зависимым результатам расчетов. Тем не менее прозрачность и относительная простота численных расчетов с помощью этого метода делают его, наравне с методом псевдопотенциала [67], незаменимым средством теоретического анализа нанокристаллов.

4.2.1. Волновые функции и энергии. Перейдем к формальному определению подхода. Метод сильной связи позволяет найти волновую функцию Ψ , удовлетворяющую одночастичному уравнению Шрёдингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (13)$$

в виде линейной комбинации орбиталей φ , локализованных на атомах:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \nu} C_{\mathbf{R}, \nu} \varphi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (14)$$

Здесь $\mathbf{R} = \mathbf{a} + \mathbf{t}$ — координата атома, причем \mathbf{a} — положение атома в элементарной ячейке, а \mathbf{t} — вектор тривиальной трансляции, задающий координату ячейки. Индекс ν характеризует симметрию атомных орбиталей. Далее мы ограничим рассмотрение *ортогонализированными* методами сильной связи, для которых орбитали удовлетворяют соотношению

$$\int d^3r \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_{\nu'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \delta_{\nu \nu'}. \quad (15)$$

Отметим, что это условие требует ортогональности также для функций, локализованных на различных атомах, что может быть достигнуто с помощью так называемой процедуры ортогонализации Лёвдина (Löwdin) [68]. С учетом (15) уравнение Шрёдингера (13) может быть сведено к матричному виду:

$$\sum_{\mathbf{R}' \nu'} H_{\nu \nu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') C_{\mathbf{R}' \nu'} = E C_{\mathbf{R}, \nu}, \quad (16)$$

где

$$H_{\nu \nu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int d^3r \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \hat{H} \varphi_{\nu'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'),$$

$$H_{\nu \nu'}(0) \equiv E_{\nu} \delta_{\nu \nu'}. \quad (17)$$

Для бесконечного периодического кристалла решениями (16) являются блоховские функции

$$C_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = C_{\nu, \mathbf{a}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad (18)$$

так что для каждого значения блоховского вектора \mathbf{k} уравнение (16) может быть решено независимо и принимает вид

$$\sum_{\nu', \mathbf{a}'} H_{\nu, \mathbf{a}; \nu', \mathbf{a}'}(\mathbf{k}) C_{\nu', \mathbf{a}'} = E(\mathbf{k}) C_{\nu, \mathbf{a}}, \quad (19)$$

где

$$H_{\nu, \mathbf{a}; \nu', \mathbf{a}'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{t}} H_{\nu \nu'}(\mathbf{a} - \mathbf{a}' - \mathbf{t}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{t} + \mathbf{a}' - \mathbf{a})}. \quad (20)$$

В результате закон дисперсии $E(\mathbf{k})$ в кристалле полностью определяется по известным интегралам переноса $H_{\nu \nu'}(\mathbf{R})$ и диагональным энергиям E_{ν} . Для каждого заданного набора базисных функций эти параметры подгоняются таким образом, чтобы воспроизводить такие параметры зонной структуры, как расстояния между зонами и значения эффективной массы, полученные расчетами *ab initio* и экспериментально. Полученные параметры используются в уравнении (16) для расчета наноструктур конечных размеров. Перейдем к обсуждению конкретных расчетов зонной структуры кремния в методе сильной связи.

4.2.2. Зонная структура объемного кремния. Параметризация зонной структуры $E(\mathbf{k})$ задается прежде всего используемым набором базисных функций φ_{ν} . Атомные орбитали принято характеризовать значением полного углового момента L , определяющим их поведение при преобразованиях системы координат. Также в зависимости от того, какие интегралы переноса (17) считаются ненулевыми, выделяют методы сильной связи с учетом только первых ближайших соседей, вторых, третьих и так далее.

Минимально возможная параметризация для полупроводников IV группы и соединений III–V, качественно описывающая их зонную структуру, — это sp^3 -параметризация в приближении ближайших соседей. Такой базис включает одну функцию s -типа ($L = 0$) и

три функции p -типа ($L = 1$). Параметризация позволяет удовлетворительно описать дисперсию для дырочных состояний, сформированных главным образом из орбиталей p -типа [69,70]. Однако в случае кремния набора sp^3 недостаточно для описания дисперсионных кривых электронных состояний и в частности положения экстремумов зоны проводимости в Δ -точках зоны Бриллюэна. Параметризацию можно улучшать, либо выходя за рамки приближения ближайших соседей, либо расширяя набор базисных функций.

Наиболее совершенная sp^3 -параметризация для кремния построена в работе [46] и учитывает интегралы переноса вплоть до третьих ближайших соседей. Несмотря на точное описание объемной дисперсии за счет большого числа подгоночных параметров, такой подход имеет существенные недостатки. Для первых ближайших соседей поведение интегралов переноса при смещении атомов друг относительно друга достаточно хорошо изучено [71–73]. Поэтому можно учитывать влияние деформации решетки на энергетический спектр, а также рассчитывать матричные элементы взаимодействия электронов с фононами. Для более далеких соседей простой зависимости интегралов переноса от расстояния не построить, что существенно ограничивает применимость подхода. Кроме этого, становится более острым вопрос о правомерности использования интегралов переноса, полученных в результате подгонки объемной дисперсии, для нанокристаллов, так как у существенной части атомов в нанокристаллах отсутствуют третьи и даже вторые соседи. В своих недавних работах [74,75] авторы статьи [46], являющиеся признанными экспертами в области расчетов кремниевых нанокристаллов, уже используют параметризацию, ограничивающуюся первыми ближайшими соседями, но учитывающую большее число атомных орбиталей. Более того, как следует из первопринципных расчетов [76], микроскопическое описание состояний зоны проводимости требует учета атомных орбиталей d -типа.

Первая успешная параметризация кремния в приближении первых ближайших соседей — это sp^3s^* -модель, развитая в работе [77]. В этой работе было предложено расширить набор четырех базисных функций, добавив вместо d -орбиталей одну „фиктивную“ орбиталь s -симметрии, традиционно называемую s^* . Дополнительная орбиталь позволяет эффективно учесть влияние вышележащих электронных состояний. Как следствие, удастся качественно правильно описать ход дисперсионных кривых как для электронов, так и для дырок — добиться положения минимумов кривых для электронов в точках Δ зоны Бриллюэна и получить верные значения ширины запрещенной зоны. Благодаря своей простоте и небольшому набору параметров sp^3s^* -модель может с успехом использоваться для описания зонной структуры широкого класса полупроводников. Тем не менее модель имеет определенные недостатки. Для дырочных состояний sp^3s^* -параметризация может оказаться недостаточной для корректного описания энергетической дисперсии в различных направлениях [78,79].

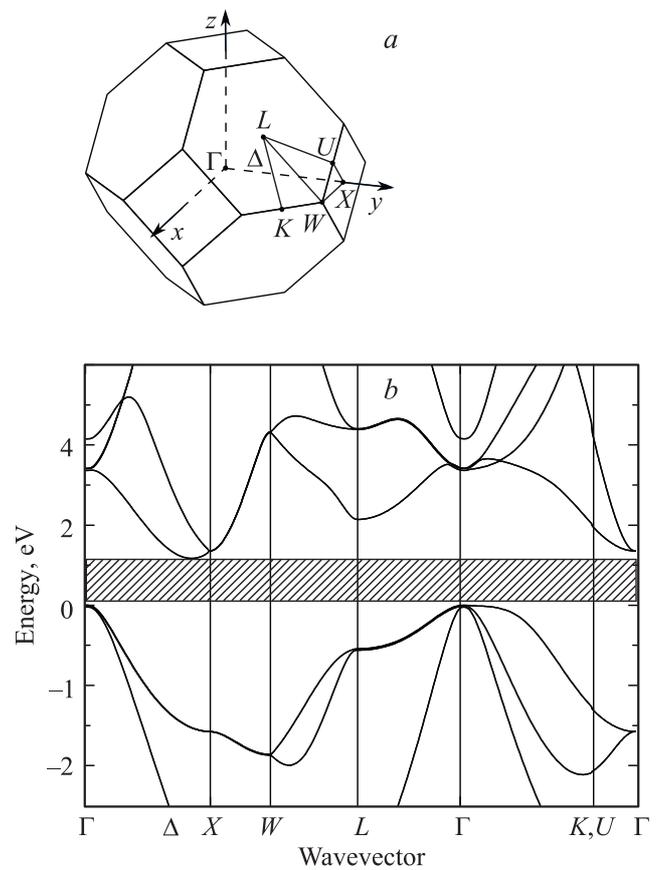


Рис. 9. *a* — схематическое изображение зоны Бриллюэна гранцентрированной кубической решетки с отмеченными особыми точками. *b* — дисперсия в кремнии, рассчитанная $sp^3d^5s^*$ -методом сильной связи с параметрами из работы [72].

Более существенным недостатком, критическим для кремния, является бесконечное значение поперечной эффективной массы электрона m_{\perp} в Δ -долине. В то время как экспериментальное значение составляет $m_{\perp} = 0.19m_0$, что примерно в 5 раз меньше значения продольной массы $m_{\parallel} = 0.92m_0$, в рамках sp^3s^* -приближения соотношение m_{\perp}/m_{\parallel} всегда равно бесконечности. Необходимость устранения этого противоречия привела к разработке новых, более совершенных параметризаций, в которых набор базисных функций был дополнен пятью орбиталями d -симметрии [72,75,80].

Впервые $sp^3d^5s^*$ -параметризация для большинства полупроводников была построена в работе [72], быстро ставшей классической. Рассчитанная в рамках этого подхода дисперсия в объемном кремнии приведена на рис. 9, *b*. Эта модель позволяет описать ширину запрещенной зоны, значения эффективных масс и положение экстремумов в \mathbf{k} -пространстве. Набор базисных функций включает 10 или, с учетом спиновой степени свободы, 20 орбиталей. Поскольку размер матрицы гамильтониана (16) для нанокристалла конечных размеров определяется произведением количества атомов и числа базисных функций на один атом, расчет с помощью

Таблица 2. Параметры $sp^3d^5s^*$ -метода сильной связи из работы [72]

$a, \text{Å}$	E_s	E_p	E_d	E_s^*
5.430	-2.0196	4.5448	14.1836	19.6748
$ss\sigma$	$s^*s^*\sigma$	$s^*s\sigma$	$sp\sigma$	$s^*p\sigma$
-1.9413	-3.3081	-1.6933	2.7836	2.8428
$sd\sigma$	$s^*d\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$pd\sigma$
-2.7998	-0.7003	4.1068	-1.5934	-2.1073
$pd\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$	$dd\delta$	$\Delta/3$
1.9977	-1.2327	2.5145	-2.4734	0.0195

Примечание. Используются обозначения Слэтера–Костера [81], спин-орбитальное расщепление Δ введено согласно работе [82], a — постоянная решетки кремния. Значения энергий приведены в эВ. Подробно обозначения, использованные в таблице, описаны в тексте.

$sp^3d^5s^*$ требует существенно больших вычислительных затрат по сравнению с sp^3 -подходом. Эти затраты окупаются большей точностью воспроизведения объемной дисперсии.

Параметры $sp^3d^5s^*$ -модели для кремния, взятые из работы [72], представлены в табл. 2. Для интегралов переноса между атомами традиционно используются так называемые обозначения Слэтера–Костера (Slater–Koster), восходящие к оригинальной работе [81], в которой и был предложен метод сильной связи. В рамках этого подхода интегралы переноса (17) выражаются через так называемые двухцентровые интегралы (LL', μ) следующим образом:

$$H_{Lm, L'm'}(\mathbf{R}) = \sum_{\mu=-\max(L, L')}^{\max(L, L')} \langle Lm | L, \sigma, \mathbf{R} \rangle \langle LL', \mu \rangle \langle L', \mu, -\mathbf{R} | L'm' \rangle. \quad (21)$$

Здесь индексы L и L' характеризуют полный угловой момент и принимают значения 0, 1, 2 (s, p, d), а индексы m, m' определяют проекцию момента. Через $|L, \mu, \mathbf{R}\rangle$ обозначены сферические функции с моментом L и проекцией момента μ на ось \mathbf{R} ,

$$-i\hat{\mathbf{R}} \cdot \left[\mathbf{r} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] |L, \mu, \mathbf{R}\rangle = \mu |L, \mu, \mathbf{R}\rangle, \quad (22)$$

причем $|Lm\rangle \equiv |L, \mu, \mathbf{z}\rangle$. Физический смысл выражения (21) прозрачен — матрица интегралов переноса $H_{Lm, L'm'}(\mathbf{R})$ диагональна в базисе состояний с фиксированной проекцией момента на ось между двумя атомами. Вместо численного значения проекции момента для интегралов переноса используются обозначения σ, π, δ , определяющие симметрию связи:

$$\begin{aligned} (LL'0) &\equiv (LL'\sigma), & (LL', \pm 1) &\equiv (LL'\pi), \\ (LL', \pm 2) &\equiv (LL'\delta). \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, все многообразие констант $H_{Lm, L'm'}(\mathbf{R})$ удается описать относительно небольшим набором двух-центровых интегралов.

Спин-орбитальное взаимодействие в рамках метода сильной связи традиционно учитывается только для внутриаомных матричных элементов гамильтониана на p -орбиталях [69]:

$$H_{\text{SO}} = \frac{\Delta}{3} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Здесь матрица приведена в базисе состояний $|x \uparrow\rangle, |y \uparrow\rangle, |z \uparrow\rangle, |x \downarrow\rangle, |y \downarrow\rangle, |z \downarrow\rangle$, где символы $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$ обозначают проекцию спина $\pm 1/2$ на ось z . Для кремния спин-орбитальное взаимодействие не является существенным, соответствующая внутриаомная константа $\Delta/3$ составляет всего 20 мэВ.

4.2.3. Расчет для кремниевых нанокристаллов. Перейдем к описанию кремниевых нанокристаллов с помощью метода сильной связи. Для этого необходимо: (i) задать координаты атомов \mathbf{R} и (ii) на основе известного расположения атомов решить систему линейных уравнений (16). Существенную роль при таком атомарном расчете играет выбранная модель границы нанокристалла. Действительно, кремний является полупроводником с ковалентным типом химических связей. На языке метода сильной связи это означает, что основные состояния дырок и электронов в объемном кристалле представляют собой связывающие и антисвязывающие комбинации атомных орбиталей на соседних атомах кремния. Такие состояния чувствительны к наличию границы — в случае, когда атом не имеет одного из ближайших соседей, ковалентная связь не может быть сформирована и образуется дефектное состояние. В реальных структурах возможна реконструкция поверхности и пассивация оборванных связей. В общем случае этот эффект не может быть строго учтен в рамках метода сильной связи. В частности, метод сильной связи не позволяет реалистично моделировать границу Si/SiO₂, что может объясняться изменением типа химических связей на интерфейсе. Имеющиеся расчеты [83] приво-

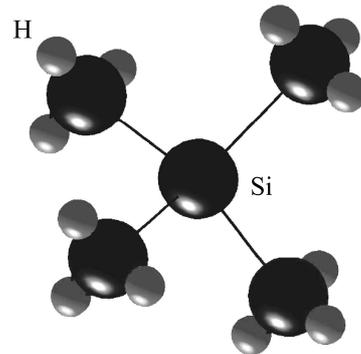
**Рис. 10.** Схематическое изображение кремниевого нанокристалла, пассивированного водородом.

Таблица 3. Параметры водорода и связи кремний–водород (в эВ) из работы [85]

$E_s^{(H)}$	$s^{(H)}s^{(Si)}$	$s^{(H)}p^{(Si)}$
-3.2	-16.426	-4.121

дят к нереалистичным положениям уровней энергии, не согласующимся с экспериментом.

Традиционным подходом при расчетах кремниевых нанокристаллов в полуэмпирических методах является пассивация оборванных связей атомами водорода. Такая модель может быть реализована в коллоидных кремниевых нанокристаллах [84]. Схема кремниевого „нанокристалла“ минимального размера, Si_4H_{12} , показана на рис. 10. Центральный атом окружен 4 ближайшими соседями, так же, как и в объемном кремнии. Для четырех граничных атомов кремния добавлены атомы водорода, пассивирующие оборванные связи.

Результаты расчетов уровней энергии в кремниевых нанокристаллах трех размеров приведены на рис. 11. Используемые параметры связей Si–H были взяты из работы [85] и приведены в табл. 3. Состояния на атомах водорода описывались только s -орбиталями, интегралы переноса между водородом и d -, s^* -орбиталями на кремнии не учитывались. Спин-орбитальным расщеплением в расчете также пренебрегалось. Нанокристаллы построены последовательным добавлением конфигурационных сфер вокруг центрального атома кремния аналогично рис. 10. Поэтому они не являются полностью сферическими, а имеют тетраэдрическую огранку. Анализ показывает, что этот эффект в целом мало влияет на расположение энергетических уровней. Также отметим, что в рамках метода сильной связи можно учесть искажение кристаллической решетки в нанокристалле по сравнению с объемным кремнием. В этом случае сначала находится равновесная конфигурация решетки путем минимизации упругих напряжений, а затем для изменившихся длин связей пересчитываются интегралы переноса $H_{\nu\nu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ [83]. В нашем расчете [62] такие эффекты не учитывались.

Рис. 11 позволяет наглядно проследить влияние эффектов размерного квантования на энергетический спектр носителей в нанокристалле. Уменьшение диаметра приводит к дискретизации спектра и увеличению ширины запрещенной зоны. Для сравнения на рис. 11 горизонтальными стрелками отмечены уровни энергии основного состояния электронов, рассчитанные в приближении эффективной массы с учетом туннелирования в матрицу SiO_2 (см. разд. 4.1 и работу [24]). Видно, что для достаточно больших размеров, $D \gtrsim 3$ нм, результаты расчета двумя методами близки друг к другу. При меньших размерах из-за эффектов туннелирования уровень энергии в методе эффективной массы оказывается существенно ниже, чем в методе сильной связи. Эффективная плотность состояний (DOS) в нанокристаллах диаметром $D = 1.8, 3.0, 5.0$ нм показана на рис. 12.

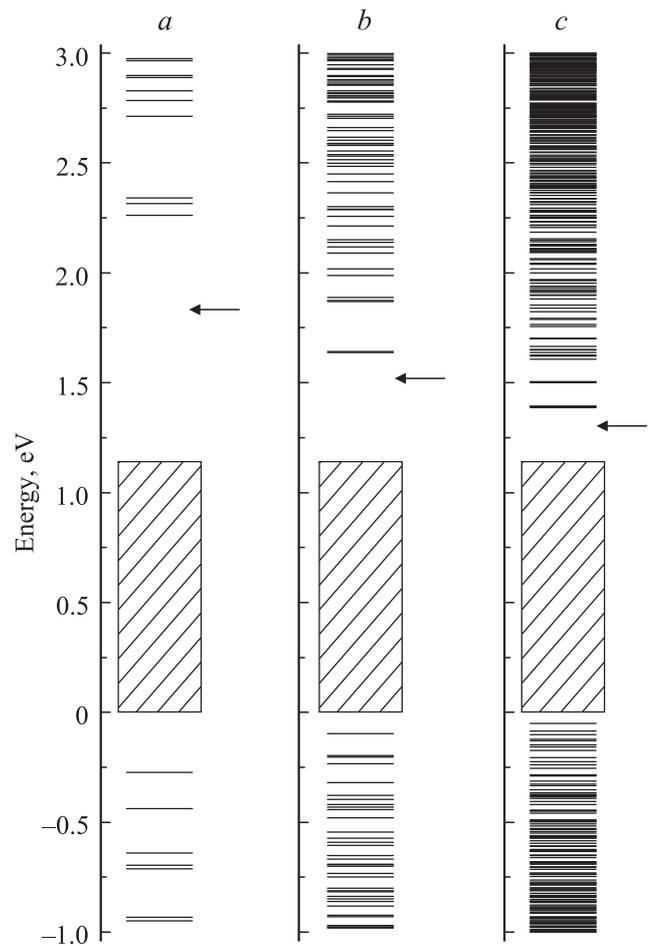


Рис. 11. Уровни энергии в кремниевых нанокристаллах диаметром $D \approx 1.8$ (a), 3.0 (b), 5.0 нм (c). Заштрихованная область — энергии, соответствующие запрещенной зоне объемного кремния. Горизонтальными стрелками отмечены уровни энергии основного состояния электронов, полученных в приближении эффективной массы [24].

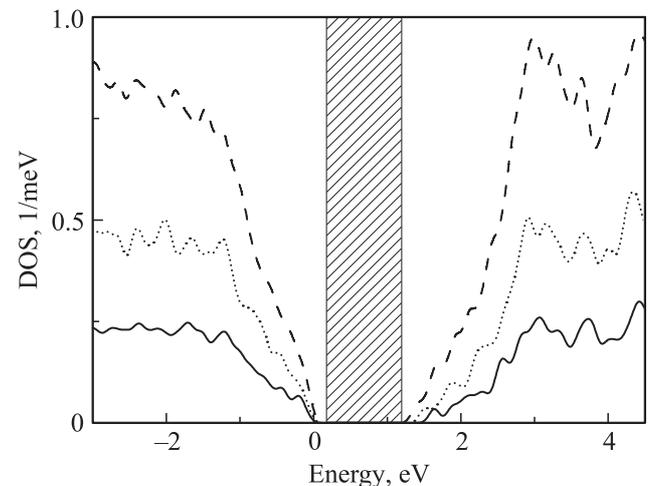


Рис. 12. Плотность состояний в кремниевых нанокристаллах диаметром $D \approx 1.8, 3.0, 5.0$ нм (сплошная, пунктирная и штриховая линии соответственно). Детали расчета описаны в тексте.

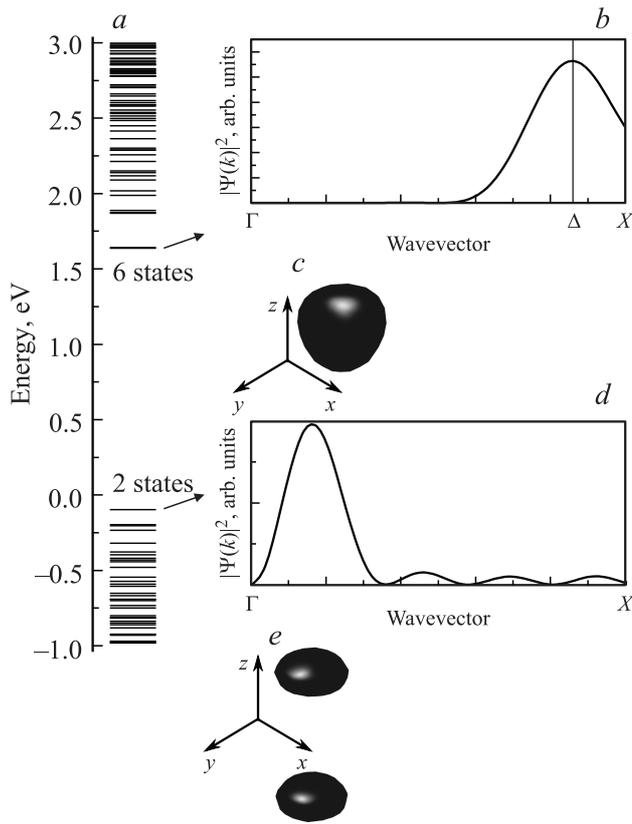


Рис. 13. *a* — уровни энергии в кремниевом нанокристалле диаметром $D \approx 3$ нм. *b* — зависимость фурье-компоненты волновой функции основного состояния электронов вдоль направления Γ – X . *c* — схематическое изображение поверхности постоянной плотности для основного состояния электронов. *d, e* аналогичны *b, c*, но для основного состояния дырок. Детали расчета приведены в тексте.

Кривые получены путем свертки дискретных уровней рис. 11 и гауссиана с полушириной 70 мэВ. Видно, что абсолютное значение плотности состояний уменьшается с размером нанокристалла, что отражает уменьшение числа атомов. Рис. 11 также показывает относительное уменьшение плотности состояний в области малых энергий носителей из-за эффектов размерного квантования. При этом качественный ход плотности состояний для горячих носителей — например, для электронов с энергией выше ширины прямой запрещенной зоны в Γ -точке, составляющей ~ 3.3 эВ (см. рис. 9), — слабо зависит от размера нанокристалла.

Важным достоинством метода сильной связи является возможность детального анализа структуры волновых функций. В частности, метод позволяет непосредственно визуализировать распределение плотности вероятностей носителей в прямом и обратном пространствах. Такой анализ приведен на рис. 13 для нанокристалла диаметром $D \approx 3$ нм. Рис. 13, *a* показывает положение уровней размерного квантования аналогично рис. 11. Рис. 13, *b* и *d* показывают фурье-компоненту плотности вероятности для волнового вектора в направлении Γ – X ,

рассчитанную согласно

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{\nu} \left| \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} C_{\nu\mathbf{R}} \right|^2 \quad (25)$$

и усредненную по эквивалентным направлениям Γ – X . Из рисунка видно, что для электронов плотность вероятности сосредоточена в окрестности точки Δ . Размытие распределения вокруг этой точки имеет порядок π/D и связано с эффектами размерного квантования. Распределение плотности вероятности электрона в основном состоянии в прямом пространстве показано на рис. 13, *c*. Плотность вероятностей получена сглаживанием амплитуд атомных орбиталей:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\nu} |C_{\mathbf{R}\nu}|^2 e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2/w^2}, \quad (26)$$

параметр w в расчете был взят равным $1/2$ постоянной решетки.

Плотность вероятности для основного состояния дырок в прямом и обратном пространствах показана на рис. 13, *d* и *e*. В отличие от электронов, для дырок значения $\rho(\mathbf{k})$ сосредоточены главным образом вблизи Γ -точки. При этом $\rho(\mathbf{k} = 0) = 0$, а плотность в прямом пространстве имеет характерную гантелеобразную форму. Это является проявлением того, что орбитальная функция основного состояния дырок имеет симметрию p -типа, в согласии с методом эффективной массы, изложенным в разд. 4.1.

4.2.4. Расчет излучательных времен и сечения поглощения для нанокристаллов. Следующим шагом после определения энергий размерно-квантованных состояний носителей заряда в нанокристаллах является расчет скоростей переходов между этими состояниями. Настоящий раздел посвящен расчету времен межзонных излучательных переходов, а также сечений поглощения света.

Поскольку объемный кремний является непрямозонным материалом, излучательные переходы между основными состояниями электрона и дырки в нем возможны только с участием фононов. В нанокристаллах закон сохранения импульса нарушается в силу наличия границы, так что бесфононные переходы становятся возможны. Скорость бесфононной спонтанной излучательной рекомбинации электрона в состоянии e с дыркой в состоянии h дается выражением [38]

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{4e_0^2 |\langle h|\mathbf{r}|e\rangle|^2 |\mathcal{F}|^2 n_{\text{out}} (E_e - E_h)^3}{3\hbar c^3}, \quad (27)$$

где $(E_e - E_h)$ — энергия перехода. Здесь e_0 — заряд электрона, c — скорость света; $\mathcal{F} = 3n_{\text{out}}^2 / (n_{\text{in}}^2 + 2n_{\text{out}}^2)$ — фактор локального поля [38], учитывающий экранировку поля волны в нанокристалле с показателем преломления n_{in} по сравнению с матрицей с показателем преломления n_{out} . Вообще говоря, в модели требуется также учитывать зависимость эффективного показателя

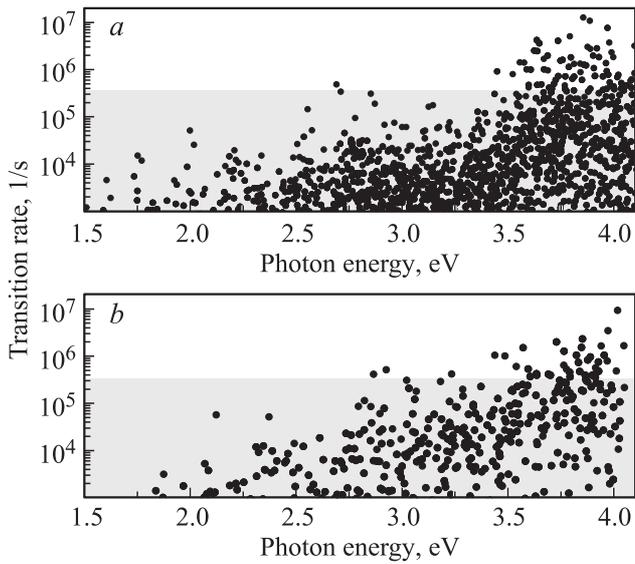


Рис. 14. Скорости прямых излучательных переходов в кремниевых нанокристаллах диаметром ~ 5 (a) и ~ 3 нм (b).

преломления в нанокристалле от его размера [43]. В наших расчетах для простоты этот эффект не учитывался, и величина $n_{in}(E_e - E_h)$ определялась из экспериментальных значений для объемного кремния [86].

Видно, что скорость перехода определяется дипольным матричным элементом $\langle h|\mathbf{r}|e \rangle$ между состояниями электрона и дырки. Необходимо отметить, что строгий расчет этого матричного элемента на волновых функциях (14) находится за рамками применимости метода сильной связи. Действительно, в такой матричный элемент должны входить неизвестные внутриатомные интегралы вида

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_v^*(\mathbf{r}) \phi_{v'}(\mathbf{r}). \quad (28)$$

Значения этих интегралов не могут быть определены при подгонке объемной дисперсии. Традиционным решением этой проблемы является так называемое диагональное приближение для матричных элементов оператора координаты [65]:

$$\langle h|\mathbf{r}|e \rangle = \sum_{\nu\mathbf{R}} \mathbf{R} C_{\nu\mathbf{R}}^{h,*} C_{\nu\mathbf{R}}^e. \quad (29)$$

Фактически в уравнении (29) значение координаты \mathbf{r} заменяется на координату атома, а внутриатомными матричными элементами (28) пренебрегается. Более точное приближение требует подгонки интегралов (28), так чтобы воспроизводились экспериментальные или первопринципные значения оптических матричных элементов. Для кремния такая подгонка не приводит к существенным изменениям результатов [87].

Рассчитанные скорости бесфононной излучательной рекомбинации горячих электронов с дырками, расположенными на четырех нижних уровнях размерного

квантования, представлены на рис. 14. Скорость излучательной рекомбинации из основного состояния с испусканием оптического фонона составляет величину $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ [24]. Только для нанокристаллов с размером < 2 нм скорость прямых переходов может достичь этих значений, в противном случае рекомбинация определяется процессами с участием фононов (см. работы [24,38,88]). Для горячих электронов в больших нанокристаллах ($D = 5$ нм, рис. 14, a) быстрая излучательная рекомбинация возможна только выше энергии прямой запрещенной зоны объемного кремния в Γ -точке, равной 3.32 эВ (3.4 эВ в модели [72], см. рис. 9). В нанокристаллах меньшего размера быстрые излучательные переходы (со скоростями, превышающими 10^6 с^{-1}) возможны также на меньших энергиях (см. рис. 14, b), что объясняется эффектами размерного квантования и смешиванием зон.

Излучательные времена определяют эффективность фотолюминесценции нанокристаллов. Другой важной экспериментально измеримой величиной является сечение поглощения света нанокристаллами [89]. Оно определяется как отношение скорости поглощения фотонов отдельным нанокристаллом и плотности потока фотонов Φ . Вероятность прямого, бесфононного поглощения света с частотой Ω нанокристаллами в диэлектрической матрице определяется выражением

$$W_{\text{abs}}(\hbar\Omega) = \sum_{e,h} \hbar\Omega \tilde{\sigma}_{e,h} S_{\delta}(E_e - E_h - \hbar\Omega) \Phi, \quad (30)$$

где

$$\tilde{\sigma}_{e,h} = \frac{8\pi^2 |\mathcal{F}|^2}{3n_{\text{out}}} \alpha |\langle e|\mathbf{r}|h \rangle|^2, \quad (31)$$

α — постоянная тонкой структуры. Суммирование в уравнении (30) выполняется по всем начальным состояниям дырок h и конечным состояниям электронов e .

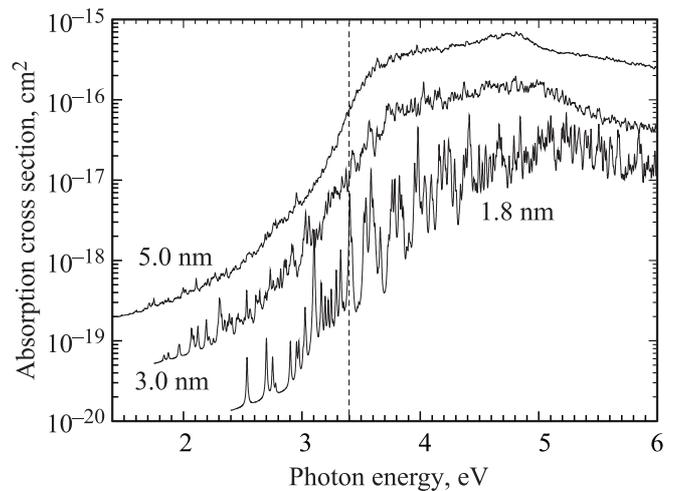


Рис. 15. Рассчитанное методом сильной связи сечение поглощения на прямых оптических переходах в кремниевых нанокристаллах размером 1.8, 3.0 и 5.0 нм. Штриховой линией отмечена пороговая энергия прямых межзонных переходов в объемном кремнии.

Закон сохранения энергии учитывается нормированным лоренцианом $S_\delta(x)$ с полушириной δ . Феноменологический параметр δ определяет характерное уширение уровней энергии возбужденных состояний из-за взаимодействия с фононами. В наших расчетах мы полагали $\delta = 5$ мэВ. Полное сечение поглощения определяется суммой парциальных сечений (30):

$$\sigma_{\text{abs}}(\hbar\Omega) = \sum_{e,h} \hbar\Omega \tilde{\sigma}_{e,h} S_\delta(E_e - E_h - \hbar\Omega). \quad (32)$$

На рис. 15 представлены рассчитанные зависимости сечения оптического поглощения от энергии фотона $\hbar\Omega$ для одиночных кремниевых нанокристаллов диаметром 1.8, 3.0, и 5.0 нм. На всех кривых четко виден порог, соответствующий прямой запрещенной зоне объемного кремния, аналогично рис. 14. Напомним, что при энергиях существенно ниже порога доминируют процессы с участием фононов, не учтенные в данном расчете [24,88,90].

4.2.5. Кремниевые нанокристаллы, покрытые углеродом. Как следует из результатов предыдущего раздела, скорости излучательных переходов из основного состояния в кремниевых нанокристаллах, покрытых водородом, остаются низкими даже при относительно малых диаметрах, $D \lesssim 3$ нм. Одним из путей к увеличению скорости излучательной рекомбинации является управление поверхностью нанокристаллов. Этот раздел посвящен кремниевым нанокристаллам, покрытым алкильными цепями $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$. Такие нанокристаллы могут быть относительно просто синтезированы химическими методами в виде коллоидных растворов [91,19]. Оборванные связи на их поверхности пассивированы не водородом, а углеродом. Оказывается, что при этом возможно существенное увеличение скорости излучательных переходов [92]. Более того, ширина запрещенной зоны при пассивации существенно не изменяется и по-прежнему контролируется размером нанокристаллов.

Строгий расчет такой системы методом сильной связи невозможен, так как этот подход в общем случае не учитывает перестройку поверхностных химических связей. Тем не менее метод позволяет получить интересные качественные результаты, показывающие возможность управления оптическими свойствами нанокристаллов. В нашей модели кремниевый нанокристалл с радикалами $\text{CH}_3\text{-}$ моделировался как кремниевое ядро, покрытое одним слоем атомов углерода. В отличие от кислорода углерод характеризуется sp^3 -гибридизацией, поэтому спектр состояний в нанокристалле принципиально не изменяется. К сожалению, в литературе отсутствуют параметры углерода и SiC в методе сильной связи $sp^3d^5s^*$ и доступны лишь результаты в модели sp^3s^* [93]. Следуя [93], для симуляции слоя углерода мы изменяли только диагональные энергии поверхностных атомов E_v для s - и p -состояний, уменьшая их на 3 эВ. Полученные волновые функции использовались для расчета скоростей оптических переходов согласно разд. 4.2.4. Результаты расчета для нанокристалла диаметром $D \approx 2.5$ нм

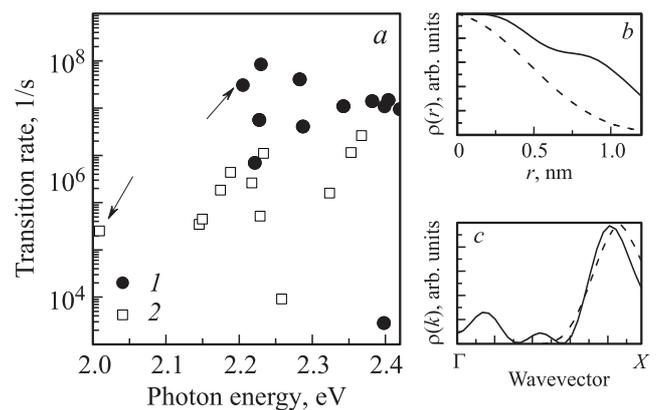


Рис. 16. *a* — скорости прямых излучательных переходов в кремниевых нанокристаллах диаметром $D \approx 2.5$ нм, покрытых углеродом (1) и водородом (2). *b* — радиальное распределение плотности вероятности электрона в основном состоянии $\rho(r)$ для нанокристаллов, покрытых углеродом (сплошная кривая) и водородом (штриховая). *c* — плотность вероятности основного состояния электронов $\rho(k)$ в обратном пространстве для нанокристаллов, покрытых углеродом (сплошная кривая) и водородом (штриховая). Расчет при $n_{\text{in}}^2 = 12$, $n_{\text{out}}^2 = 24$.

представлены на рис. 16, на котором виден незначительный рост ширины запрещенной зоны в покрытом углеродом нанокристалле и резкое увеличение скорости излучательной рекомбинации между основными состояниями дырок и электронов (стрелки на рис. 16, *a*). Для интерпретации этих результатов обратимся к распределениям плотности вероятности волновой функции основного состояния электронов в прямом (рис. 16, *b*) и обратном (рис. 16, *c*) пространствах. На рис. 16, *b* наблюдается рост плотности вероятности волновой функции на границе нанокристалла, покрытого углеродом (сплошная кривая), по сравнению с нанокристаллом, покрытым водородом (штриховая кривая). В обратном пространстве этот эффект приводит к появлению заметного максимума в плотности вероятности $\rho(k)$ вблизи точки Γ . При этом основное состояние дырок локализовано вблизи точки Γ , аналогично случаю покрытых водородом нанокристаллов. Это открывает возможность прямых оптических переходов и объясняет резкий рост скорости излучательной рекомбинации. Несмотря на то что приведенный расчет носит качественный характер, он наглядно свидетельствует о широких перспективах усиления излучения кремниевых нанокристаллов за счет управления свойствами их поверхности.

5. Автолокализованные состояния

Идея о формировании автолокализованных экситонных состояний (STE — self trapped exciton) на поверхности кремниевых нанокристаллов и возможности их существенного вклада в излучение была высказана уже в одной из первых работ, посвященных исследованию излучения пористого кремния [94]. Предположение о су-

существовании STE обусловлено двумя фактами: большим стоковским сдвигом, 1 эВ, между пороговой энергией кванта поглощения и энергией кванта излучения для нанокристаллов размером менее 1.5 нм и отсутствием голубого сдвига в люминесценции нанокристаллов диаметром $\lesssim 2.1$ нм [28,29]. Обнаруженные в работе [95] резкое увеличение времени затухания и одновременное гашение интенсивности фотолюминесценции при температуре ниже 70 К дали возможность авторам утверждать, что они наблюдали существование автолокализованных экситонов. Для описания таких особенностей фотолюминесценции была предложена модель автолокализованных экситонов на основе димеров Si на поверхности нанокристаллов [96,38]. Наиболее хорошее согласие с экспериментом было достигнуто в работе [66] (см. также [38]), где была изучена возможность образования электронного и дырочного дефектных состояний связи Si–O на поверхности нанокристалла, приводящих к уменьшению ширины запрещенной зоны для нанокристаллов размером < 2.5 нм. Формирование таких дефектных состояний изучалось в работах [38–42] в рамках методов вычислений из первых принципов. В работе [97] представлены результаты вычислений (на основе метода функционалов плотности состояний) дефектных состояний для случая присутствия одного и двух атомов кислорода на поверхности маленьких кластеров Si₂₆ и Si₄₇, пассивированных водородом.

Мы представим феноменологическую модель автолокализованных экситонных состояний (STE), построенную на основе экспериментальных данных, полученных методом фемтосекундной двулучевой спектроскопии (femtosecond pump-probe spectroscopy), которая позволяет получить информацию об изменении возбужденной системы во времени. Обсудим также, к каким особенностям в излучении кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния должно приводить существование автолокализованных экситонов в рамках построенной модели. В значительной степени изложение этого параграфа основывается на работе [98].

В эксперименте [98] импульс накачки падал на образец за несколько фемтосекунд (или пикосекунд) до импульса пробного луча. При этом пробный луч был конвертирован в широкую полосу по спектру и его поглощение анализировалось многоканальной CCD-камерой. Сигнал наведенного поглощения (IA — induced absorption) определялся, как

$$I_{IA} = \frac{I_{total} - I_{lin}}{I_{lin}}, \quad (33)$$

где I_{total} — поглощение пробного луча, измеренное после воздействия луча накачки, а I_{lin} — его поглощение в отсутствие накачки. Дополнительное поглощение обусловлено носителями заряда, созданными лучом накачки, поэтому величина сигнала I_{IA} позволяет прежде всего судить об их присутствии в нанокристаллах.

На рис. 17 представлены спектр и динамика спада сигнала наведенного поглощения. Как видно из вставки

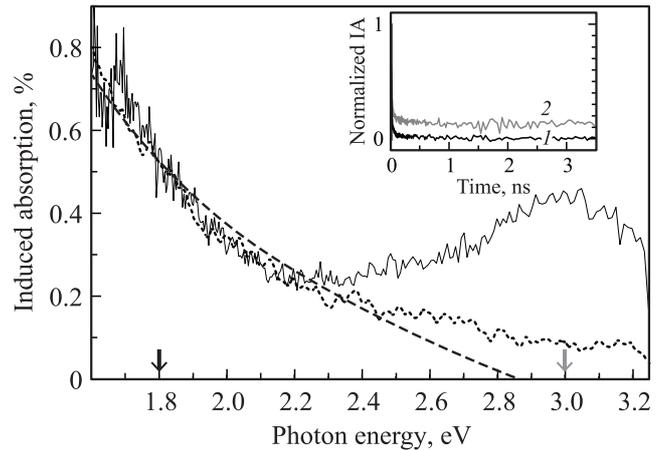


Рис. 17. Спектры и динамика спада наведенного поглощения [98]. Сплошная линия — экспериментальный спектр при энергии накачки 3.6 эВ, пунктирная линия — расчет методом сильной связи, штриховая — расчет в рамках модели Друде. На вставке — динамика спада сигнала наведенного поглощения в отмеченных стрелками точках спектра 1.8 и 3.0 эВ (1 и 2 соответственно).

к рис. 17, сигнал IA спадает до нуля при малых энергиях фотонов пробного луча ($E_{probe} = 1.8$ эВ) за время ~ 0.1 нс. Электроны и дырки, локализованные в нанокристаллах, которые мы будем далее называть свободными, вносят равный вклад в поглощение. По характеру частотной зависимости это поглощение подобно поглощению свободных носителей заряда в объемных полупроводниках и металлах (поглощение Друде). Таким образом, свободные электронно-дырочные пары (экситоны) отсутствуют в нанокристаллах уже спустя 0.1 нс после импульса накачки. В то же время при энергии фотонов пробного луча, превышающего некий порог, характер как поведения во времени, так и частотной зависимости сигнала IA меняется. В этом случае возможно возбуждение экситонов и при временах задержки, намного больших, чем наносекунды (вторая кривая для $E_{probe} = 3.0$ эВ на вставке к рис. 17). С другой стороны, известно, что в этих нанокристаллах спад краевой люминесценции происходит за времена, большие, чем микросекунды.

Противоречие может быть устранено, только если мы предположим, что рожденная электронно-дырочная пара захватывается в некое метастабильное состояние, из которого она затем возвращается в нанокристалл и участвует в излучательной рекомбинации. Пороговые значения энергии фотонов, при которых возникает сигнал IA при временах, больших наносекунды (рис. 18), определяют энергию оптической ионизации такого метастабильного состояния. Естественно предположить, что это и есть автолокализованный на поверхности нанокристалла экситон (STE).

Процессы захвата в STE-состояние и его ионизации должны сопровождаться многофононными переходами. Поэтому мы для их описания воспользуемся простейшей

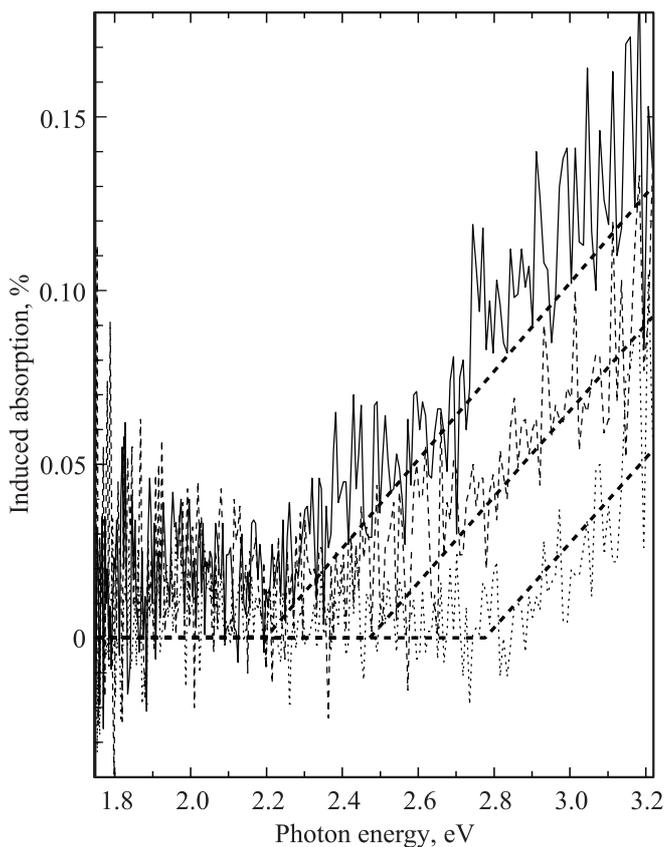


Рис. 18. Спектры наведенного поглощения для образцов со средними размерами нанокристаллов 2.5 (пунктирная линия), 4 (штриховая) и 5 нм (сплошная) [98].

моделью Хуанга и Рис, в которой рассмотрение многофоновых процессов ведется в рамках одномодового приближения [51,99].

На рис. 19 представлена конфигурационная диаграмма — зависимость от конфигурационной координаты Q адиабатических потенциалов (термов), соответствующих системе „локальная колебательная мода и экситон“. Здесь: $U_0(Q)$ — потенциал для свободного локального колебания (экситон отсутствует); $U_{F,1}(Q)$ — адиабатический потенциал для случая, когда „свободный“ экситон, не взаимодействующий с локальной колебательной модой, находится в основном состоянии в нанокристалле диаметром 5 нм; $U_{F,2}(Q)$ — „свободный“ экситон находится в основном состоянии, но в нанокристалле меньшего размера. Сдвиг минимума парабол соответствует разнице энергий системы „локальное колебание и „свободный“ экситон“. Ситуации, когда экситон находится в автолокализованном состоянии, соответствует адиабатический потенциал $U(Q - Q_0)$. Смещение конфигурационной координаты из равновесного положения в точку Q_0 обусловлено энергией взаимодействия экситона и локального колебания. Положение минимума параболы $U(Q - Q_0)$ по вертикали определяется положением энергии состояния STE. Вообще говоря, оно могло зависеть от размера нанокристалла, но из факта, что

энергия оптической ионизации различается для разных нанокристаллов на величину, приблизительно равную разнице энергий свободного экситона, в [98] пришли к заключению, что энергия STE не зависит от размера нанокристалла и определяется только величиной электрон-фононного взаимодействия. Если мы примем, что положение энергии автолокализованного экситона должно приводить к тому, что для маленьких нанокристаллов, размером $\lesssim 2.1$ нм, отсутствует излучение „свободного“ экситона, то получаем для таких нанокристаллов расположение уровня энергии, соответствующего автолокализованному экситону, уже ниже энергии „свободного“ экситона. Соответственно для нанокристаллов диаметром 5 нм минимум адиабатического потенциала $U(Q - Q_0)$ выше на энергию $\Delta E \approx 0.5 - 0.6$ эВ. Пороговая энергия фотоионизации для нанокристалла диаметром 5 нм $E_{th} = 2.25$ эВ (см. рис. 19). Принимая во внимание эти два факта, мы определяем положение минимума потенциала $U(Q - Q_0)$ по обеим осям (см. рис. 19). Отсюда для энергии связи с локальным колебанием имеем $\varepsilon = E_{th} + \Delta E = 2.7 - 2.8$ эВ.

Попав в метастабильное состояние, автолокализованный экситон за счет термостимулированного туннелирования имеет возможность вернуться в состояние свободного экситона уже с относительно невысокой энергией. Характерное время такого термостимулированного перехода определяется формулой:

$$\tau = \frac{\tau_0}{J(p, S_{HR}, \theta)}, \quad (34)$$

где время τ_0 определяется вероятностью чисто электронного перехода, а вероятность колебательного перехода, сопровождающегося перестройкой адиабатического потенциала, определяется интегралом перекрытия

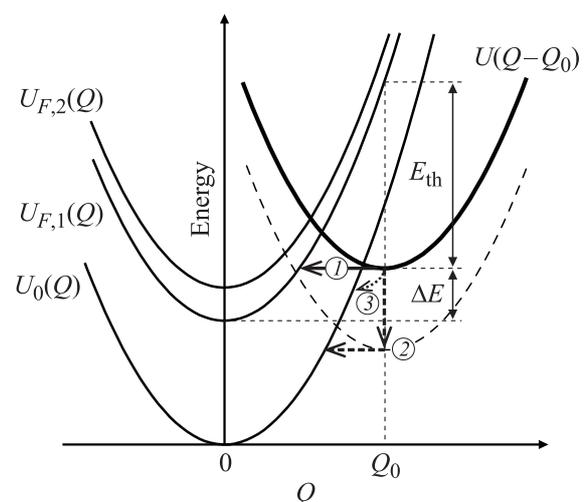


Рис. 19. Схема адиабатических потенциалов для свободных и автолокализованных (STE) экситонов в нанокристаллах размером 3 и 5 нм. Стрелками показаны переходы из состояния STE: термостимулированный переход в состояние свободного экситона (1), излучательная рекомбинация с многофононным переходом (2) и безызлучательная рекомбинация (3).

Таблица 4. Параметры состояний STE при комнатной температуре

Размер нанокристалла, нм	E_{th} , эВ	p	J_p	Время выброса, с
5.0	2.25	4	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-9} - 10^{-8}$
4.0	2.45	2	$7.4 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$
2.5	2.75	0	$7.4 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$

$J(p, S_{HR}, \theta)$ между осцилляторными волновыми функциями (отвечающими одной и той же энергии в потенциалах $U(Q - Q_0)$ и $U_F(Q)$), усредненным по термодинамическому распределению. Для него в классической работе Хуанга и Рис [99] было получено выражение

$$J(p, S_{HR}, \theta) = I_p \left(\frac{S_{HR}}{\text{sh } \theta} \right) \exp \left(-\frac{S_{HR}}{\text{th } \theta} + p\theta \right), \quad (35)$$

где $I_p(x)$ — функция Бесселя от мнимого аргумента, S_{HR} — параметр Хуанга и Рис, который определяется отношением энергии связи к энергии колебательной моды, $S_{HR} = \varepsilon/\hbar\omega$, $p = \Delta E/\hbar\omega$ — число фононов в многофононном переходе, а безразмерный параметр $\theta = \hbar\omega/2kT$ определяется температурой T (k — постоянная Больцмана).

Время захвата горячего экситона в автолокализованное состояние определяется формулой, аналогичной (34). Конечно, теперь другое число фононов p' определяет многофазный переход — оно зависит от энергии „горячего“ экситона E_{exc} :

$$p' = \left[\frac{E_{exc} - E_{gr} - \Delta E}{\hbar\omega} \right]. \quad (36)$$

Здесь E_{gr} — энергия „свободного“ экситона в основном состоянии. В первом приближении можно положить, что вероятность чисто электронного перехода — для захвата в автолокализованное состояние и обратного выброса — одна и та же. В эксперименте было получено, что захват характеризуется временем $\sim (5-10)$ пс, что позволило оценить время τ_0 и вычислить вероятности выброса из автолокализованного метастабильного состояния для нанокристаллов разного размера. Результат вычисления для температуры 300 К представлен в табл. 4. В нашем вычислении мы для энергии локальной моды использовали значение $\hbar\omega = 140$ мэВ [98]. Тогда для параметра Хуанга и Рис было получено значение $S_{HR} = \varepsilon/\hbar\omega = 19.6$. Такая большая величина параметра Хуанга и Рис указывает на очень сильное взаимодействие между экситоном и локальным колебанием, но мы не можем указать, взаимодействие с каким именно носителем заряда играет определяющую роль.

Интересно, что рекомбинация из этого автолокализованного состояния должна приводить к излучению в инфракрасной области. Излучательная рекомбинация автолокализованного экситона возможна только в сопровождении многофононного перехода. Спектр этого

излучения можно получить, используя соотношение

$$\frac{1}{\tau_{rad}} \propto \left(\frac{\hbar\Omega}{E_{gr}} \right)^3 J(p, S_{HR}, \theta), \quad (37)$$

где $\hbar\Omega$ — энергия кванта фотона излучения, а число фононов, испущенных в многофононном процессе, сопровождающем излучательную рекомбинацию, определяется формулой

$$p = \left[\frac{E_{gr} + \Delta E - \hbar\Omega}{\hbar\omega} \right]. \quad (38)$$

В уравнениях (36) и (38) $[x]$ означает целую часть числа x . На рис. 20 представлен спектр излучения из STE-состояния, рассчитанный согласно формуле (37).

Возможно также безызлучательная рекомбинация STE (см. рис. 19). Мы рассмотрели канал безызлучательной рекомбинации за счет многофононного перехода, в котором промотирующую роль играет диполь-дипольное взаимодействие между автолокализованным экситоном и полярными оптическими колебаниями в матрице диоксида кремния. При этом мы использовали результаты работы [100]. Получено, что время жизни STE, обусловленное безызлучательным переходом, составляет при комнатной температуре 0.1–1 мкс.

Таким образом, построенная феноменологическая модель автолокализованных на поверхности нанокристаллов экситонов указывает на то, что процессы возбуждения краевой люминесценции при энергиях возбуждения выше 2 эВ идут через промежуточный захват в STE, что может сказываться на динамике фотолюминесценции в малых нанокристаллах и при низких температурах. С другой стороны, можно ожидать появления особенностей при возбуждении с энергиями фотонов, для которых уже невозможен захват в STE-состояние. Наблюдаемая при гелиевых температурах инфракрасная полоса фотолюминесценции, скорее всего, обусловлена излучательной рекомбинацией таких автолокализованных экситонов. Поэтому исследование зависимости

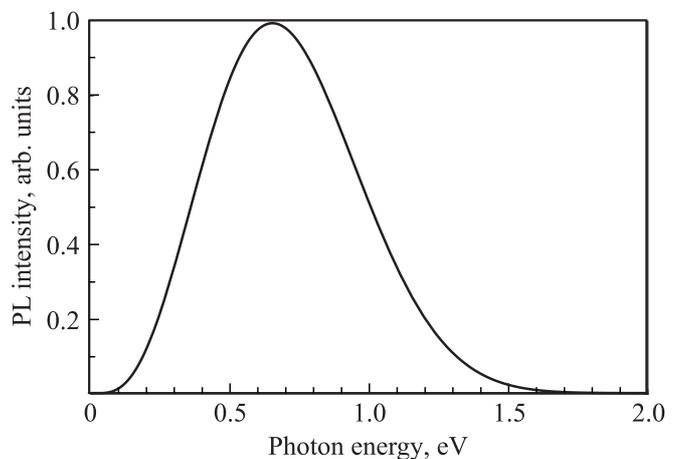


Рис. 20. Спектр излучения автолокализованного состояния экситона в нанокристалле размером 5 нм, рассчитанный по формуле (37).

спектральных параметров этой полосы и времени ее затухания от температуры и размеров нанокристаллов представляет большой интерес.

6. Заключение

Фотолюминесценция окисленных кремниевых нанокристаллов при комнатной температуре характеризуется двумя полосами люминесценции — основной S-полосой и быстро затухающей F-полосой. Положение пика S-полосы хорошо согласуется с расчетами, полученными в рамках многозонного метода эффективной массы. Этот же метод дает соответствующие эксперименту значения скорости излучательной рекомбинации при учете того факта, что оптический переход сопровождается излучением оптического фонона. Вероятность излучения в результате бесфононного перехода все еще маловероятна для локализованного экситона из основного и нижних возбужденных состояний. Однако бесфононные переходы становятся существенными для горячих экситонов. Соответствующая им полоса видимого излучения наблюдалась, и она характеризуется красным смещением при уменьшении размеров нанокристаллов в противоположность голубому сдвигу S-полосы [22].

Природа быстрой F-полосы до сих пор не выяснена. Скорее всего, она обусловлена поверхностными состояниями, в формировании которых участвует кислород. Например, в нанокристаллах в SiN_4 она отсутствует. Однако автолокализованные экситоны, которые формируются с участием кислорода на поверхности, характеризуются очень большим значением электрон-фононной связи, подобно DX-центрам в полупроводниках III-V. Излучение из этих метастабильных состояний возможно только с испусканием большого числа фононов и должно лежать в инфракрасной области спектра. Наблюдаемая при гелиевых температурах ИК полоса излучения, вероятно, и есть это излучение. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Эмпирический метод сильной связи, основанный на учете взаимодействия только с ближайшими соседями, но большого числа орбиталей ($sp^3d^5s^*$), позволяет рассматривать процессы в кремниевых нанокристаллах с участием горячих носителей. На основе этого метода, возможно, удастся разработать теоретический подход для описания влияния пассивации поверхности на оптические свойства нанокристаллов. Моделирование изменения электронных и дырочных состояний для кремниевых нанокристаллов, покрытых углеродом, уже показало его эффективность и дало возможность объяснить резкое возрастание скорости излучательной рекомбинации. Здесь, судя по теоретическим вычислениям, уже действительно реализуются прямые оптические переходы.

Авторы благодарны проф. Т. Грегоркиевичу (Университет Амстердама) за многолетнее плодотворное сотрудничество по данной тематике.

Работа частично поддержана грантами РФФИ.

Список литературы

- [1] S. Furukava, T. Miyasato. Three-dimension quantum well effect in ultrafine silicon particles. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2207 (1988).
- [2] А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М., Физматлит, 2011).
- [3] I. Heitmann, F. Muller, M. Zacharias, U. Gosele. Silicon nanocrystals size matters. *Adv. Mater.*, **17** (7), 795 (2005).
- [4] S. Charvet, R. Madelon, R. Rizk, B. Garrido, O. Gonzalez-Varona, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante. Substrate temperature dependence of the photoluminescence efficiency of cosputtered Si/SiO₂ layers. *J. Luminesc.*, **80**, 241 (1988).
- [5] О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. Люминесценция аморфных нанокластеров кремния. *Письма ЖЭТФ*, **94** (5), 402 (2011).
- [6] N. Daldosso, G. Gas, S. Larcheri, G. Mariotto, G. Dalba, L. Pavesi, A. Irrera, F. Priolo, F. Iacona, F. Rocca. Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, **101** (11), 113 510 (2007).
- [7] Z.T. Kang, B. Arnold, C.J. Summers, B.K. Wagner. Synthesis of silicon quantum dot buried SiO_x films with controlled luminescent properties for solid-state lighting. *Nanotechnology*, **17**, 4477 (2006).
- [8] В.Н. Семиногов, В.И. Соколов, В.Н. Глебов, А.М. Малютин, Е.В. Троицкая, С.И. Молчанова, А.С. Ахманов, В.Я. Панченко, В.Ю. Тимошенко, Д.М. Жигунов, П.А. Форш, О.А. Шалыгина, Н.Е. Маслова, С.С. Абрамчук, П.К. Кашкаров. Исследование структурно-фазовых трансформаций и оптических свойств композитов на основе нанокластеров кремния в матрице оксида кремния. *Динамика сложных систем*, **3** (2), 3 (2009).
- [9] D. Di, I. Perez-Wurfl, L. Wu, Y. Huang, A. Marconi, A. Tengattini, A. Anopchenko, L. Pavesi, G. Conibeer. Electroluminescence from Si nanocrystal/c-Si heterojunction light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (25), 251 113 (2011).
- [10] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (4), 661 (2002).
- [11] A. Anopchenko, A. Marconi, M. Wang, G. Pucker, P. Bellutti, L. Pavesi. Graded-size Si quantum dot ensembles for efficient light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (18), 181 108 (2011).
- [12] А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум, И.А. Чугров, А.И. Машин, А.Н. Михайлов, А.В. Нежданов, А.А. Ершов, И.А. Карбанова. Эволюция оптических свойств при отжиге многослойной нанопериодической системы SiO_x/ZrO₂, содержащей нанокластеры кремния. *ФТП*, **45** (6), 747 (2011).
- [13] M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **69** (15), 155 311 (2004).
- [14] А.Н. Карпов, Д.В. Марин, Б.А. Володин, J. Jedrzejewski, Г.А. Качурин, Е. Savir, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, Y. Goldstein, I. Balberg. Формирование SiO_x-слоев при плазменном распылении Si- и SiO_x-мишеней. *ФТП*, **42** (6), 747 (2008).

- [15] D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (23), 233 116 (2006).
- [16] M. Rosso-Vasic, E. Spruijt, B. van Lagen, L. De Cola, H. Zuilhof. Alkyl-functionalized oxide-free silicon nanoparticles: Synthesis and optical properties. *Small*, **4** (10), 1835 (2008).
- [17] M. Rosso-Vasic, E. Spruijt, Z. Popovic, K. Overgaag, B. van Lagen, B. Grandidier, D. Vanmaekelbergh, D. Dominguez-Gutierrez, L. De Cola, H. Zuilhof. Amine-terminated silicon nanoparticles: synthesis, optical properties and their use in bioimaging. *J. Mater. Chem.*, **19**, 5926 (2009).
- [18] J.D. Holmes, K.J. Ziegler, R.C. Doty, L.E. Pell, K.P. Johnston, B.A. Korgel. Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **123** (16), 3743 (2001).
- [19] D. S. English, L.E. Pell, Z. Yu, P.F. Barbara, B.A. Korgel. Size tunable visible luminescence from individual organic monolayer stabilized silicon nanocrystal quantum dots. *Nano Lett.*, **2** (7), 681 (2002).
- [20] A. Tanaka, R. Saito, T. Kamikake, M. Imamura, H. Yasuda. Optical and photoelectron spectroscopic studies of alkyl-passivated silicon nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, **43** (1–3), 229 (2007).
- [21] О.Б. Гусев, А.А. Прокофьев, О.А. Маслова, Е.И. Теруков, И.Н. Ясневич. Передача энергии между нанокристаллами кремния. *Письма ЖЭТФ*, **93** (3), 162 (2010).
- [22] W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz. Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in photon-free photoluminescence from silicon nanocrystals. *Nature Nanotechnology*, **5**, 878 (2010).
- [23] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B*, **62** (24), 16 820 (2000).
- [24] A.S. Moskalenko, J. Berakdar, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. Single-particle states in spherical Si/SiO₂ quantum dots. *Phys. Rev. B*, **76** (8), 085 427 (2007).
- [25] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi. Resonant excitation of Er³⁺ by the energy transfer from Si nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, **90** (9), 4761 (2001).
- [26] S. Guha, S.B. Qadri, R.G. Musket, M.A. Wall, T. Shimizu-Iwayama. Characterization of Si nanocrystals grown by annealing SiO₂ films with uniform concentrations of implanted Si. *J. Appl. Phys.*, **88** (7), 3954 (2000).
- [27] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Size-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystals embedded in SiO₂ matrices. *Solid State Commun.*, **102** (7), 533 (1997).
- [28] D.J. Lockwood. Optical properties of porous silicon. *Solid State Commun.*, **92** (1–2), 101 (1994).
- [29] D.J. Lockwood, A.G. Wang. Quantum confinement induced photoluminescence in porous silicon. *Solid State Commun.*, **94** (11), 905 (1995).
- [30] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta, J. Linnors. Narrow luminescence linewidth of a silicon quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 087 405 (2005).
- [31] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Optical properties of Si nanocrystals. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 871 (1999).
- [32] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5** (7), L91 (1993).
- [33] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 909 (1997).
- [34] J. Heitmann, F. Müller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, F. Eichhorn. Excitons in Si nanocrystals: confinement and migration effects. *Phys. Rev. B*, **69**, 195 309 (2004).
- [35] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, Gun Yong Sung, Young-Woo Ok, Tae-Yeon Seong, Cheol-Jong Choi. Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (22), 5355 (2004).
- [36] M. Fujii. Optical Properties of Intrinsic and Shallow Impurity-Doped Silicon Nanocrystals. In: *Silicon Nanocrystals: Fundamentals. Synthesis and Applications*, ed. by L. Pavesi and R. Turan (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010) p. 43.
- [37] A.A. Prokofiev, A.S. Moskalenko, I.N. Yassievich, W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz. Direct bandgap optical transitions in Si nanocrystals. *Письма ЖЭТФ*, **90** (12), 856 (2009).
- [38] C. Delerue, M. Lanoo. *Nanostructures. Theory and Modelling* (Springer, 2004).
- [39] B. Delley, E.F. Steigmeier. Quantum confinement in Si nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **47** (3), 1397 (1993).
- [40] C.S. Garoufalidis, A.D. Zdetsis. High accuracy calculations of the optical gap and absorption spectrum of oxygen contaminated Si nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 808 (2006).
- [41] M. Luppi, S. Ossicini. Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO₂: Beyond the quantum confinement effect. *Phys. Rev. B*, **71** (3), 035 340 (2005).
- [42] E. Luppi, F. Iori, R. Magri, O. Pulci, S. Ossicini, E. Degoli, V. Olevano. Excitons in silicon nanocrystallites: The nature of luminescence. *Phys. Rev. B*, **75**, 033 303 (2007).
- [43] L.-W. Wang, A. Zunger. Dielectric constants of silicon quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, **73** (7), 1039 (1994).
- [44] S. Ögüt, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie. Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1770 (1997).
- [45] A.N. Poddubny, A.S. Moskalenko, A.A. Prokofiev, S.V. Goupalov, I.N. Yassievich. Theory of nonradiative transitions of hot carriers in Si/SiO₂ nanocrystals. *Phys. Status Solidi C*, **8** (3), 985 (2011).
- [46] Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lanoo. Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures. *Phys. Rev. B*, **62** (8), 5109 (2000).
- [47] T. Takagahara, K. Takeda. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B*, **46**, 15 578 (1992).
- [48] В.А. Бурдов. Электронные и дырочные спектры кремниевых квантовых точек. *ЖЭТФ*, **121**, 480 (2002).
- [49] А.С. Москаленко, И.Н. Ясневич. Экситоны в нанокристаллах Si. *ФТТ*, **46** (8), 1465 (2004).
- [50] A.S. Moskalenko, J. Berakdar, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, S.V. Goupalov. Multiphonon relaxation of moderately excited carriers in Si/SiO₂ nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **85**, 085 432 (2012).
- [51] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясневич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (Изд-во „Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН“, СПб., 1997).
- [52] A. Dargys, J. Kundrotas. *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius, 1994).

- [53] В.А. Бурдов. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера. *ФТП*, **36** (10), 1233 (2002). [*Semiconductors*, **36**, 1154 (2002)].
- [54] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, N.Y., 1981).
- [55] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента* (Наука, 1975).
- [56] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. *ФТП*, **16** (7), 1209 (1982).
- [57] L.E. Brus. Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, **80** (9), 4403 (1984).
- [58] P.G. Bolcatto, C.R. Proetto. Partially confined excitons in semiconductor nanocrystals with a finite size dielectric interface. *J. Phys. Condens. Matter*, **13** (2), 319 (2001).
- [59] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. Excitonic and quasiparticle gaps in Si nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2457 (2000).
- [60] L. Brey, N.E. Christensen, M. Cardona. Deformation potentials at the valence-band maximum in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **36** (5), 2638 (1987).
- [61] A. Blacha, H. Presting, M. Cardona. Deformation potentials of $k = 0$ states of tetrahedral semiconductors. *Phys. Status Solidi B*, **126** (11), 11 (1984).
- [62] A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. Optical transitions and energy relaxation of hot carriers in Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, **97** (23), 231116 (2010).
- [63] M. Luisier, G. Klimeck. Atomistic full-band simulations of silicon nanowire transistors: Effects of electron–phonon scattering. *Phys. Rev. B*, **80** (15), 155430 (2009).
- [64] G. Klimeck, S.S. Ahmed, N. Kharche, M. Korkusinski, M. Usman, M. Prada, T.B. Boykin. Atomistic simulation of realistically sized nanodevices using nemo 3-d — Part II: Applications. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **54** (9), 2090 (2007).
- [65] С.В. Гупалов, Е.Л. Ивченко. Обменное взаимодействие между электроном и дыркой в полупроводниках в методе сильной связи. *ФТТ*, **43**, 1791 (2001).
- [66] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1), 197 (1999).
- [67] L.-W. Wang, A. Zunger. Pseudopotential theory of nanometer silicon quantum dots. In: *Semiconductor Nanoclusters — Physical, Chemical, and Catalytic Aspects [Studies in Surface Science and Catalysis, v. 103]*, ed. by P.V. Kamat and D. Meisel (Elsevier, 1997) p. 161.
- [68] P.-O. Löwdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, **18** (3), 365 (1950).
- [69] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zincblende crystals. *Phys. Status Solidi B*, **68**, 405 (1975).
- [70] П. Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).
- [71] S. Froyen, W.A. Harrison. Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements. *Phys. Rev. B*, **20** (6), 2420 (1979).
- [72] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani. Empirical $spds^*$ tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters. *Phys. Rev. B*, **57** (11), 6493 (1998).
- [73] J.-M. Jancu, P. Voisin. Tetragonal and trigonal deformations in zinc-blende semiconductors: A tight-binding point of view. *Phys. Rev. B*, **76** (11), 115202 (2007).
- [74] Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, X. Blase. Onsite matrix elements of the tight-binding hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys. *Phys. Rev. B*, **79** (24), 245201 (2009).
- [75] W. Zhang, C. Delerue, Y.-M. Niquet, G. Allan, E. Wang. Atomistic modeling of electron–phonon coupling and transport properties in n -type [110] silicon nanowires. *Phys. Rev. B*, **82** (11), 115319 (2010).
- [76] A. Zunger, M.L. Cohen. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism. II. Application to electronic and structural properties of solids. *Phys. Rev. B*, **20**, 4082 (1979).
- [77] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, J.D. Dow. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *J. Phys. Chem. Sol.*, **44** (5), 365 (1983).
- [78] T.B. Boykin, G. Klimeck, R.C. Bowen, R. Lake. Effective-mass reproducibility of the nearest-neighbor sp^3s^* models: Analytic results. *Phys. Rev. B*, **56** (7), 4102 (1997).
- [79] T.B. Boykin, L.J. Gamble, G. Klimeck, R.C. Bowen. Valence-band warping in tight-binding models. *Phys. Rev. B*, **59** (11), 7301 (1999).
- [80] T.B. Boykin, G. Klimeck, F. Oyafuso. Valence band effective-mass expressions in the $sp^3d^5s^*$ empirical tight-binding model applied to a Si and Ge parametrization. *Phys. Rev. B*, **69** (11), 115201 (2004).
- [81] J.C. Slater, G.F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, **94** (6), 1498 (1954).
- [82] D.J. Chadi. Spin–orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. *Phys. Rev. B*, **16** (2), 790 (1977).
- [83] H. Watanabe, K. Kawabata, T. Ichikawa. A tight binding method study of optimized system. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **57** (11), 3084 (2010).
- [84] B. Goller, S. Polisski, H. Wiggers, D. Kovalev. Freestanding spherical silicon nanocrystals: A model system for studying confined excitons. *Appl. Phys. Lett.*, **97** (4), 041110 (2010).
- [85] N.A. Hill, K.B. Whaley. A theoretical study of light emission from nanoscale silicon. *J. Electron. Mater.*, **25**, 269 (1996).
- [86] D.E. Aspnes, A.A. Studna. 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*, **27**, 985 (1983).
- [87] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez, Y.G. Rubo. Supercell approach to the optical properties of porous silicon. *Phys. Rev. B*, **59** (23), 15381 (1999).
- [88] M.S. Hybertsen. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (10), 1514 (1994).
- [89] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, F. Koch. Optical absorption cross sections of Si nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **61** (7), 4485 (2000).
- [90] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. Tight binding for complex semiconductor systems. *Phys. Status Solidi B*, **227**, 115 (2001).
- [91] C.-S. Yang, R.A. Bley, S.M. Kauzlarich, H.W.H. Lee, G.R. Delgado. Synthesis of alkyl-terminated silicon nanoclusters by a solution route. *J. Amer. Chem. Soc.*, **121** (22), 5191 (1999).
- [92] F.A. Reboredo, G. Galli. Theory of alkyl-terminated silicon quantum dots. *J. Phys. Chem. B*, **109** (3), 1072 (2005).
- [93] A. Laref, S. Laref. Electronic and optical properties of SiC polytypes using a transferable semi-empirical tight-binding model. *Phys. Status Solidi B*, **245** (1), 89 (2008).
- [94] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. *J. Luminesc.*, **57** (1–6), 271 (1993).

- [95] A.Yu. Kobitski, K.S. Zhuravlev, H.P. Wagner, D.R.T. Zahn. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **63**, 115 423 (2001).
- [96] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, **48** (15), 11 024 (1993).
- [97] Y. Dai, S. Han, D. Dai, Y. Zhang, Y. Qi. Surface passivant effects on electronic states of the band edge in Si-nanocrystals. *Solid State Commun.*, **126** (3), 103 (2003).
- [98] W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, H. Zhang, W.J. Buma, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich. Self-trapped exciton state in Si nanocrystals revealed by induced absorption. *Phys. Rev. B*, **85**, 161 409 (2012).
- [99] K. Huang, A. Rhys. Theory of light absorption and non-radiative transitions in *f*-centres. *Proc. Royal Soc. (London) Ser. A*, **204**(1078), 406 (1950).
- [100] A.N. Poddubny, S.V. Goupalov, V.I. Kozub, I.N. Yassievich. Electron-phonon interaction in non-polar quantum dots induced by the amorphous polar environment. *Письма ЖЭТФ*, **90** (10), 756 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Light emission of silicon nanocrystals (a review)

*O.B. Gusev, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev,
I.N. Yassievich*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The major experimental results on silicon nanocrystals photoluminescence as well as theoretical approaches developed to describe the optical phenomena are discussed in this review. We focus on silicon nanocrystals in silicon dioxide matrix mostly, as they have been the most investigated system during the past decade. Two theoretical methods are described in details: the multiband effective mass approximation and the tight-binding approach, which have been widely used to model various processes in nanostructures. We present also the phenomenological model of the exciton self-trapped on the oxidized surface of Si nanocrystal which has been developed recently. The model is based on the new experimental results of time-resolved induced absorption spectroscopy.