

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

*На правах рукописи*

**Дербенева Наталья Викторовна**

**Первопринципные исследования электронной структуры и межзонной  
рекомбинации в кремниевых кристаллитах с галогеновым покрытием и с  
мелкими примесями**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, доцент  
Бурдов Владимир Анатольевич

Нижегород  
2017

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1. Обзор экспериментальных данных .....	14
1.1.1. Влияние примесей на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния .....	14
1.1.2. Влияние типа поверхности на оптические свойства кремниевых кристаллитов .....	16
1.2. Теоретический обзор.....	18
1.2.1. Методы расчета электронной структуры нанокристаллического кремния.....	19
1.2.2. Электронная структура и оптические свойства нанокристаллов кремния с донорами .....	23
1.2.3. Электронная структура и оптические свойства кремниевых нанокристаллов с галогеновым покрытием.....	25
1.3. Безызлучательные процессы .....	31
Глава 2. Электронная структура кремниевых нанокристаллов .....	37
2.1. Метод расчета.....	37
2.2. Нанокристаллы с галогеновым покрытием .....	47
2.3. Нанокристаллы с донорами.....	55
2.3.1. Центральное положение примесей.....	55
2.3.2. Нецентральное положение примесей .....	62
Глава 3. Излучательные бесфононные переходы .....	65
3.1. Метод расчета.....	65
3.2. Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллах кремния, пассивированных атомами H, Cl, Br.....	72
3.3. Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллическом кремнии, легированном атомами P, Li.....	78
Глава 4. Оже-рекомбинация в нанокристаллах кремния .....	84
4.1. Метод расчета.....	84
4.2. Оже-процесс в нанокристаллах с атомами P, Li .....	89
4.3. Оже-процесс в нанокристаллах с различным типом пассивации поверхности.....	91
4.4. Фотолюминесценция нанокристаллов кремния.....	93
Заключение .....	96
Список работ автора по теме диссертационного исследования .....	98
Список литературы .....	103

## **Введение**

### **Актуальность и степень разработанности темы диссертации**

К настоящему времени объемный кремний и кремниевые структуры очень широко используются в различных областях человеческой жизнедеятельности. Это связано, в первую очередь, с тем, что кремний является вторым наиболее распространенным элементом (после кислорода) в земной коре (составляет ~ 25% земной коры по массе), что обеспечивает его доступность и дешевизну. Фактически, с момента зарождения твердотельной микроэлектроники и до наших дней, кремний остается ее базовым элементом. Большие надежды были связаны и с внедрением кремния в оптоэлектронику. Однако применение объемного кремния при создании оптоэлектронных приборов до сих пор остается затруднительным, поскольку он является непрямозонным материалом, и световая эмиссия должна сопровождаться поглощением или испусканием фонона для выполнения закона сохранения импульса при электронном межзонном переходе. Ввиду того, что электрон-фононное взаимодействие является слабым, процесс излучательной рекомбинации в кремнии с участием фонона обладает малой вероятностью (время жизни спонтанной рекомбинации находится в миллисекундном – субмиллисекундном диапазоне) по сравнению с прямозонными полупроводниками и низкой интенсивностью излучения в ближней инфракрасной области спектра. С другой стороны, многие из известных прямозонных полупроводников не могут в полной мере заменить кремний в оптоэлектронных приложениях. Попытка их совмещения с планарной кремниевой технологией наталкивается на технологические трудности ввиду разницы в структурном типе и параметрах решетки материалов. К примеру, эпитаксия арсенида галлия на кремниевые подложки все еще остается трудной задачей [1]. Кроме того, многие основные химические элементы, из которых состоят прямозонные материалы, являются ядовитыми для человека (кадмий, мышьяк, селен), ввиду чего их повсеместное применение в технологии является опасным и, в связи с этим, более дорогостоящим. Как следствие, возникает задача о поиске

возможных методов модификации зонной структуры кремния с целью увеличения квантового выхода фотолюминесценции.

В качестве одного из путей решения проблемы видится использование наноструктурированного кремния, где за счет эффекта размерного квантования снимается принципиальный запрет на межзонный излучательный переход, что позволяет получать интенсивную люминесценцию [2, 3] и оптическое усиление [4] при комнатных температурах. При этом, чем меньше размер нанокристалла, тем более сильным становится перекрытие волновых функций электрона и дырки в пространстве волновых векторов, и, таким образом, можно говорить о некоем «выпрямлении» зонной структуры кремния, которое, в принципе, могло бы приводить к росту вероятностей межзонных излучательных переходов. Некоторый дополнительный эффект можно получить от модификации электронной структуры кремниевых кристаллитов за счет таких методов, как введение в них мелких примесей [5-8], формирование кристаллитов в различных диэлектрических матрицах [9-12], а также изменение типа поверхности [13-15], что приводит к существенной перестройке электронных состояний и перераспределению электронной плотности как в координатном, так и в импульсном пространствах и, как следствие, к изменению скоростей межзонных излучательных переходов.

Как показывают результаты эксперимента, в некоторых случаях при соблюдении определенных условий приготовления структуры оптические свойства легированных кремниевых квантовых точек существенно улучшались. В частности, внедрение фосфора [16-20] или одновременно фосфора и бора [21-23] приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции в несколько раз. Как правило, теоретическое исследование скоростей излучательной рекомбинации в случае легирования проводилось для кристаллитов с примесями замещения, таких как фосфор, мышьяк, сурьма, бор или галлий, которые являются одноэлектронными донорами или акцепторами. Вместе с тем влияние примесей внедрения на электронные и оптические свойства кремниевых нанокристаллов практически не исследовалось. Это будет сделано в диссертации.

Следует заметить, однако, что с уменьшением размера нанокристалла возрастает роль поверхности. В частности, химический состав поверхностных атомов может оказывать существенное влияние на электронную структуру и оптические свойства нанокристаллов. Так, например, атомы кислорода, которые во многих случаях оказываются на поверхности нанокристаллов кремния, формируют в нанокристаллах с диаметрами менее 2 нм электронные состояния с энергией основного электронно-дырочного перехода, практически не зависящей от размера кристаллита [24]. Существование на поверхности оборванных связей ведет к формированию глубоких  $P_b$ -центров, являющихся, по сути, центрами эффективной безызлучательной рекомбинации, альтернативной радиационным переходам. Как правило, наличие кислорода и  $P_b$ -центров сильно ухудшает оптические свойства нанокристаллов и потому нежелательно. Избежать этого можно путем пассивации поверхности нанокристаллов.

В последние годы кремниевые нанокристаллы стали привлекать внимание исследователей не только с точки зрения их внедрения в оптоэлектронику или фотовольтаику, но и как потенциальные кандидаты на роль элементов биофотоники и медицины. Отчасти и в связи с этим начали появляться работы, в которых рассматриваются различные варианты поверхностного покрытия кремниевых нанокристаллов, как способа противодействия окислению, ухудшающему их оптические свойства.

Так, в случае формирования кремниевых кристаллитов, пассивированных метильными группами, экспериментальные данные и теоретические оценки [15,25,26] подтверждают усиление люминесценции, что связывается с перераспределением электронной плотности внутри нанокристалла. В работе [27] было также показано, что существует возможность выращивания кремниевых кристаллитов из коллоидных растворов таким образом, чтобы их поверхность была пассивирована атомами галогенов. Поскольку электроотрицательность атомов седьмой группы гораздо больше, чем у кремния, их наличие должно приводить к существенному стягиванию электронной плотности к поверхности, что должно сказаться, в частности, и на оптических свойствах нанокристаллов.

Теоретическое исследование кремниевых кристаллитов с галогеновым покрытием представляет несомненный интерес. Оно будет выполнено в данной работе.

Однако излучательная способность кремниевых нанокристаллов определяется не только скоростями радиационных электронно-дырочных переходов. Наряду с последними в нанокристаллах протекают и различные безызлучательные процессы, и результирующая интенсивность люминесценции зависит и от их скоростей тоже. Среди основных безызлучательных процессов, происходящих в нанокристаллах кремния, можно выделить захват носителей на оборванные связи на поверхности, Оже-рекомбинацию, а также, если иметь в виду не единичный изолированный нанокристалл, а ансамбль нанокристаллов (что обычно и имеет место в эксперименте), туннельную миграцию носителей и ферстеровский перенос экситонов между нанокристаллами.

Ферстеровские переходы экситонов [28] в массивах кремниевых нанокристаллов обладают достаточно низкими скоростями [29-31] – примерно на 2-3 порядка меньшими, чем скорости излучательной рекомбинации. Связано это с тем, что при ферстеровском процессе необходимо совершить уже не один (как в случае излучательной рекомбинации), а два не прямых межзонных перехода одновременно – по одному в каждом из двух нанокристаллов, что, конечно, уменьшает в целом скорость процесса в силу непрямоzonности кремния. Вследствие низкой эффективности ферстеровского экситонного переноса мы не будем его далее принимать во внимание.

Захват носителей на оборванные связи в кремниевых кристаллитах ранее исследовался в рамках метода сильной связи в работах [32-34], где было установлено, что этот процесс проходит в два этапа: вначале на нейтральный  $P_b$  центр захватывается электрон (или дырка), а затем уже заряженный центр рекомбинирует с дыркой (электроном). Уход электронов и дырок на оборванные связи на поверхности нанокристалла является достаточно быстрым процессом – его скорости меняются в широких пределах и могут достигать значений  $10^{10} - 10^{11}$  обратных секунд [32-34]. Обладая столь высокой скоростью захват носителей на поверхностные дефекты, фактически, «шунтирует» канал излучательной

рекомбинации и препятствует высвечиванию полученной нанокристаллом энергии возбуждения. Именно поэтому крайне желательно насытить все оборванные связи на поверхности кристаллита атомами каких-либо других химических элементов с подходящей валентностью, чтобы перекрыть этот быстрый канал релаксации. В данной работе рассматриваются нанокристаллы, поверхность которых полностью пассивирована либо водородом, либо атомами галогенов – хлором или бромом. Таким образом, поверхностные оборванные связи отсутствуют, и, соответственно, захват носителей на них – невозможен. Его мы также далее не рассматриваем.

Туннелирование электронов и дырок из одних нанокристаллов в другие также может оказаться достаточно эффективным процессом [35-37] и способно существенным образом менять картину люминесценции в плотных массивах нанокристаллов [35]. Следует, однако, иметь в виду, что вероятность туннельного перехода очень сильно зависит от расстояния между нанокристаллами, экспоненциально убывая при его увеличении, а также от соотношения между размерами нанокристаллов.

Последний безызлучательный процесс из перечисленных нами – Оже-рекомбинация – по-видимому, единственный, эффективность которого мы не можем контролировать и понижать. Вообще говоря, Оже-рекомбинацию в нанокристалле кремния можно было бы полностью ликвидировать за счет низкого уровня накачки, при котором в нанокристалле возбуждалось бы не более одной электронно-дырочной пары. Однако в случае, когда в нанокристалл введены доноры или акцепторы, к этой паре неминуемо добавится хотя бы один электрон или дырка, что сразу же сделает возможным Оже-процесс. Имея в виду, что скорости Оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния достаточно высоки (обычно, они на несколько порядков превышают скорости излучательной рекомбинации) [33,34,38-40], можно сделать вывод, что квантовый выход и интенсивность люминесценции будут сильно зависеть от вероятности этого процесса, и, следовательно, его рассмотрение имеет принципиальный характер. Очевидно, что скорость Оже-рекомбинации, как и скорость излучательной

рекомбинации, будет в первую очередь определяться электронным строением нанокристалла, модификация которого может заметным образом сказаться на ее величине и, как следствие, на кинетике и спектрах фотолюминесценции нанокристаллов. Эти вопросы будут рассмотрены в работе.

В диссертации будет проанализировано влияние мелких примесей (P, Li) и галогенового (Cl, Br) покрытия на процессы излучательной и Оже рекомбинации в нанокристаллах кремния малых размеров (1-2нм). Будет рассчитана электронная структура кремниевых нанокристаллов с примесями, пассивированных атомами водорода, а также кремниевых нанокристаллов без примесей с галогеновым покрытием. Будут найдены скорости излучательных переходов и Оже-рекомбинации и выполнены оценки квантовой эффективности генерации фотонов в нанокристаллах кремния с примесями и с галогеновым покрытием.

### **Цель и основные задачи работы**

Цель работы состоит в теоретическом исследовании влияния таких факторов как:

- введение доноров;
- изменение химического состава поверхностных атомов

на электронную структуру нанокристаллов кремния и вероятности излучательных и безызлучательных (Оже) переходов в них. В работе рассматриваются одноэлектронные доноры – фосфор (примесь замещения) и литий (примесь внедрения). В связи с этим в работе решаются следующие задачи:

1. Определение энергетического спектра и волновых функций электронов в кремниевой квантовой точке в присутствии донора или при пассивации поверхности атомами галогенов;
2. Расчёт скоростей излучательной межзонной рекомбинации в нанокристалле с донорами или галогенизированной поверхностью. Анализ зависимости скорости излучательной рекомбинации от размера нанокристалла, типа донора и электроотрицательности поверхностных атомов;
3. Расчёт скоростей безызлучательной Оже-рекомбинации в нанокристаллах с

донорами или галогенизированной поверхностью.

### **Научная новизна диссертации**

В представленной диссертации проведено оригинальное исследование электронной структуры, скоростей излучательных и безызлучательных Оже процессов для кремниевых кристаллитов с атомами фосфора, лития и в случае пассивации поверхности кристаллитов атомами галогенов. В частности:

- Впервые для нанокристаллов кремния с атомами фосфора и лития были рассчитаны скорости Оже-рекомбинации в зависимости от размера нанокристалла, оказавшиеся, для нанокристаллов с фосфором, значительно более низкими, чем в нанокристаллах без примесей, а для нанокристаллов с литием примерно того же порядка, что и в «чистых» нанокристаллах.
- Для кремниевых нанокристаллов с атомами лития впервые были рассчитаны скорости межзонной излучательной рекомбинации, оказавшиеся, при температурах порядка комнатной, более высокими, чем соответствующие скорости в нанокристаллах без примесей.
- Впервые были рассчитаны: электронная структура; спектры поглощения; скорости излучательной рекомбинации; скорости Оже-рекомбинации для нанокристаллов кремния с поверхностью, полностью пассивированной атомами галогенов: Br; Cl.
- Впервые было показано, что скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллах кремния с донорами и с галогеновым покрытием могут зависеть от температуры. В некоторых случаях (для нанокристаллов с литием малых размеров), повышение температуры от нуля до комнатной приводило к возрастанию скорости излучательного перехода на несколько порядков.

### **Практическая значимость работы**

Исследование, предпринятое в работе, нацелено на изучение электронных и оптических свойств нанокристаллов кремния с размерами от 1 до 2 нм,

легированных мелкими донорами (P, Li) или пассивированных галогенами. Такое исследование представляется практически важным как с точки зрения интерпретации экспериментальных данных по фотолюминесценции кремниевых кристаллитов, так и с точки зрения теоретических предсказаний по формированию нанокристаллов с оптимальными параметрами для улучшения их оптических свойств.

### **Теоретическая значимость работы**

Выполненное исследование помогает понять особенности процесса световой эмиссии в кремниевых нанокристаллах и оценить воздействие, оказываемое на этот процесс, а также на безызлучательную релаксацию, мелкими донорами (Li, P) и поверхностными атомами химических элементов (Cl, Br), покрывающих нанокристаллы.

### **Методология и методы исследования**

В работе были использованы первопринципные (на основе теории функционала плотности) методы расчета электронных спектров и волновых функций квазичастиц в совокупности с методом молекулярной динамики для определения оптимизированной структуры нанокристалла. Для вычисления скоростей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристаллах использовалась квантово-механическая теория возмущений в форме «золотого правила» Ферми.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В нанокристаллах кремния с фосфором основное состояние в зоне проводимости, как и в объемном материале, – всегда синглетное, с характерными энергиями синглет-триплетного расщепления порядка нескольких десятых электрон-вольт. В нанокристаллах кремния с литием, основным состоянием может быть как синглет, так и дублет или триплет, в зависимости от размера нанокристалла. При этом характерные энергии синглет-дублет-триплетного расщепления в несколько раз меньше, чем в нанокристаллах с фосфором.

2. Введение фосфора или лития в нанокристалл кремния, как правило, позволяет повысить скорость излучательной рекомбинации на один-два порядка при комнатной температуре. Понижение температуры ухудшает излучательную способность малых (порядка 1 нм в диаметре) кремниевых нанокристаллов с литием.
3. Скорость Оже-рекомбинации спадает, в среднем, более чем на порядок при введении в нанокристалл кремния атома фосфора. При введении лития, скорость Оже-рекомбинации, в среднем, испытывает лишь незначительные изменения.
4. При пассивации поверхности нанокристаллов кремния (с размерами 1 – 2 нм) атомами галогенов (Cl, Br) электронная плотность смещается к поверхности, что приводит к сужению оптической щели нанокристаллов кремния на 1 – 2 эВ, к уменьшению скоростей излучательной рекомбинации и коэффициента поглощения электромагнитного излучения, особенно сильному в случае пассивации бромом.
5. Пассивация поверхности кремниевых нанокристаллов хлором или бромом чаще всего приводит к резкому снижению скоростей Оже-рекомбинации по сравнению со случаем водородной пассивации.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается оптимальным выбором физических моделей, учитывающих основные свойства исследуемых систем, внутренней непротиворечивостью, согласованностью с существующими в литературе данными. Достоверность и обоснованность подтверждается тестовыми расчетами, выполненными для нанокристаллов без примесей и с водородным покрытием, находящимися в хорошем количественном и качественном согласии с результатами других авторов, а также разумными значениями скоростей исследуемых процессов, не противоречащими экспериментальным данным. Полученные в ходе вычислений значения тех или иных параметров задачи были также «устойчивы» по отношению к изменениям параметров расчетной схемы.

## **Публикации и апробация результатов работы**

По результатам исследований, отражённых в диссертации, опубликовано 6 научных статей в реферируемых научных журналах, из них 4 статьи – в журналах, входящих в Перечень ВАК.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международный симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» (Нишний Новгород, 2010, 2011, 2013, 2014, 2015), XV Нижегородская сессия молодых ученых (2010), III Всероссийская конференция «Физические и физикохимические основы ионной имплантации» (Нишний Новгород, 2010), Вторая школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нишний Новгород, 2011), 27 International Conference on Defects in Semiconductors (Italy, 2013), XI Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург, 2013), Форум молодых ученых (Нишний Новгород, 2013), 15-ая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанозлектронике (Санкт-Петербург, 2013), XIII Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2014), V Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нишний Новгород, 2014), XX Нижегородская сессия молодых ученых (Арзамас, 2015).

## **Личный вклад автора**

Автором лично выполнялись все расчеты, результаты которых представлены в диссертации, и которые впоследствии обсуждались совместно с научным руководителем. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в обсуждении постановок задач и написании статей, составивших основу диссертационной работы.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня работ автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 121 страницу, 27 рисунков и 4 таблицы. Перечень работ автора по теме диссертации содержит 6 статей в рецензируемых научных изданиях и тезисы 17-ти докладов. Список цитируемой литературы содержит 201 наименование.

## **Благодарности**

Автор диссертации выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору кафедры теоретической физики В.А. Бурдову за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией. Автор признателен к.ф.-м.н., ассистенту кафедры теоретической физики А.А. Конакову, сотрудникам химического факультета ННГУ д.х.н., профессору С.К. Игнатову и А.Е. Швецову, и сотруднику ФТИ им. А.Ф. Иоффе д.ф.-м.н. А.Н. Поддубному за полезное сотрудничество и многочисленные стимулирующие обсуждения в течение всего времени выполнения диссертационной работы. Отдельная благодарность коллективу кафедры теоретической физики, где выполнялась научная работа, послужившая основой для диссертации.

Результаты, составившие содержание диссертации, выполнены при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00683-мол\_а, где соискатель выступал в роли руководителя проекта, а также Минобрнауки РФ (соглашение № 14.616.21.0008, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61614X0008), где соискатель выступал в роли исполнителя.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1. Обзор экспериментальных данных

Данный раздел посвящен обзору экспериментальных данных по фотолюминесценции нанокристаллического кремния, которые напрямую связаны как с химическим составом кристаллитов, так и с методом их получения и характерным размером. Обсуждается влияние модификации оптических свойств нанокластеров, вызванной их легированием мелкими примесями, а также изменением типа поверхности.

### 1.1.1. Влияние примесей на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния

Традиционно легирование рассматривается как эффективный способ модификации электронных и оптических свойств объемных полупроводников, в частности, кремния. Введение примесей в кремниевые нанокристаллы, как показывают эксперименты, также приводит к изменению его свойств, в частности, при соблюдении определенных условий приготовления образца – температурный режим, продолжительность отжига, последовательность действий при формировании нанокристаллов и т.д. – легирование может способствовать усилению эффективности фотолюминесценции [17, 41-46].

Чаще, в экспериментах с нанокристаллами в качестве легирующей примеси используются атомы III (B, Al, Ga) или V (P, N, As, Sb) группы, которые являются примесями замещения p и n типа соответственно. В работах [42, 44, 45] показано, что при легировании нанокристаллов фосфором происходит усиление интенсивности фотолюминесценции в 3-6 раз по сравнению с нелегированными кристаллитами. Стоит отметить, что в приготовленных методом ионной имплантации кристаллитах это достигалось только при температуре отжига 1000° С, в то время как отжиг при 1100° С приводил к обратному эффекту [42], что говорит о сильной зависимости оптических свойств нанокластеров от режима их формирования. В то же время при легировании кристаллитов бором или азотом наблюдалось существенное ослабление пика люминесценции [22, 41, 42, 47, 48],

что связывалось с высокой эффективностью процесса безызлучательной Оже-рекомбинации [49, 50].

Кроме изучения влияния примесей определенного типа на излучательную способность кремниевых нанокристаллов, ряд работ направлен и на исследование кристаллитов, легированных одновременно атомами различных типов. К примеру, довольно большое внимание привлекают нанокристаллы с примесями фосфора и бора, поскольку, как показывают результаты работ [22,23,47], подобные структуры приводят к существенному (вплоть до 5-6 раз [22]) усилению интенсивности фотолюминесценции по сравнению с нелегированными кристаллитами. Кроме того, изучалось влияние на спектр фотолюминесценции изменения концентраций легирующих атомов [22]: показано, что увеличение концентрации фосфора при неизменной концентрации бора приводит к заметному сдвигу пика люминесценции в область меньших энергий, сопровождающемуся его ростом.

Также для исследования интерес представляет и существенно другой тип примеси – примесь внедрения, такая как Li. В работе [51] было проведено экспериментальное исследование оптических свойств нанокристаллического кремния, легированного литием. Показано, что в этом случае спектр фотолюминесценции сдвигается в область более коротких длин волн по сравнению с соответствующим спектром нелегированных кристаллитов. Отмечается, что на данный момент происхождение подобного сдвига пика люминесценции не ясно, однако предполагается, что это может быть связано с расширением кристаллической решетки нанокластера при встраивании в тетраэдрическую пустоту атома лития. Такое предположение основано на том, что, как известно, наличие напряжений в объемном кремнии сильно сказывается на ширине запрещенной зоны [52], в связи с чем ожидается подобный эффект и в кремниевых нанокристаллах. Кроме того, не исключается влияние аморфизации кристаллитов больших размеров за счет внедрения в них большого числа атомов лития. Авторы также отмечают, что в отличие от легирования донорами V или акцепторами III группы, в нанокристаллах с примесью лития не наблюдается

существенного влияния Оже-эффекта на спектр фотолюминесценции.

### **1.1.2. Влияние типа поверхности на оптические свойства кремниевых кристаллитов**

Еще одним методом воздействия на электронные и оптические свойства нанокристаллического кремния является модификация химического состава его поверхности, что может быть достигнуто при использовании различных методов выращивания кристаллитов, к примеру, из коллоидных растворов или внедрением в диэлектрические матрицы.

Как показывают результаты экспериментов [13,14,53-58], характеристики фотолюминесценции (диапазон длин волн, интенсивность, стабильность) кремниевых нанокристаллов зависят не только от структуры (аморфной или кристаллической), среднего размера, распределения по размерам и плотности ансамбля кристаллитов, но также и от типа пассивации их поверхности. К примеру, если нанокристаллический кремний внедрен в тонкую пленку диоксида кремния, ожидается, что оборванные связи на его поверхности будут большей частью насыщены атомами кислорода. Согласно данным эксперимента [13,53], фотолюминесценция в этом случае обычно сосредоточена в ближнем инфракрасном и красном диапазоне видимого спектра. Однако наличие кислорода на поверхности приводит к образованию глубоких уровней в запрещенной зоне, сопровождаемой сильной локализацией электронного состояния на атоме кислорода, что дает снижение эффективности фотолюминесценции.

Введение кремниевых кристаллитов в пленки гидрогенизированного нитрида кремния приводит к возможности получения интенсивной эмиссии фотонов практически во всем диапазоне длин волн видимого спектра с энергиями от 1.4 до 3 эВ в зависимости от условий выращивания нанокристаллов [13, 54-56]. Однако поскольку подобная матрица имеет довольно сложный химический состав, до сих пор открытым остается вопрос, какая именно конфигурация поверхности приводит к получению такого эффекта [13,54,55]. Кроме того, использование гидрогенизированных кристаллитов, внедренных в матрицы

нитрида кремния, для создания кремниевых оптоэлектронных приложений может столкнуться с проблемой деградации характеристик фотолюминесценции или существенного изменения состава матрицы, что связано с десорбцией водорода [55].

С другой стороны, пассивация кремниевых кристаллитов другими элементами, такими как хлор и фтор дает тот же самый эффект, что и пассивация водородом (исключает наличие оборванных связей) с тем преимуществом, что связи Si-F, Si-Cl более сильные, чем Si-H. В [59] было проведено исследование интенсивности фотолюминесценции кремниевых кристаллитов, выращенных в тонких пленках нитрида кремния методом осаждения из газовой фазы  $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$  и последующего отжига. Полученные таким образом кристаллиты имели характерные размеры в диапазоне от 0.7 до 4 нм, причем максимум распределения по размерам был сдвинут в область малых диаметров. В работах [56,59-61] показано, что подобные структуры порождают эффективную фотолюминесценцию в диапазоне от инфракрасной до фиолетовой областей спектра. Усиление эмиссии фотонов в этом случае авторы связывают с пассивацией поверхности нанокристаллов атомами хлора и азота [59, 60].

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, направленных на улучшение оптических свойств нанокристаллического кремния путем выращивания его в различных диэлектрических матрицах, стоит отметить, что подобный путь формирования кристаллитов зачастую сопряжен с технологическими трудностями, связанными с различиями в структурном типе и постоянных решетки матрицы и объемного кремния. В связи с этим внимание исследователей в настоящее время направлено и на альтернативные методы получения кремниевых нанокристаллов – *формирование* путем травления объемного кремния [62,63], прямым химическим синтезом [64-66], методом лазерного пиролиза [67] или агрегации атомов в вакууме [68]. Во всех этих случаях поверхность кристаллитов оказывается покрытой органическими молекулами либо потому, что они непосредственно включены в реакцию синтеза [64, 65, 69, 70], либо добавляются после него для стабилизации поверхности [62,

67, 71]. Кроме того, существует возможность выращивания нанокристаллов из коллоидных растворов [15, 25, 72] с поверхностью, покрытой атомами водорода, хлора или алкильными группами. К примеру, в работе [15] представлена возможность получения из кремниевых нанокристаллов, пассивированных кислородом, коллоидной дисперсии кристаллитов с существенно измененным поверхностным слоем, образованным из органических остатков (включая метильные группы), ковалентно связанных с приповерхностными атомами кремния. Показано, что такое изменение покрытия приводит к существенному улучшению свойств фотолюминесценции кремниевых кристаллитов – соответствующие времена излучательной рекомбинации достигают значений порядка  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , что сравнимо со скоростями, характерными для нанокристаллов на основе прямозонных полупроводников.

В работе [27] были синтезированы хлорированные кремниевые кристаллиты в жидкой фазе при комнатной температуре. Затем было проведено изучение влияния замещения поверхностных атомов хлора силанами [73,74] или алкильными группами [64,75]. Было показано, что стабильность кремниевых кристаллитов заметно увеличивается по сравнению со случаем, когда оборванные связи на поверхности нанокластеров насыщаются водородом [65,73,75]. Однако усиления фотолюминесценции при подобной модификации поверхности не наблюдалось [65, 73].

## **1.2. Теоретический обзор**

Данный раздел посвящен обсуждению имеющихся на сегодняшний день результатов теоретических исследований, касающихся расчетов электронной структуры, а также скоростей излучательных и безызлучательных процессов в нанокристаллическом кремнии. Вначале будут подробно рассмотрены существующие методы, которые активно применяются для определения электронных свойств кремниевых кристаллитов, и будет проведено сравнение результатов теоретических расчетов, полученных с помощью этих подходов, между собой и с экспериментальными данными. Затем речь пойдет об

имеющихся результатах для кристаллитов с более сложным химическим составом, включая кристаллиты с примесными центрами или пассивированные атомами различных химических элементов и соединений, а также о влиянии подобной модификации кристаллитов на их оптические свойства.

### **1.2.1. Методы расчета электронной структуры нанокристаллического кремния**

Основой для теоретического построения полной картины фотолюминесценции, характерной для конкретной исследуемой структуры, служит знание энергетического спектра и волновых функций носителей. Именно в связи с этим внимание большого числа теоретических работ, посвященных нанокристаллическому кремнию, направлено на определение в нем в первую очередь ширины оптической щели, а также электронных и дырочных состояний. В настоящее время существует несколько различных методов для решения этой задачи, которые далее будут рассмотрены более подробно, а также будет обсуждаться возможность их применения к каждому типу исследуемых кристаллитов.

Одним из широко используемых подходов для описания спектра полупроводниковых структур, в частности, нанокристаллического кремния, является метод огибающей волновой функции на основе **kp**-метода или приближения эффективной массы, который впервые был описан в работе Кона-Латтинжера [76]. Расчет электронных и дырочных состояний кристаллитов в рамках данного подхода основан на использовании гамильтониана, соответствующего объемному кремнию. В нем гамильтониан электрона в кристаллической решетке заменен на некоторый дифференциальный оператор, параметры которого (к примеру, величина эффективной массы) определяются из экспериментальных данных. Потенциал конфайнмента учитывается наложением соответствующих граничных условий (конечный или бесконечный потенциальный барьер). Волновая функция ищется в виде произведения осциллирующей блоховской функции, наличие которой обусловлено

периодичностью потенциала кристаллической решетки, и медленной огибающей, учитывающей конечный размер кристаллита. Поскольку изначально **к**-гамильтониан строится для объемного материала, размеры кристаллитов, к расчету свойств которых может быть применен данный метод, должны быть много больше межатомного расстояния. В случае выполнения этого условия (для кремниевых кристаллитов это соответствует размерам, превышающим примерно 3 нм), расчет электронных и дырочных состояний ведется в базисе блоховских функций, отвечающих максимуму валентной зоны (зона  $\Gamma_{25'}$ ) и минимумам зоны проводимости (лежащим на направлении  $\Delta$  вблизи точки X). В ряде работ [77-83] был применен данный подход для исследования электронной структуры и ширины запрещенной зоны «чистого» (нелегированного) нанокристаллического кремния. Было показано, что ширина запрещенной зоны монотонно уменьшается при увеличении диаметра нанокластера. Также в рамках данной модели обсуждались кристаллиты, помещенные в различные диэлектрические матрицы [12]. Наличие окружения учитывалось в гамильтониане с помощью фиксирования высоты потенциального барьера на границе кристаллита, а также изменения диэлектрической проницаемости. Тем не менее, стоит отметить, что в реальных структурах между кристаллитом и диэлектриком формируется некий промежуточный слой, который может привести к необходимости учета плавного изменения эффективной массы и диэлектрической проницаемости, что до настоящего времени вызывает определенные трудности.

Еще один подход для расчета электронной структуры, который используется, в том числе для описания нанокристаллического кремния – приближение сильной связи, обоснованное в работе [84]. Так же, как и приближение огибающей функции, этот метод является одночастичным. В его основе лежит предположение о том, что электронные волновые функции сильно локализованы вблизи ионного остова, а перекрытие с волновыми функциями соседних атомов слабое. Однако в связи с тем, что это предположение далеко не всегда выполняется для электронов валентной зоны и зоны проводимости материалов с ковалентным типом химической связи (например, для кремния), при

построении гамильтониана приходится учитывать интегралы перекрытия волновых функций не только с функциями ближайших соседей, но также принимать во внимание и атомы, находящиеся на более далеких координационных сферах, или расширять базис атомных орбиталей. Недостаток метода состоит в том, что он основан на разложении волновой функции по базису атомных функций, явный вид которых, как и вид потенциала, априори является неизвестным. В связи с этим значения величин соответствующих матричных элементов подбираются на основе экспериментальных данных или результатов первопринципных расчетов из соображений корректного описания зонной структуры исследуемого материала. Кроме того, открытым остается вопрос о количестве и типе базисных функций ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ...), необходимых для соответствующих расчетов. И все же этот подход активно используется для описания электронных и оптических свойств кремниевых кристаллитов. В частности, в работе [85] приведено обоснование применения модификации данного метода ( $sp^3d^5s^*$ ) для расчета электронной структуры кристаллов кубической сингонии, что впоследствии было использовано в работе [86], где проведен расчет спектра нанокристаллического кремния, пассивированного водородом. Иногда расчеты выполняются с меньшим количеством базисных орбиталей, но с учетом большего количества соседей [87].

К методам, частично использующим экспериментальные данные, может быть также отнесен метод полуэмпирического псевдопотенциала. Как известно, при возбуждении светом полупроводниковых кристаллитов в процессах релаксации участвуют только валентные электроны, а электроны внутренних оболочек остаются сильно связанными с ядром. Потенциал, создаваемый электронами внутренних оболочек, экранирует ядерный потенциал кулоновского типа, делая его поведение вблизи ядра плавным – это и есть псевдопотенциал, в поле которого движутся валентные электроны. Таким образом, волновая функция затравочного электрона вблизи ядра не испытывает сильных осцилляций, а значит, при самосогласованном решении уравнения Шредингера не возникает вычислительных трудностей, связанных с необходимостью учета особенности,

вносимой чистым ядерным потенциалом. Однако при этом все еще остается проблема использования эмпирических данных при построении подобного псевдопотенциала для реальных материалов. Тем не менее, метод широко используется при решении задач для объемных полупроводниковых структур. Значения ширины оптической щели нанокристаллического кремния при расчете данным методом оказываются несколько выше экспериментальных данных, однако хорошее согласие достигается путем учета электронно-дырочного взаимодействия [88].

Одним из наиболее мощных теоретических подходов к исследованию зонного строения не только нанокристаллов, но и объемных систем, является метод теории функционала плотности (density functional theory – DFT). В основе этого подхода лежит самосогласованный расчет электронной плотности исследуемой системы с помощью уравнений, сформулированных в работах Хоэнберга, Кона и Шэма [89, 90]. Большим преимуществом при применении данного подхода является то, что при построении гамильтониана не требуется прибегать к использованию экспериментальных данных или результатов, полученных в рамках других полуэмпирических методов. Деформация кристаллитов (отличие их строения от идеальной решетки объемного кремния), а также учет граничных условий происходят естественным образом, поскольку в уравнении Кона-Шема закладывается истинный ядерный потенциал (полнопотенциальный подход – full-potential – FP), а учет электрон-электронного взаимодействия происходит самосогласованно. Однако такой подход может быть использован только при расчете сравнительно небольших нанокластеров (до 2 нм), что обусловлено большими вычислительными мощностями, требующимися для решения поставленной задачи. В связи с этим для уменьшения количества требуемых ресурсов часто истинный потенциал ядер заменяется на *ab-initio* псевдопотенциал, который в свою очередь получается путем решения уравнений Кона-Шема для конкретного атома, то есть так же не использует эмпирические данные.

Однако, поскольку теория Кона-Шема была сформулирована для основного

состояния исследуемой структуры, для определения ширины оптической щели, а также возбужденных состояний и скоростей переходов, требуется привлечение дополнительных методов, расширяющих DFT-подход. Несмотря на некоторые трудности, возникающие при применении данного метода, в настоящее время теория DFT довольно широко используется для изучения электронных и оптических свойств различных материалов, поскольку ее применение дает возможность исследовать структуры довольно сложного строения и состава, описание которых в рамках других подходов оказывается затруднительным. В частности, авторы довольно большого числа работ (к примеру, [88,91-93]) прибегают к использованию данного метода для описания электронной структуры нанокристаллического кремния, при этом результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [94-96] (Рисунок 1.1.).

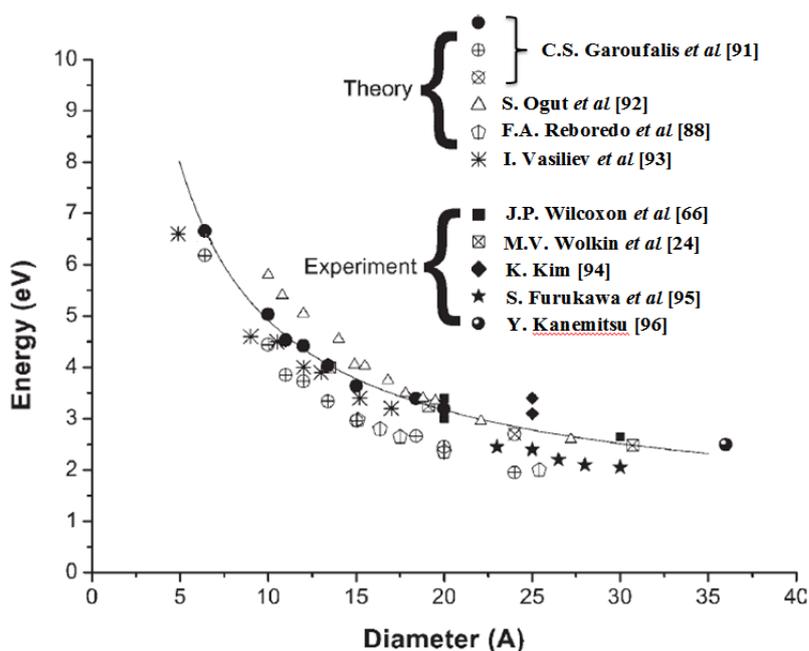


Рисунок 1.1. Сравнение экспериментальных данных и результатов расчета методом DFT ширины запрещенной зоны в нанокристаллическом кремнии в зависимости от его размера.

### 1.2.2. Электронная структура и оптические свойства нанокристаллов кремния с донорами

Как было отмечено выше, одним из наиболее широко применяемых методов модификации электронных и оптических свойств в нанокристаллическом

кремнии является легирование его атомами различных химических элементов. К настоящему времени существует довольно большое количество теоретических работ, в которых разными методами были проведены расчеты электронной структуры легированных нанокристаллов, энергии их формирования, скоростей излучательных переходов и спектров поглощения (см., например, работы [97-102]).

Наиболее часто исследуются свойства кремниевых нанокристаллов с мелкими примесями, такими, как фосфор и бор. На данный момент уже накоплено достаточно много результатов по спектрам фотолюминесценции подобных кристаллитов. Ранее теоретически были рассчитаны энергии формирования для нанокластеров с фосфором в рамках теории функционала плотности [100] и показано, что при перемещении фосфора от центра кристаллита к его поверхности значение полной энергии несколько возрастало. Это свидетельствует о том, что для атома фосфора в нанокристалле более предпочтительной является центральная позиция. Для бора же энергетически более выгодным оказывается положение вблизи поверхности кристаллита. Расчет электронной структуры кристаллитов, легированных фосфором или бором, был проведен в работах [43, 103-105], где было показано, что наличие фосфора приводит к расщеплению основного состояния в зоне проводимости на синглет, дублет и триплет, что обусловлено долино-орбитальным взаимодействием, порождаемым короткодействующим потенциалом примеси [106-109]. Кроме того, был проведен расчет скоростей излучательной рекомбинации, показавший, что легирование фосфором приводит к росту скоростей прямых излучательных переходов по сравнению со случаем нелегированного кристаллита. Наличие бора в кристаллите в положении, близком к поверхности, также приводит к усилению эмиссии фотонов из нанокристалла, однако, не столь сильному.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию кристаллитов с примесями замещения, изучению влияния примесей внедрения, таких, как литий, на электронные и оптические свойства кристаллитов уделяется гораздо меньше внимания. Стоит отметить, что наличие лития в объемном

кремнии приводит к формированию инверсионной структуры уровней в зоне проводимости. В связи с этим интерес представляет то, какую именно структуру уровней породит его присутствие в нанокристалле, а также его влияние на скорости излучательных переходов. На настоящий момент для кристаллитов с литием был проведен расчет энергий формирования и показано, что энергетически выгодным является положение атома лития в тетраэдрической пустоте в центре кристаллита [100]. Расчеты скоростей излучательных переходов, а также электронной структуры нанокристаллов с литием ранее не проводилось.

### **1.2.3. Электронная структура и оптические свойства кремниевых нанокристаллов с галогеновым покрытием**

#### *Электронная структура*

Еще одним методом модификации электронных состояний в нанокристаллическом кремнии является изменение типа пассивации его поверхности, соответствующий выбор которой, как показывают результаты экспериментов, может способствовать как усилению, так и гашению фотолюминесценции. В связи с этим интерес представляет исследование электронной структуры подобных кристаллитов, которая играет определяющую роль в расчетах скоростей оптических процессов.

Как известно, с уменьшением размера нанокристалла возрастает роль поверхности – в частности, большую роль играет химический состав поверхностных атомов. Во избежание нежелательных эффектов, связанных с образованием различного рода неупорядоченных поверхностных дефектов, формирующих глубокие уровни и являющихся, как правило, центрами интенсивной безызлучательной рекомбинации, как, например, в случае наличия кислорода на поверхности [110-112], оборванные связи на границе нанокристалла кремния предпочтительно пассивировать атомами другого химического элемента с подходящей валентностью – например, водорода [113, 114], галогенов [115-117] или определенными группами атомов [26, 118, 119].

В настоящее время наибольшее число теоретических работ, связанных с исследованием электронных и оптических свойств кремниевых нанокристаллов, направлено на изучение кристаллитов, покрытых атомами водорода [86, 92, 113, 114, 120-123]. Это обусловлено, в первую очередь, относительной простотой описания такого типа нанокластеров в рамках всех перечисленных выше методов, а также тем, что наличие водорода на поверхности, как правило, не оказывает заметного влияния на исследуемые свойства нанокристаллов – в этом случае они определяются, главным образом, эффектом квантового конфайнмента [124]. В частности, наравне с другими подходами возможно применение **кp**-метода для расчета спектра подобных кристаллитов [12]: кремниевая квантовая точка рассматривается как сферическая потенциальная яма с зонной структурой, характерной для объемного кремния, и конечным барьером, высота которого характеризуется типом матрицы, в которую помещен нанокристалл. Наличие на поверхности атомов водорода, насыщающих оборванные связи, сказывается только на отсутствии поверхностных состояний в запрещенной зоне, но не учитывается в модели явно. Вне зависимости от метода исследования, расчеты ширины запрещенной зоны показывают монотонное ее уменьшение с увеличением размера нанокристалла [12].

Изучение влияния других возможных покрытий кремниевых кристаллитов на их свойства в рамках **кp**-метода оказывается затруднительным, поскольку требует учета в модели не только типа поверхности, но и вызванного ее присутствием отклонения от кристаллической решетки объемного кремния. Как правило, в этом случае исследование электронных состояний и скоростей оптических процессов ведется на основе кластерных методов, базирующихся на применении первопринципного подхода. В частности, ранее на основе теории функционала плотности (DFT) была рассчитана электронная структура кремниевых кристаллитов, полностью пассивированных кислородом [112, 24, 111, 125-130] азотом [131], хлором [115-117, 129, 131, 132], фтором [115, 129, 132], алкильными группами [132-136] и другими органическими агентами [137]. В указанных работах выявлено, что наличие у нанокристалла того или иного из

перечисленных выше типов поверхности приводит к соответствующему уменьшению НОМО-LUMO щели по сравнению со случаем водородной пассивации. Это означает, что в спектрах фотолюминесценции подобных кристаллитов следует ожидать сдвиг края поглощения в длинноволновую область.

Кроме изучения кремниевых кристаллитов, полностью покрытых одним типом атомов, выполнялись также исследования и нанокластеров, у которых один [110, 117, 138-141] или несколько [115, 116, 132, 142, 143] поверхностных атомов замещены атомами другого сорта. К примеру, в работах [115, 116] были рассмотрены кристаллиты типа  $Si_nH_{m-x}Y_x$  ( $Y = F$  [115],  $Cl$  [116]), в которых последовательно менялось процентное содержание хлора или фтора на поверхности. Расчет электронной структуры показал, что при увеличении концентрации атомов галогенов на поверхности от 0 до 100% происходит монотонное уменьшение ширины НОМО-LUMO щели. Кроме того обсуждалась также модификация электронных свойств кристаллитов при одновременном изменении их размера и процентного содержания двух типов пассивирующих агентов (атомов галогена и водорода) на поверхности. К примеру, в [115] показано, что для нанокристаллов  $< 1.4$  нм в диаметре со фторо-водородной поверхностью химический состав покрытия оказывал гораздо меньшее влияние на электронные свойства, чем эффект квантового конфайнмента даже в случае большой (вплоть до 100%) концентрации атомов фтора на поверхности. Для кристаллитов больших диаметров (1.4-1.7 нм) наблюдался обратный эффект. Это, в свою очередь, означает, что правило «голубого сдвига» в спектрах поглощения и испускания (смещение их края в голубую часть видимой области спектра) может не соблюдаться при уменьшении размера подобных нанокристаллов.

В перечисленных выше работах также обсуждается влияние типа пассиватора на геометрию самой квантовой точки: поскольку, как правило, изначально нанокластеры моделируются на основе кристаллической решетки объемного кремния, в случае водородного покрытия они обладают симметрией  $T_d$ , или близкой к ней, после оптимизации. Это связано с тем, что водород,

являясь легким атомом, практически не оказывает влияния на взаимное расположение атомов внутри кристаллита. В то же время, при наличии поверхности, отличной от водородной, возможно нарушение симметрии кремниевого остова. К примеру, в работе [129] показано, что для пассиватора, образующего одну связь с приповерхностным атомом кремния, справедливым остается нахождение последнего в состоянии, близкому к  $sp^3$ -гибридизации, а наличие двойных связей приводит к существенной перестройке кремниевых атомов вблизи поверхности, и, как следствие, перераспределению электронной плотности и сильному изменению ширины НОМО-LUMO щели [112]. Еще одним интересным эффектом, связанным с пассивацией поверхности галогенами, является немонотонная зависимость НОМО-LUMO щели для малых кристаллитов от их размера [141]. Это объясняется не только существенным изменением в распределении электронной плотности внутри кристаллита, вызванным наличием на поверхности электроотрицательных атомов, но и геометрией покрытия, которая в этом случае испытывает довольно сильные пространственные изменения при увеличении размера.

В основном, работы, базирующиеся на использовании теории функционала плотности, в силу большого числа вычислений сосредоточены на расчете спектров кристаллитов размерами 1-2 нм, некоторые вплоть до 3.5 нм [137, 140]. Для описания нанокристаллов бóльших размеров, как правило, используются другие подходы. К примеру, в последнее время появились работы, основанные на применении полуэмпирического  $spds^*$  метода сильной связи [26, 85], в которых описан механизм корреляции электронной структуры кристаллитов и характеристик поверхностных атомов. В частности, в [26] указано, что выпрямление зонной структуры может быть обеспечено посредством пассивации поверхности нанокластеров химическими элементами, обладающими наиболее высокой электроотрицательностью, например, галогенами (F, Cl, Br, I) или метильными группами. Однако в [25, 26] параметры гамильтониана сильной связи для анализа электронной структуры нанокристаллов кремния с углерод-содержащей оболочкой были взяты из работы [144], где метод сильной связи  $sps^*$

(менее точный, чем  $spds^*$ ) был применен для анализа объемных политипов карбида кремния. Последнее приближение формально лишь качественно позволяет описывать связи на поверхности нанокристалла кремния.

### ***Скорости излучательной межзонной рекомбинации в нанокристаллах кремния с различным типом пассивации поверхности***

Несмотря на то, что в настоящее время существует довольно широкий спектр работ, посвященных исследованию электронной структуры нанокристаллического кремния с различным типом пассивации поверхности, далеко не во всех из них обсуждаются его оптические свойства. Это обусловлено как сложностью описания подобных кристаллитов в рамках полуэмпирических подходов, так и большим количеством ресурсов, требуемым при использовании первопринципных методов. В связи с этим, как правило, расчеты ведутся либо для нанокластеров фиксированного диаметра, у которых варьируется тип поверхности, либо обсуждаются кристаллиты с определенным покрытием, но различными размерами.

Исследование скоростей излучательной межзонной бесфононной электронно-дырочной рекомбинации проводились для нанокристаллов кремния, покрытых фтором [112, 115], хлором [116], алкильными группами [25, 132, 145] и другими агентами [26]. Как показывают результаты работ, покрытие кремниевых кристаллитов атомами различных химических элементов приводит к существенному изменению скоростей излучательных переходов. Этот факт связывают с возможным выпрямлением зонной структуры в обратном пространстве, вызванным модификацией поверхности нанокристалла [145]. В частности, в [116] показано, что в нанокристаллическом кремнии, одновременно покрытым хлором и водородом, неполная пассивация поверхности хлором приводит к усилению скоростей излучательной рекомбинации на 1-2 порядка по сравнению с кристаллитами, покрытыми водородом, причем это усиление не является монотонной функцией концентрации хлора. В то же время увеличение концентрации хлора на поверхности кристаллита до 75% приводит к малым

скоростям рекомбинации, что согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [124]. Качественно похожий результат для скоростей излучательных переходов был получен в работе [112] при исследовании фторированных кристаллитов: наибольшие значения – вплоть до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$  – были достигнуты при одновременно не равных нулю концентрациях водорода и фтора на поверхности.

Изучение влияния различного типа поверхности на скорости излучательной рекомбинации в кремниевых кристаллитах также проведено в работах [145, 132], где внимание было уделено алкильным группам. В [145] наличие лигандов на поверхности нанокристалла размером 1.4 нм приводило к уменьшению ширины НОМО-LUMO щели и, как следствие, к сдвигу края поглощения в красную область видимого спектра, что также было отмечено в экспериментальных работах [146, 147]. Однако подобный эффект сохранялся не для всех типов функциональных групп: в том случае, если алкильная цепочка достаточно длинная (к примеру,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ), замещение ей атома водорода на поверхности приводило к практически одинаковому сдвигу уровней НОМО и LUMO по энергии вне зависимости от ее концентрации, и, соответственно, слабо сказывалось на величине щели. Скорости излучательной рекомбинации в подобных кристаллитах, как показывают результаты расчета, принимают значения порядка  $10^7$ - $10^{10} \text{ с}^{-1}$ , что оказывается на 1-4 порядка выше, чем в нанокристаллах, покрытых водородом. Характерно, что этот результат в большинстве случаев слабо зависит как от длины алкильной цепочки, так и от концентрации лигандов на поверхности кристаллита. В [132] проведено исследование влияния замещения в нанокристаллическом кремнии размером 2.5 нм приповерхностного слоя, возникающего при формировании кристаллита в матрице диоксида кремния, на метильные группы. Отмечено смещение края поглощения в область более коротких длин волн, а также увеличение скоростей излучательной рекомбинации на 4 порядка – фактически, до значений, характерных для прямозонных полупроводников.

### 1.3. Безызлучательные процессы

Помимо излучательной рекомбинации существенную роль в кинетике люминесценции играют различные безызлучательные процессы, высокие скорости которых способствуют подавлению излучательной способности кристаллитов. Как уже было сказано во введении, в силу предполагаемой полной пассивации поверхности нанокристаллов кремния, мы не рассматриваем здесь захват носителей на оборванные связи, а также не будем принимать во внимание ферстеровский перенос экситонов, ввиду его медленности [29,30,148]. Туннелирование электронов между нанокристаллами и Оже-рекомбинация обладают высокими скоростями. Обсудим эти процессы чуть более подробно.

Туннельная миграция – достаточно быстрый процесс, особенно в ситуации, когда туннелирование носит резонансный характер (т.е. размеры нанокристаллов почти совпадают), и нанокристаллы расположены близко друг к другу. Расчет скоростей резонансной туннельной миграции был проведен в работе [149] на основе приближения огибающей функции в рамках первого порядка теории возмущений, где был изучен перенос носителей между двумя, сравнительно большими, близко расположенными кристаллитами, с размерами от двух до десяти нанометров.

Скорость резонансного туннельного перехода (или его вероятность в единицу времени) из основного состояния с волновой функцией  $\psi_1$  в первом нанокристалле в основное состояние второго нанокристалла с волновой функцией  $\psi_2$  можно записать, воспользовавшись формально золотым правилом Ферми:

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_1 | U(\mathbf{r} - \mathbf{b}) | \psi_2 \rangle|^2 \rho(\varepsilon_1 - \varepsilon_2),$$

несмотря на то, что возмущение, под действием которого совершается переход, является стационарным. В частности, в качестве возмущения здесь принимается потенциальная энергия электрона во втором нанокристалле, центр которого смещен на вектор  $\mathbf{b}$  относительно начала координат, помещенного в центр первого нанокристалла. Существование потенциальной энергии  $U(\mathbf{r} - \mathbf{b})$  и

обеспечивает, по сути, возможность туннельного перехода, поскольку потенциальный барьер между нанокристаллами теперь оказывается барьером конечной ширины. Плотность состояний  $\rho(x)$  представляет собой уширенную  $\delta$ -функцию (аппроксимируем ее лоренцианом)

$$\rho(x) = \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + x^2},$$

за счет которой, собственно, и осуществляется туннельный переход без участия фононов (или фотонов) в отсутствие строгого резонанса, когда энергия  $\varepsilon_1$  близка к энергии  $\varepsilon_2$ , но, все-таки, не совпадает с ней. Фактически, характерная ширина функции плотности состояний  $\rho(x)$  задает допустимую меру несохранения энергии при переходе.

Вычисления приводят к следующему выражению для скорости туннельного перехода:

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi\hbar^3 \exp(-2\kappa L)}{m^2 R^2 b^2} \left(\frac{\varepsilon}{U}\right)^2 \rho(\varepsilon_1 - \varepsilon_2),$$

где значения энергии  $\varepsilon$  и коэффициента затухания  $\kappa$  волновой функции в барьерах можно принять равным их средним значениям для двух рассматриваемых нанокристаллов. Видно, что скорость туннелирования экспоненциально быстро спадает с ростом ширины  $L$  потенциального барьера высоты  $U$  и имеет резкий максимум при совпадении энергий в первом и втором нанокристаллах, т.е. в условиях точного резонанса. При  $\gamma=10$ мэВ и строгом равенстве энергий, оценка скорости резонансного туннелирования дает максимально возможные (при  $L = 0$ ) значения порядка  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , как показано на Рисунке 1.2.

Очевидно, туннельная миграция носителей является наиболее эффективным безызлучательным процессом, способным оказывать сильное влияние на спектры люминесценции в плотных ансамблях кремниевых кристаллитов. Однако столь высокие скорости туннелирования достигаются только для нанокристаллов с близкими «резонансными» размерами, в то время как при увеличении различия в

их диаметрах функция  $\rho(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$  резко падает, что ведет к столь же резкому спаду вероятности туннельного перехода. Из рисунка видно также, что скорость туннелирования имеет тенденцию к быстрому увеличению при уменьшении размеров кристаллитов. В данной работе мы будем рассматривать нанокристаллы, чьи размеры не превышают 2 нм, для которых, по-видимому, скорость туннельного перехода будет еще больше той, что показана на рисунке 1.2.

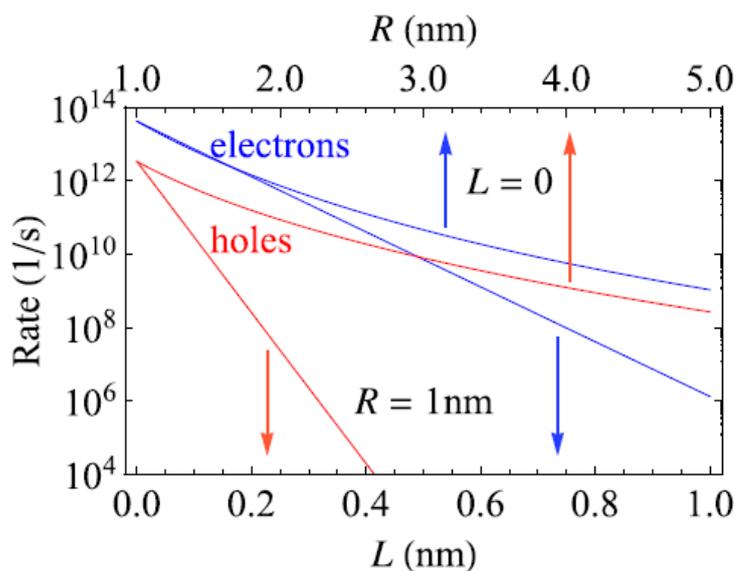


Рисунок 1.2. Скорости туннелирования электрона или дырки в случае в зависимости от расстояния между кристаллитами  $L$ , когда их радиус равен 1 нм (нижняя горизонтальная ось), и от среднего радиуса  $R$  нанокристаллов при нулевом расстоянии между ними (верхняя горизонтальная ось) [149].

В реальности, однако, очень трудно удовлетворить условию резонанса при переходе. Кроме того, поскольку скорость туннелирования сильно зависит от расстояния между нанокластерами, с увеличением которого вероятность туннелирования экспоненциально стремится к нулю [36,37,149], можно ожидать, что в реальных массивах нанокристаллов, где между нанокристаллами всегда есть ненулевое расстояние, туннелирование будет не столь эффективным. Для того, чтобы исключить влияние туннельных эффектов на рекомбинационные процессы в рассматриваемых здесь нанокристаллах, мы будем предполагать нанокристаллы полностью изолированными друг от друга, т.е., фактически, будем рассматривать одиночные нанокристаллы.

Оже-рекомбинация не зависит от наличия «соседей» и может происходить и в одиночных нанокристаллах. Этот процесс, в отличие от других перечисленных нами безызлучательных процессов, не может быть исключен из релаксационной динамики системы, по крайней мере, в случае, когда в нанокристаллах есть доноры. Доноры «поставляют» в нанокристалл избыточный электрон, вследствие чего возбуждение хотя бы одной электронно-дырочной пары делает возможным (даже в случае слабой накачки)  $eeh$  процесс. Если же уровень накачки достаточно высок, то присутствие доноров в нанокристалле для протекания Оже-процесса уже не является необходимым [150].

Расчеты скоростей Оже-процесса в нанокристаллическом кремнии проводились ранее с использованием различных методов. Так, в работе [151] использовался метод линейной комбинации атомных орбиталей, в [39] применялся метод эмпирического псевдопотенциала, в [152] расчеты велись из первых принципов в приближении локальной электронной плотности (LDA), а в работах [40, 153] – в рамках приближения огибающей. Все эти вычисления показали высокие скорости Оже-процесса в кремниевых кристаллитах, принимающие значения в диапазоне  $10^7$ - $10^{11}$  с<sup>-1</sup>, которые на порядки превосходят соответствующие скорости межзонной излучательной рекомбинации.

В работе [153] исследовалась Оже-рекомбинация в нанокристаллах кремния с размерами в несколько нанометров с применением, как только что было отмечено, приближения огибающей. Нанокристаллы рассматривались как сферы с радиусом  $R$ , который предполагался существенно бóльшим постоянной решетки  $a$ . Вообще говоря, использование в этой задаче приближения огибающей вызывает определенные вопросы, и против этого подхода можно сразу привести несколько весомых аргументов. Во-первых, при рассмотрении нанокристаллов с радиусами порядка 1 нм, что делалось в [153], условие  $R \gg a$  выполняется, все-таки, достаточно плохо, что ставит под сомнение применимость метода. При бóльших радиусах ( $\sim 3$  нм), в спектре нанокристалла будет уже очень много уровней энергии, получить которые приближение огибающей может лишь при учете очень большого числа базисных функций, что трудновыполнимо. Во-

вторых, приближение огибающей реально может быть применимо, практически, лишь в том случае, когда оператор кинетической энергии будет представляться дифференциальным оператором порядка не выше второго, что соответствует малым волновым векторам и энергиям вблизи экстремума зоны. Вместе с тем, для Оже-процесса важны энергии выше дна зоны проводимости (для  $eeh$ -процесса) на энергию порядка ширины запрещенной зоны нанокристалла, что составляет 1.5-3 эВ в зависимости от размера нанокристалла. Для корректного описания электронных состояний с такими энергиями, дифференциального оператора второго порядка будет уже, скорее всего, недостаточно.

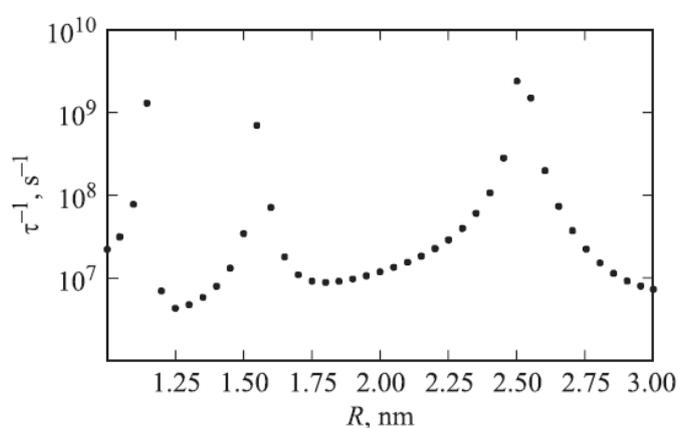


Рисунок 1.3. Скорость Оже-рекомбинации для  $eeh$ -процесса как функция радиуса нанокристалла [153]

Тем не менее, несмотря на все эти возражения, приближение огибающей, пусть не на количественном уровне, а лишь на качественном, позволяет *проследить зависимость* скорости Оже-рекомбинации от размера нанокристалла, которую, по сути, очень трудно получить другими методами атомистического характера в силу неизбежной дискретности размера нанокристалла. В работе [153] было показано, что зависимость скорости Оже-рекомбинации от размера кристаллита носит резонансный характер (Рисунок 1.3.), что обусловлено дискретностью спектра носителей в нанокристалле.

Действительно, в силу дискретности спектра, Оже-процесс будет возможен только в том случае, когда энергия межзонного перехода, передаваемая одним электроном другому, совпадет с энергией какого-либо внутрizonного перехода в

зоне проводимости (для  $eeh$ -процесса). Если же совпадения не будет, вероятность такого процесса должна быть существенно ослаблена. Изменение радиуса нанокристалла приводит к изменению энергий носителей в обеих зонах и, как следствие, к изменению самой ширины запрещенной зоны нанокристалла, а также и энергий внутризонных переходов. В результате, при изменении радиуса, разные уровни энергии в зоне проводимости поочередно попадают в резонанс при Оже-переходе.

При использовании различных атомистических методов расчета, получаемая картина скоростей Оже-рекомбинации в зависимости от размера нанокристалла демонстрирует, как правило, большой разброс значений скорости, что выглядит как какой-то случайный набор точек. Очевидно, это происходит от того, что при выборе нанокристаллов с какими-то определенными химическими формулами, и соответствующими этим формулам размерами, можно было попасть как в резонанс (и тогда скорость была велика), так и между резонансами (и тогда скорость оказывалась низкой). Далее (в главе 4), при расчетах скоростей Оже-рекомбинации в нанокристаллах малых размеров, мы также будем получать большой разброс значений, и убедимся, что одной из причин этого является резонансная природа Оже-процесса.

Заметим, что все ранее выполненные расчеты проводились либо для нанокристаллов с водородным покрытием [151], либо для нанокристаллов, внедренных в матрицу диоксида кремния [39,40,152]. Исследование влияния примесей на Оже-рекомбинацию, а также фактора химии поверхности, ранее не проводилось. Это будет сделано в данной работе.

## Глава 2. Электронная структура кремниевых нанокристаллов

Данная глава посвящена определению энергетического спектра в нанокристаллическом кремнии. В первом пункте будет проведено подробное обсуждение методики расчета электронной структуры кремниевых нанокластеров размерами 1-2 нм, пассивированных атомами водорода и не содержащих примеси, поскольку эта процедура в целом остается справедливой и для галоген-пассивированных кристаллитов, и для нанокристаллов с примесями. Отличия от общего подхода для каждого конкретного типа структуры будут приведены в соответствующем разделе. Во втором и третьем пунктах проведены результаты расчета спектров, плотности состояний и электронной плотности для нанокристаллов с более сложным химическим составом: во втором разделе внимание уделяется изучению влияния галогенизации поверхности на перечисленные выше свойства, третий раздел посвящен кристаллитам, легированных одним атомом лития, а также одним или несколькими атомами фосфора.

### 2.1. Метод расчета

Исследование электронной структуры было проведено для кремниевых нанокристаллов размерами от 1 до 2 нм в диаметре. Каждый нанокластер был построен на основе кристаллической решетки объемного кремния: в центре располагался атом кремния, вокруг которого затем последовательно заполнялись координационные сферы атомами кремния. Последняя координационная сфера была заполнена атомами пассивирующих элементов, в данном случае – водородом (Рисунок 2.1.).

Замыкание оборванных связей на поверхности кристаллита вызвано необходимостью исключить появление интерфейсных состояний, которые будут исполнять роль дополнительных центров безызлучательной рекомбинации, снижая тем самым квантовый выход люминесценции в целом. Начальные длины поверхностных связей «кремний-водород» и их координация соответствовали хорошо изученной молекуле  $\text{SiH}_4$ . Построенные таким образом кристаллиты

имели форму близкую к сферической и группу симметрии  $T_d$ . Химические формулы и диаметры построенных кристаллитов будут приведены ниже в соответствующих разделах.

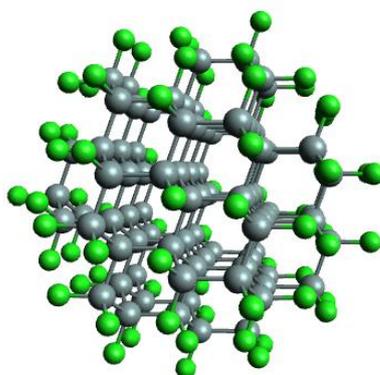


Рисунок 2.1. Структура нанокристаллов кремния  $Si_{87}H_{76}$  диаметром 1.4 нм.

Прежде чем приступить к расчету электронного спектра и свойств нанокристаллического кремния была проведена процедура релаксация их геометрии. Для поиска начального приближения к оптимизированной структуре был применен метод молекулярной механики, реализованный в программе Avogadro [154]. Молекулярная механика представляет собой чисто эмпирический подход, в котором атомы рассматриваются как материальные точки, а взаимодействие между ними описывается некими классическими потенциальными функциями, зависящими только от взаимного расположения ядер в пространстве. Эти функции содержат ряд параметров, к примеру, межъядерные расстояния, валентные углы и другие, значения которых определяются эмпирически таким образом, чтобы характеристики структуры, полученные в процессе расчета, были согласованы с известными экспериментальными данными. Кроме того, должно выполняться условие «переносимости» потенциала – параметризованный для простых молекул, он может быть использован при расчете схожих, но более сложных соединений. Таким образом, оптимизация геометрии исследуемых структур в рамках подхода молекулярной механики предполагает минимизацию заданной описанным выше образом потенциальной энергии с помощью, к примеру, методов сопряженных

градиентов или наискорейшего спуска. На настоящий момент существует довольно много различных потенциалов, используемых при моделировании геометрии структур в рамках подхода молекулярной механики, которые описывают взаимодействие между атомами. Часть из них параметризована только для конкретного класса структур (к примеру, для органических соединений используются поля MM3, MMFF94 [155, 156]), а некоторые можно использовать для химических соединений любой природы. К последнему типу относится универсальное силовое поле (UFF –Universal Force Field) [157], число параметров в котором является минимальным, так как для их определения достаточно информации о типе атомов в структуре, их гибридизации и окружении. При построении потенциала такого типа учитывается двух-, трех- и четырехчастичное межатомное взаимодействие. Преимуществом использования подхода UFF является его универсальность, а также возможность довольно быстро провести оптимизацию геометрии структуры, в данном случае нанокристаллического кремния, даже больших размеров, что представляет собой довольно сложную задачу для методов теории функционала плотности. Однако именно в силу своей простоты и универсальности потенциал UFF способен дать только начальное приближение к релаксированной структуре. Также стоит отметить, что применение подхода молекулярной механики реализует поиск только локального минимума потенциальной энергии, что, тем не менее, не может препятствовать его использованию для исследуемых кристаллитов. Во-первых, это связано с тем, что симметрия кристаллической решетки построенных кремниевых квантовых точек, а также длины связей кремний-кремний соответствуют объемному материалу, что должно выполняться в пределе больших размеров кристаллитов. Во-вторых, как показывают результаты экспериментов [10, 11], форма выращенных нанокристаллов, как правило, близка к сферической, поэтому можно полагать, что используемый метод построения кристаллитов способен дать довольно хорошее начальное приближение. В-третьих, понятно, что релаксация геометрии должна приводить к изменению длин связей кремний-кремний, кремний-поверхностный атом только в нескольких координационных сферах

вблизи поверхности, оставляя при этом внутреннюю часть близкой по строению к объемному материалу. Все перечисленное может служить обоснованием применения метода молекулярной механики для поиска начального приближения к оптимизированной структуре. Достижением минимума потенциальной энергии при релаксации структуры кремниевых кристаллитов в рамках данного подхода с использованием поля UFF и метода сопряженных градиентов считалось выполнение условия: разница полных энергий кристаллита при двух последующих шагах оптимизации не превышает  $10^{-7}$  эВ.

Для последующей релаксации геометрии нанокристаллического кремния был применен алгоритм Basin Hopping [158, 159], реализованный в программном комплексе ASE [160]. Этот метод позволяет вести поиск глобального минимума полной энергии системы, при этом особенно эффективным его применение оказывается в случае, когда исходная структура близка к оптимизированной, поэтому его применение для построенных кристаллитов является оправданным. Алгоритм работает следующим образом: для изначально заданной структуры ведется поиск локального минимума полной энергии с использованием метода Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [161], на каждом шаге которого определяются силы, действующие на атомы, с помощью программы Octopus [162], основанной на применении методов теории функционала плотности (DFT). На основе полученных данных определяется направление относительного сдвига атомов и его величина. Результатом выполнения этой процедуры является некое значение полной энергии, соответствующее локальному минимуму. Затем методом Basin Hopping производится относительный сдвиг координат атомов на некое расстояние, и для новой структуры снова проводится поиск локального минимума. Из построенного и оптимизированного таким образом набора структур можно выделить геометрию кристаллита, отвечающую глобальному минимуму полной энергии. Поиск локального минимума завершается, когда каждая из проекций максимальной силы в системе не превышает  $10^{-4}$  эВ/Å для кристаллитов 1-1.4 нм в диаметре и  $10^{-2}$  эВ/Å для остальных размеров. Такое ограничение связано с тем, что исследуемые системы обладают очень большим

количеством степеней свободы, описание которых приводит к значительным затратам машинного времени и оперативной памяти, требуемых для выполнения данной процедуры.

Расчет межатомных сил и электронной структуры, как уже было отмечено, был проведен в программе Ostorus, где решение одночастичных уравнений Кона-Шема [90] реализовано в реальном пространстве на дискретной сетке. При этом для описания электрон-ионного взаимодействия используются псевдопотенциалы, наличие которых позволяет избежать сильных осцилляций волновых функций вблизи положения ядер, а также учитывать только валентные электроны. Все это способствует уменьшению затрат как времени, требуемого для выполнения расчетов, так и количества оперативной памяти. Однако перед применением данного подхода стоит заострить внимание на выборе типа обменно-корреляционного функционала, а также метода построения псевдопотенциала, тот или иной вид которых оказывает существенное влияние на результаты расчета в целом.

Как известно, теория Хоэнберга, Кона и Шема, согласно ее формулировке [89, 90], способна привести к получению точного результата при условии, что вид обменно-корреляционного потенциала известен, однако, определить его до сих пор не удалось. В связи с этим было разработано довольно большое количество различных приближений, основанных на модельных системах или построенных с использованием экспериментальных данных, способных хорошо описывать те или иные системы. В работах, посвященных расчетам электронной структуры нанокристаллического кремния с использованием DFT, применяются различные типы аппроксимации функционала обменно-корреляционной энергии ( $E_{xc}$ ), в частности, приближение локальной плотности (LDA), обобщенно-градиентное приближение (GGA), гибридные и более сложные функционалы (meta-GGA и др.). Приближение LDA является, пожалуй, самым простым для понимания и применения: предполагается, что  $E_{xc}$  зависит от распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в каждой точке пространства, являясь, таким образом, локальной.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r}$$

Обычно, ядро обменно-корреляционной части  $\epsilon_{xc}(\rho)$  принято разбивать на слагаемое, связанное только с обменом и слагаемое, описывающее корреляцию электронов:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$$

Преимущество использования приближения LDA состоит в том, что явный вид ядра  $\epsilon_x(\rho)$  известен и может быть определен аналитически с использованием модели однородного электронного газа. В этом случае обменная часть оказывается пропорциональной  $\rho^{1/3}$  [163, 164]. Слагаемое, связанное с учетом корреляции электронов, определяется в рамках той же модели, однако аналитический вид можно получить только в предельных случаях сильно разреженного или плотного электронного газа. Для промежуточного случая задача была точно решена численно с использованием квантового метода Монте-Карло в работах [165-168] и интерполирована для воспроизведения известных результатов в предельных случаях. Однако применение такого подхода приводит к сильному занижению ширины запрещенной зоны для известных полупроводниковых структур, поэтому был выполнен переход к более сложной модели, которая способна учитывать нелокальность обменно-корреляционной энергии – эта возможность была реализована в рамках обобщенно-градиентного приближения (GGA). В данном случае термин «нелокальность» означает, что функционал  $E_{xc}$  связан не только с распределением электронной плотности, но и с ее градиентом, то есть учитывает неоднородность ее распределения, что приводит к значительному улучшению результатов, по сравнению с LDA подходом. Поскольку введение в функционал зависимости от градиента не является тривиальным, для построения некоторых GGA функционалов [169-171] используется параметризация с помощью полуэмпирических или экспериментальных данных. Таким образом, перед применением подобных приближений для конкретных структур, необходимо предварительно определить тип функционала, разработанного для системы, схожей по химическому составу,

что удается сделать не всегда. Однако существует несколько GGA-приближений, в которых достигается включение градиентной поправки из общих соображений без применения внешних параметров, что делает возможным их использование для широкого класса систем. Подобным приближением является модель PBE [172], известная своей широкой областью применения и дающей довольно хорошие результаты для большого класса структур. В то же время для исследования электронной структуры нанокристаллического кремния широко используется гибридный обменно-корреляционный функционал в модели B3LYP [173], поскольку он также дает хорошие результаты. Особенностью строения всех гибридных функционалов является то, что они, как правило, составлены из нескольких GGA-функционалов, к которым подмешивается слагаемое, описывающее вклад точной Хартри-Фоковской обменной энергии с некоторым весом. Все коэффициенты, используемые при построении гибридных функционалов, определяются либо из экспериментальных данных, либо оцениваются теоретически, таким образом, этот тип функционалов перестает быть первопринципным. В данной работе для расчета электронной структуры, а также оптимизации геометрии нанокристаллического кремния было применено обобщенно-градиентное приближение в модели PBE.

Применение псевдопотенциалов для квантово-механических расчетов, как было описано выше, дает большие преимущества, в связи с чем они довольно часто используются при реализации различных DFT-ориентированных программ. В этом случае, вместо полуэмпирических параметров для построения псевдопотенциала применяется подход теории функционала плотности: для каждого атома определяются спектр и волновые функции из уравнений Кона-Шема с соответствующим электрон-ионным взаимодействием, описываемым потенциалом кулоновского типа, и учетом всех электронов. Обменно-корреляционный потенциал выбирается совпадающим или близким по свойствам к тому потенциалу, который в дальнейшем планируется использовать для расчетов. На основе полученных данных строится псевдопотенциал, который должен удовлетворять нескольким требованиям. Во-первых, часть спектра,

отвечающего энергиям валентных состояний, должна совпадать с соответствующими величинами, полученными при использовании модельного псевдопотенциала. Во-вторых, вид волновых функций и в том и другом случае так же должен совпадать в области, где радиальная координата больше или равна некому значению  $R_c$  (Cutoff Radius), в оставшейся области пространства псевдоволновая функция имеет плавный вид, оставляя всю функцию целиком нормированной на единицу. Величина параметра  $R_c$  выбирается неким оптимальным образом: она не может быть слишком маленькой, чтоб волновые функции были как можно более гладкими вблизи ядра. В то же время чрезмерное ее увеличение приводит к ухудшению выполнения условия «переносимости» псевдопотенциала – метод становится менее точным при попытке воспроизведения реальных структур, содержащих данные типы атомов. В связи с этим, для расчетов были применены псевдопотенциалы ТМ [174] и HGH [175], смоделированные с использованием обменно-корреляционного приближения в модели PBE. Тестирование выбранных форм псевдопотенциалов было проведено на молекуле  $\text{SiH}_4$ : при расчете оптимизированных длин связей Si-H получались значения, хорошо согласующееся с известными данными.

Как известно, использование модельных обменно-корреляционных функционалов при решении уравнений Кона-Шема приводит к появлению ошибки в расчете электронной структуры, связанной с наличием слагаемого, отвечающего взаимодействию электрона со своим же собственным полем (SIE – self-interaction error). Это, в свою очередь, приводит к неверному определению первого потенциала ионизации системы или энергии диссоциации молекулы, а также может способствовать искажению других энергетических и геометрических параметров. Для решения этой проблемы применяются так называемые «поправки самовоздействия» (SIC – self-interaction corrections), одной из которых является поправка, описанная в работе [166] (PZ-SIC). Основная идея исключения данной ошибки состоит в вычитании из функционала полной энергии слагаемых, соответствующих Хартриевскому и обменно-корреляционному функционалу, в качестве аргумента которых выступает плотность каждой из орбиталей Кона-

Шема:

$$E^{SIC-DFT} = E^{KS-DFT} - E^{SIE},$$

где  $E^{KS-DFT}$  – функционал полной энергии без учета поправки,  $E^{SIC-DFT}$  – функционал полной энергии с учетом поправки,  $E^{SIE}$  – поправка самовоздействия, определяемая из соотношения ( $J$  связано с Хартриевским слагаемым, а  $E_{xc}$  отвечает обменно-корреляционному вкладу):

$$E^{SIE} = \sum_{i\sigma} (J[\rho_{i\sigma}] + E_{xc}[\rho_{i\sigma}]),$$

здесь суммирование ведется по всем заполненным орбиталям и по спину, а  $\rho_{i\sigma}$  – электронная плотность, соответствующая конкретному состоянию Кона-Шема:

$$\rho_{i\sigma} = -e|\psi_{i\sigma}|^2$$

В таком случае решение одночастичных уравнений Кона-Шема остается самосогласованным.

Преимущество использования программной реализации метода DFT на реальной сетке обусловлено возможностью записи граничных условий в простой форме: равенство нулю волновых функций на границе суперячейки, содержащей кристаллит. Однако при этом стоит учитывать, что размер суперячейки  $L$  и шаг по сетке  $h$  также необходимо выбирать корректно: к примеру, недостаточно большой размер  $L$  будет способствовать тому, что характерный масштаб затухания волновой функция вне кристаллита будет гораздо меньше, чем должен быть на самом деле. В это же время слишком большое значение  $L$  будет служить причиной увеличения количества точек сетки, участвующих в расчете, и приведет к возрастанию времени вычислений и количеству используемой оперативной памяти. Рассуждения в этом же ключе касаются и оптимального выбора параметра  $h$ . В связи с этим, прежде чем приступить к релаксации геометрии кристаллитов, были определены оптимальные значения величин шага по сетке и размера суперячейки: для каждого кристаллита был проведен расчет полной энергии при различных  $h$  и  $L$ . Оптимальные значения параметров выбирались из условия, что изменение полной энергии кристаллитов при соответствующем увеличении  $L$  и уменьшении  $h$  не превышает  $10^{-2}$  эВ. Результаты определения величин  $L$  и  $h$  для нанокристалла  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$  представлены на Рисунке 2.2.

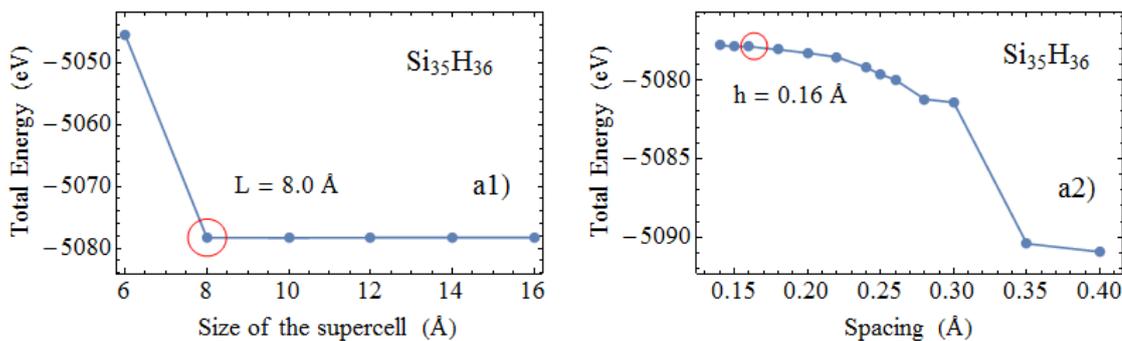


Рисунок 2.2. Зависимость полной энергии кристаллитов от размера суперячейки  $L$  и шага по сетке  $h$  для нанокристалла  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ .

После оптимизации геометрии кремниевых кристаллитов с помощью описанных выше методов и подходов для каждого из них был проведен расчет электронной структуры и определена разница энергий верхнего заполненного состояния (НОМО) и нижнего незаполненного (LUMO), а также выполнено сравнение и известными теоретическими данными.

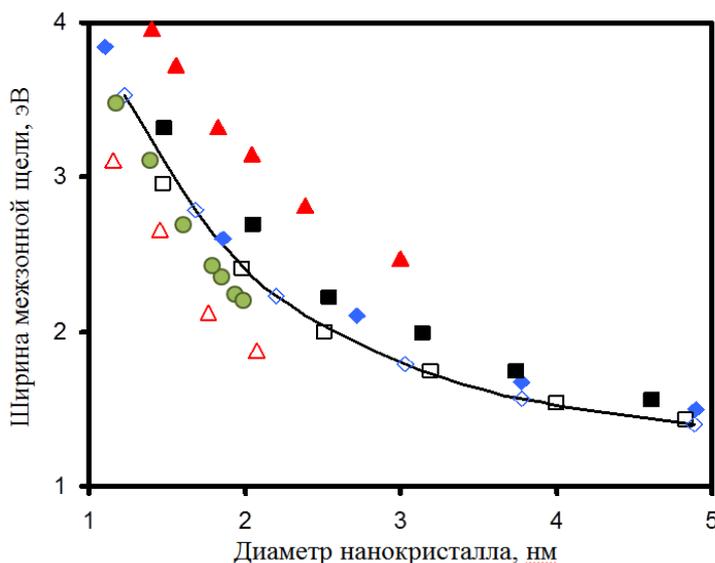


Рисунок 2.3. Сравнение рассчитанной ширины НОМО-LUMO щели для нанокристаллов кремния, поверхность которых пассивирована атомами водорода (зеленые круги) с литературными данными: квадраты – метод псевдопотенциала [88], ромбы – приближение сильной связи [176, 177], треугольники – приближение локальной плотности [114, 178]. Полые значки – с учётом экситонной поправки. Сплошная линия –  $k$ -p-метод [83].

Как показано на Рисунке 2.3. величина НОМО-LUMO щели находится в хорошем согласии с литературными данными, поэтому используемый метод в дальнейшем был применен и для кристаллитов с более сложным химическим

составом. Кроме того, на Рисунке 2.3 также хорошо видно влияние квантового конфайнмента на положение энергетических уровней для данных нанокристаллов – ширина НОМО-LUMO щели увеличивается с уменьшением диаметра нанокристалла.

## 2.2. Нанокристаллы с галогеновым покрытием

Для моделирования нанокристаллического кремния, поверхность которого пассивирована атомами галогенов (Cl, Br), были использованы предварительно оптимизированные кристаллиты с водородным покрытием: каждый поверхностный атом водорода был заменен на атом галогена. При этом аналогично построению гидрогенизированных нанокластеров, начальные длины связей «кремний-галоген» были выбраны равными длинам связей в соответствующих молекулах  $\text{SiX}_4$ , где  $X = (\text{Cl}, \text{Br})$ .

Таблица 2.1. Химический состав и размеры исследуемых кристаллитов

Диаметр	1.1	1.3	1.4	1.6	1.7	1.85	1.9
Химическая формула	$\text{Si}_{35}\text{X}_{36}$	$\text{Si}_{59}\text{X}_{60}$	$\text{Si}_{87}\text{X}_{76}$	$\text{Si}_{123}\text{X}_{100}$	$\text{Si}_{147}\text{X}_{100}$	$\text{Si}_{163}\text{X}_{116}$	$\text{Si}_{175}\text{X}_{116}$

Размеры и химические формулы полученных нанокристаллов соответствуют данным, приведенным в Таблице 2.1. Указанные диаметры были определены как расстояния от центра кристаллитов до последней координационной сферы, содержащей атомы кремния.

Процедура оптимизации геометрии кристаллитов была несколько отлична от релаксации соответствующих кластеров, пассивированных водородом, что, в первую очередь, обусловлено бóльшими значениями длин связей «кремний-галоген», чем «кремний-водород». В связи с этим стоит выделить два, при насыщении оборванных связей галогенами становящихся принципиально разными для оптимизации, типа структуры нанокристалла: те, у которых все атомы кремния, находящиеся в последней координационной сфере, имели только одну оборванную связь и те, у которых на поверхности возникали и одна, и две некомпенсированные связи. В первом случае все поверхностные атомы водорода

были одновременно замещены на атомы галогенов. Первичная релаксация геометрии выполнялась в программе Avogadro с использованием поля UFF, дальнейшая оптимизация была проведена в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса Gaussian 03 и GaussView 3 [179], в котором реализовано решение уравнений Кона-Шема в базисе гауссовых функций с использованием полного потенциала электрон-ионного взаимодействия. Отличие данного подхода от алгоритма релаксации кристаллитов, оборванные связи которых насыщены водородом, обусловлено тем, что атомы галогенов, обладая большей электроотрицательностью, чем водород, образуют довольно узкий потенциал, поэтому достичь требуемой точности ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  эВ/Å) при применении теории функционала плотности с использованием псевдопотенциалов оказалось проблематичным. Для релаксации нанокристаллов в программе Gaussian 03 был выбран обменно-корреляционный функционал B3LYP, который довольно часто используется в литературе в процедуре оптимизации, а также базис гауссовых функций 6-31G(d) [180], позволяющий хорошо описывать структуры с химическими элементами вплоть до Br. Релаксация геометрии кремниевых кристаллитов проводилась до тех пор, пока максимальные по кристаллиту модули сил Хеллмана-Фейнмана не достигали величины, меньшей или равной  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  эВ/Å.

Замещение водородных атомов на атомы галогенов для второго типа структур, содержащего более одной оборванной связи на поверхности от одного кремниевого атома, происходило последовательно, при этом каждый раз выполнялась оптимизация геометрии описанным выше методом. Такой подход обусловлен тем фактом, что на поверхности в последней кремниевой координационной сфере существовали области, где два соседних атома имели по две оборванные связи, в связи с чем, если выполнять одновременное замещение водорода на бром или хлор, получалось, что расстояние галоген-галоген очень маленькое. Оптимизация такой структуры приводила к выбросу молекул Br<sub>2</sub> (Cl<sub>2</sub>) с поверхности, для преодоления чего был выбран подход с последовательным замещением.

Конечность размера нанокристалла и наличие поверхностного покрытия приводит к деформации кристаллической решетки в нанокристалле по отношению к ее состоянию в объемном кремнии. В таблице 2.2. приведены радиусы первых семи координационных сфер для объемного кристалла и нанокластеров  $Si_{35}X_{36}$ , в которых последнюю, седьмую, координационную сферу заполняют атомы водорода или галогенов. Как следует из данных, приведенных в таблице, водородная пассивация не приводит к сколь-нибудь существенным искажениям в структуре нанокристалла – относительная радиальная деформация не превышает одного процента. В отличие от водородного покрытия, пассивация поверхности галогенами деформирует нанокристалл кремния гораздо сильнее. Начиная с четвертой координационной сферы радиусы сфер нарастают, и в приповерхностной области нанокристалла появляется радиальная деформация растяжения с относительной величиной в несколько процентов. При этом бром приводит к большей деформации кристаллита, чем хлор – начиная с пятой координационной сферы радиусы сфер в нанокристаллах, покрытых бромом, становятся больше соответствующих радиусов в хлорированных кристаллитах.

После процедуры релаксации был проведен расчет электронной структуры кремниевых кристаллитов на основе теории функционала плотности с использованием программы Octopus, обменно-корреляционного функционала PBE и поправки «самовоздействия» в модели PZ-SIC.

Таблица 2.2. Радиусы координационных сфер (Å) в нанокристаллах  $Si_{35}X_{36}$  и объемном кремнии в зависимости от их номера (последняя, седьмая, координационная сфера в кристаллитах соответствует атомам пассивирующих элементов)

Номер координационной сферы	Объемный кремний	$Si_{35}H_{36}$	$Si_{35}Cl_{36}$	$Si_{35}Br_{36}$
1	2.35	2.33	2.35	2.35
2	3.84	3.84	3.84	3.84
3	4.50	4.50	4.50	4.50
4	5.14	5.14	5.43	5.43
5	5.43	5.45	5.60	5.73
6	5.85	5.85	6.33	6.46
7	6.42	6.43	6.78	6.89

На Рисунке 2.4. приведена плотность состояний для нанокристаллов кремния с различным типом пассивации поверхности, построенная при уширении уровней, равном 20 мэВ. Видно, что галогеновое покрытие поверхности сильно меняет электронную структуру нанокристаллов по сравнению со случаем, когда оборванные связи на поверхности насыщаются атомами водорода. В частности, существенно уменьшается ширина одночастичной НОМО-LUMO щели. Это особенно сильно проявляется в нанокристаллах, покрытых бромом – за исключением нанокристалла  $\text{Si}_{123}\text{Br}_{100}$ , у которого ширина щели оказывается больше, чем у нанокристалла  $\text{Si}_{123}\text{Cl}_{100}$ . Кроме того, щель плотности состояний смещается вниз по оси энергий относительно уровня вакуума. Этот эффект, напротив, ярче выражен в нанокристаллах, пассивированных хлором. Из Рисунка 2.4. также видно, что зависимость ширины запрещенной зоны от размера для галогенизированных кристаллитов носит немонотонный характер, что обусловлено, по-видимому, сильным влиянием геометрии кристаллической структуры и типа поверхностных атомов на электронные свойства нанокристаллов при столь малых их размерах.

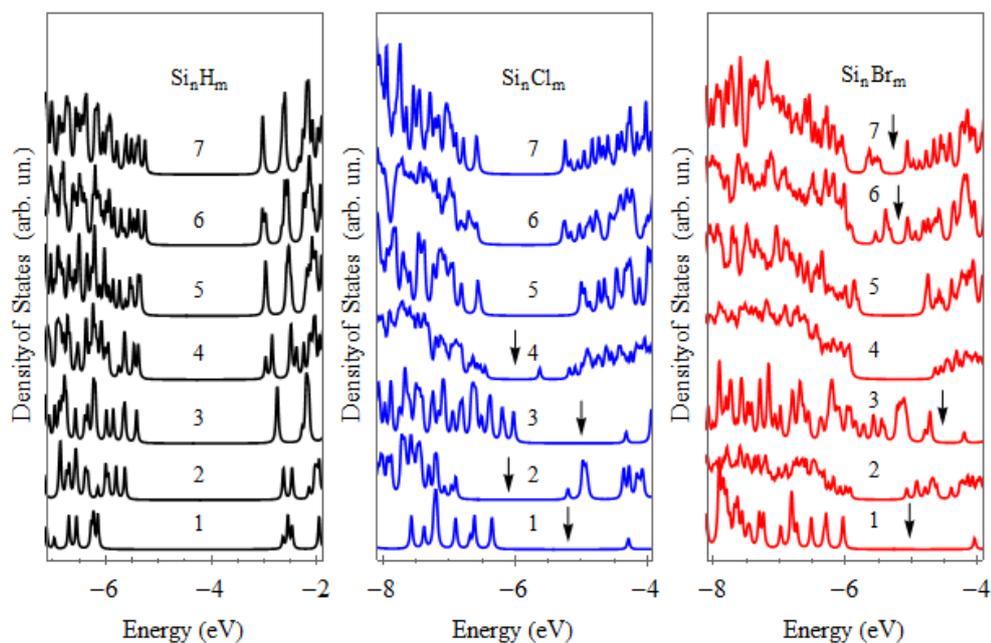


Рисунок 2.4. Плотность состояний для кремниевых кристаллитов при различных типах пассивации поверхности для  $(n, m)$ , равных: 1 – (35, 36); 2 – (71, 84); 3 – (87, 76); 4 – (123, 100); 5 – (147, 100); 6 – (163, 116); 7 – (175, 116). Стрелками показано положение НОМО-LUMO щели в тех случаях, где это неочевидно.

Действительно, атомы хлора или брома на поверхности нанокристаллов кремния не только выполняют роль пассиваторов оборванных связей, как это имеет место с атомами водорода, но и существенно перестраивают пространственное распределение электронной плотности. На Рисунке 2.5 представлены результаты расчетов полной электронной плотности

$$Q(\mathbf{r}) = -e \sum_k n_k |\psi_k(\mathbf{r})|^2, \quad (2.1)$$

в нанокристалле кремния  $\text{Si}_{87}\text{X}_{76}$ , где  $-e$  – элементарный заряд,  $n_k$  – числа заполнения, а  $\psi_k(\mathbf{r})$  – одночастичные Кон-Шемовские орбитали. На рисунке показано двумерное распределение электронной плотности в сечении  $z = C$ . При этом значение постоянной  $C$  выбиралось так, чтобы сечение прошло через точки с максимальной электронной плотностью в нанокристалле. Видно, что в случае водородного покрытия полная электронная плотность примерно равномерно распределяется по объему нанокристалла, в то время как при покрытии атомами галогенов электронная плотность смещается к поверхности и там принимает наибольшие значения.

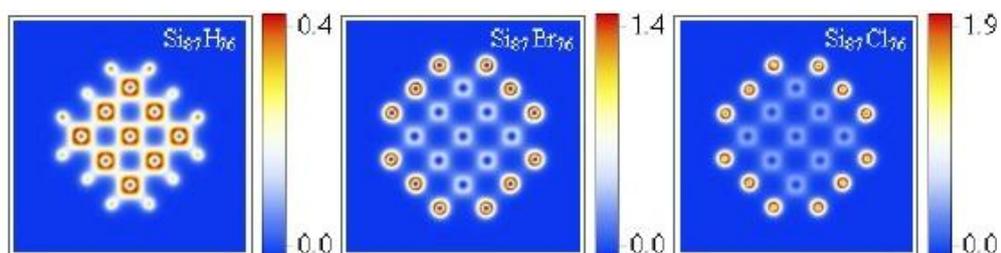


Рисунок 2.5. Пространственное распределение электронной плотности для кристаллитов  $\text{Si}_{87}\text{X}_{76}$  с различным типом пассивации поверхности в сечении  $z = C$ .

Интересно также проследить за плотностью распределения вероятности для НОМО и LUMO состояний нанокристаллов кремния в координатном и импульсном пространствах при различных типах покрытия. С этой целью была вычислена усредненная по углам – радиальная – плотность распределения вероятности

$$\rho_j(r) = \frac{r^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (2.2)$$

где  $j$  принимает “значения” Н (НОМО) или L (LUMO), а также найдена плотность распределения в обратном пространстве для этих же состояний

$$f_j(\mathbf{k}) = |C_j(\mathbf{k})|^2 = \left| \int \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r \right|^2, \quad (2.3)$$

где  $C_j(\mathbf{k})$  – волновая функция в  $\mathbf{k}$ -представлении. Для того, чтобы можно было судить – приводит ли пассивация поверхности атомами галогенов к “выпрямлению зонной структуры” – была построена зависимость  $f_j(\mathbf{k})$  в схеме “приведенных зон” (превратив  $\mathbf{k}$ , фактически, в квазиволновой вектор  $\mathbf{K}$ ) на отрезке  $[0, 2\pi/a]$ , где  $a$  – постоянная решетки, что соответствует переходу от  $\Gamma$ -точки к  $X$ -точке по направлению  $\Delta$  в зоне Бриллюэна объемного кристалла. Для НОМО и LUMO состояний усредненные по трем равноправным направлениям в обратном пространстве  $[(100), (010) \text{ и } (001)]$  плотности распределения вероятности, как функции квазиволнового вектора в направлении  $\Delta$ , могут быть найдены согласно выражениям:

$$f_H(K) = \frac{1}{3} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{\Gamma} |C_H(\mathbf{k}_{\Gamma} + k_{\mu}\mathbf{e}_{\mu})|^2, \quad f_L(K) = \frac{1}{3} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_X |C_L(\mathbf{k}_X^{(\mu)} - k_{\mu}\mathbf{e}_{\mu})|^2, \quad (4)$$

где  $\mathbf{e}_{\mu}$  – единичный вектор в соответствующем направлении, а суммирование ведется по  $\Gamma$ - и  $X$ -точкам. При вычислении  $f_H(K)$  в сумме были учтены  $\Gamma$ -точки, которым соответствуют семейства волновых векторов  $\mathbf{k}_{\Gamma}$  (в единицах  $2\pi/a$ ) типа: (000); (111); (200); (220); (311); (222). Для LUMO-состояний учитывались семейства  $X$ -точек с волновыми векторами  $\mathbf{k}_X$  (в единицах  $2\pi/a$ ) типа: (100); (110); (210); (211); (300); (221); (310). Волновые векторы  $X$ -точек подразделяются на три группы –  $\mathbf{k}_X^{(x)}$ ,  $\mathbf{k}_X^{(y)}$  и  $\mathbf{k}_X^{(z)}$  – отвечающие квазиволновым векторам  $\mathbf{K}_X^{(x)}$ ,  $\mathbf{K}_X^{(y)}$  и  $\mathbf{K}_X^{(z)}$  трех неэквивалентных  $X$ -точек в зоне Бриллюэна с координатами (также в единицах  $2\pi/a$ ): (100), (010) и (001) соответственно. Результаты вычислений  $\rho_j(r)$  и  $f_j(K)$  представлены на Рисунок 2.6. для нанокристаллов  $\text{Si}_{35}\text{X}_{36}$ ,  $\text{Si}_{87}\text{X}_{76}$ ,  $\text{Si}_{147}\text{X}_{100}$ , и  $\text{Si}_{175}\text{X}_{116}$ .

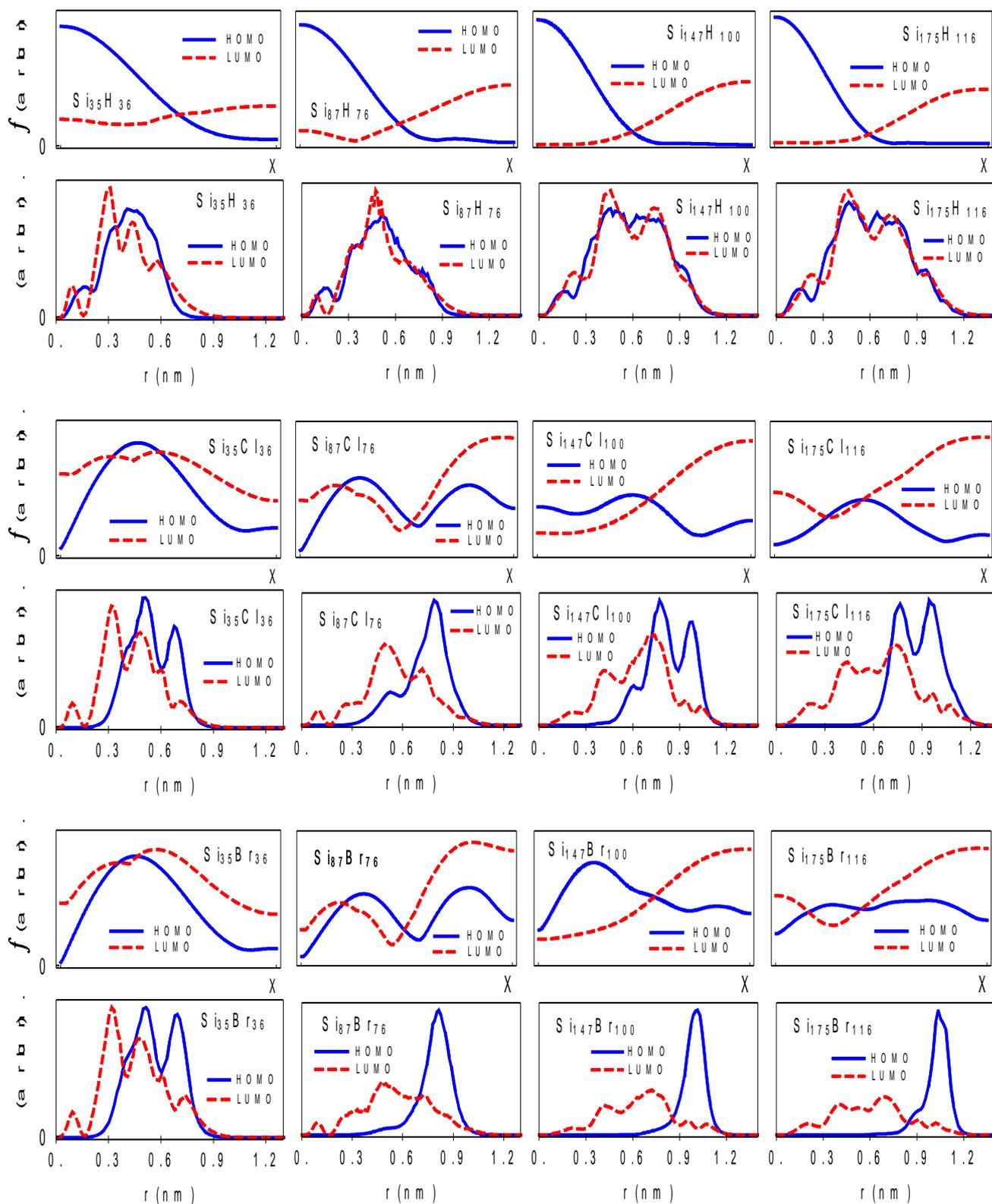


Рисунок 2.6. Плотности распределения вероятности в прямом (верхние ряды) и обратном (нижние ряды) пространствах для нанокристаллов кремния, пассивированных водородом (верхняя панель), хлором (средняя панель) и бромом (нижняя панель).

Видно, что в случае насыщения оборванных связей на поверхности нанокристалла кремния водородом электронная плотность, как для НОМО так и

для LUMO состояний, не стремится концентрироваться в области поверхности – ее радиальное распределение (верхний ряд верхней панели на Рисунке 2.6.) свидетельствует о концентрации внутри нанокристалла с постепенным спадом плотности к его границе. Важно отметить, что радиальные распределения плотности НОМО и LUMO состояний очень сильно перекрываются, обнаруживая, таким образом, сходные зависимости. Вместе с тем, распределения электронной плотности НОМО и LUMO состояний в обратном пространстве (нижний ряд верхней панели на Рисунке 2.6.) демонстрируют совершенно разное поведение практически для всех размеров нанокристаллов. Для НОМО состояния плотность вероятности концентрируется в окрестности  $\Gamma$ -точки, в то время как для LUMO состояния плотность вероятности локализуется вблизи X-точки. Тем самым, можно говорить о сохранении непрямозонности и в нанокристаллах, что должно привести, по-видимому, к сравнительно невысоким значениям скоростей излучательных НОМО-LUMO переходов.

Напротив, в случае галогенового покрытия нанокристаллов кремния, имеет место довольно сильное перекрытие электронных плотностей НОМО и LUMO состояний в K-пространстве (нижние ряды средней и нижней панелей на Рисунке 2.6.), что, казалось бы, позволяет надеяться на некое эффективное выпрямление зонной структуры в этом случае и, как следствие, повышение скоростей основных излучательных переходов. Однако пространственно НОМО и LUMO состояния (верхние ряды средней и нижней панелей на Рисунке 2.6.) локализируются в разных областях нанокристалла. В частности, LUMO состояние имеет большую плотность в центральной области нанокристалла, убывая к границе. Как следует из Рисунка 2.6., LUMO состояния в нанокристаллах, пассивированных атомами хлора или брома, имеют радиальное пространственное распределение схожее с тем, которое имеет место в нанокристаллах с водородным покрытием. В отношении НОМО состояний подобного сказать нельзя – они оказываются чувствительны к поверхностной модификации, существенно изменяя свое пространственное распределение (аналогичный вывод был сделан в работе [117]). Видно, что электронная плотность в этих состояниях стягивается к

атомам Cl или Br на поверхности, причем в случае пассивации бромом локализация оказывается более сильной, с заметно более узким распределением, чем в случае пассивации хлором. Таким образом, электронные плотности НОМО и LUMO состояний в нанокристаллах, пассивированных галогенами, оказываются пространственно разнесенными, что опять-таки препятствует росту скоростей излучательных НОМО-LUMO переходов.

### 2.3. Нанокристаллы с донорами

Исследование влияния легирования нанокристаллического кремния на его электронную структуру было проведено в случае их допирования атомами P или Li. При легировании фосфором было рассмотрено несколько различных случаев: вначале примесный атом помещался в центр кристаллита, замещая атом кремния, затем бы рассмотрен вариант нецентрального положения атома примеси, а также изучалось влияние наличия нескольких атомов фосфора, равномерно распределенных внутри нанокластера. Для кристаллитов, легированных атомом лития, было рассмотрено только центральное положение примеси.

#### 2.3.1. Центральное положение примесей

Для построения легированных нанокристаллов использовались релаксированные гидрогенизированные кремниевые кристаллиты размером 1-2 нм, в центр которых был помещен примесный атом, в частности, фосфор замещал атом кремния, в то время как литий, являясь примесью внедрения, располагался в тетраэдрической пустоте. Такое положение, как показывают результаты расчета, является энергетически выгодным для обоих типов доноров [100]. Стоит отметить, что в обоих случаях легирования были рассмотрены, в том числе, кристаллиты, у которых приповерхностный атом кремния имеет три водородные связи в отличие от нанокластеров с галогеновым покрытием, рассмотренных в разделе 2.2. Построенные таким образом нанокристаллы в большинстве своем имели форму, близкую к сферической. Исключением стали два кристаллита с атомом лития:  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$  и  $\text{Si}_{148}\text{H}_{120}\text{Li}$  – форма их поверхности была близка к

тетраэдрической. Различие этих типов поверхностей хорошо видно на Рисунке 2.7., где представлены два близкие по размеру нанокластера, легированные литием.

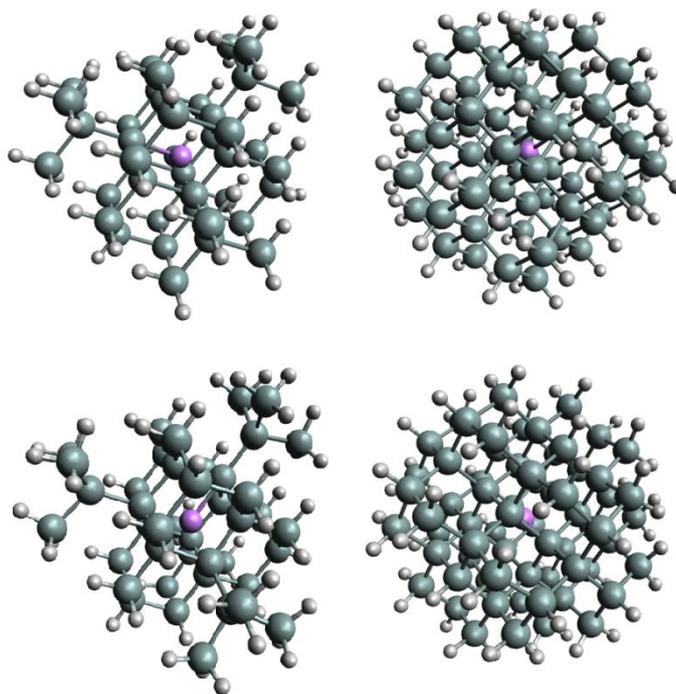


Рисунок 2.7.  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$  (слева) и  $\text{Si}_{66}\text{H}_{64}\text{Li}$  (справа) нанокристаллы до (верхний ряд) и после (нижний ряд) релаксации. В центре каждого нанокристалла расположен атом лития.

Далее, для каждого нанокристалла была проведена оптимизация его геометрии согласно разделу 2.1. Релаксация кристаллитов с поверхностью, близкой к сферической, привела к их слабому изотропному сжатию, как видно на Рисунке 2.7. (правая колонка), где представлен релаксированный (внизу) и нерелаксированный (сверху) нанокристалл  $\text{Si}_{66}\text{H}_{64}\text{Li}$ . Подобное поведение оказалось типичным для всех исследуемых кристаллитов со сферической поверхностью. Оптимизация геометрии нанокластеров с тетраэдрической поверхностью проходила более сложным образом: происходило сжатие кристаллита в направлениях, перпендикулярных граням тетраэдра, что, в свою очередь, приводило к соответствующему «выталкиванию» атомов, находящихся вблизи вершин, от центра (Рисунок 2.7., левая колонка).

Размер каждого нанокристалла был определен как среднее расстояние от

его центра до атомов водорода, находящихся на поверхности [181]. Для сферических кристаллитов радиус всегда уменьшался после релаксации, в то время как для тетраэдрических оставался практически неизменным. К примеру, для нанокластера  $\text{Si}_{66}\text{H}_{64}\text{Li}$  до и после оптимизации его геометрии были получены значения радиусов 6.97 и 6.77 Å, в то время как аналогичные вычисления для кристаллита  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$  привели к величинам 6.01 и 5.98 Å соответственно. Радиусы релаксированных нанокристаллов, легированных атомом фосфора или лития, а также их химические формулы представлены в Таблице 2.3., где для сравнения приведены также размеры оптимизированных нелегированных кристаллитов, которые послужили основой для построения нанокластеров с фосфором. Из Таблицы 2.3. видно, что введение фосфора приводит, как правило, к довольно слабому сжатию кристаллита по сравнению с нелегированным нанокристаллом. Очевидно, что присутствие лития в центре нанокластера должно приводить к слабому увеличению его размера. В самом деле, для релаксированных нанокристаллов без лития  $\text{Si}_{66}\text{H}_{64}$  и  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}$  были получены значения радиусов, равные, соответственно, 6.75 и 5.96 Å, которые оказываются меньше соответствующих размеров кристаллитов с литием на 0.02 Å. Таким образом, введение каждой из примесей в нанокристалл по-разному сказывается на его структуре.

Таблица 2.3. Химические формулы и соответствующие размеры нанокристаллов кремния без примеси, с фосфором и литием.

$R(\text{Å})$		$R(\text{Å})$		$R(\text{Å})$	
$\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$	5.54	$\text{Si}_{34}\text{H}_{36}\text{P}$	5.53	$\text{Si}_{30}\text{H}_{40}\text{Li}$	5.28
$\text{Si}_{47}\text{H}_{60}$	6.18	$\text{Si}_{46}\text{H}_{60}\text{P}$	6.17	$\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$	5.98
$\text{Si}_{71}\text{H}_{84}$	6.97	$\text{Si}_{70}\text{H}_{84}\text{P}$	6.97	$\text{Si}_{66}\text{H}_{64}\text{Li}$	6.77
$\text{Si}_{87}\text{H}_{76}$	7.33	$\text{Si}_{86}\text{H}_{76}\text{P}$	7.33	$\text{Si}_{82}\text{H}_{72}\text{Li}$	7.28
$\text{Si}_{123}\text{H}_{100}$	8.31	$\text{Si}_{122}\text{H}_{100}\text{P}$	8.31	$\text{Si}_{106}\text{H}_{120}\text{Li}$	8.10
$\text{Si}_{147}\text{H}_{100}$	8.79	$\text{Si}_{146}\text{H}_{100}\text{P}$	8.78	$\text{Si}_{148}\text{H}_{120}\text{Li}$	8.77
$\text{Si}_{167}\text{H}_{100}$	9.11	$\text{Si}_{166}\text{H}_{100}\text{P}$	9.10	$\text{Si}_{172}\text{H}_{120}\text{Li}$	9.19
$\text{Si}_{239}\text{H}_{196}$	10.31	$\text{Si}_{238}\text{H}_{196}\text{P}$	10.30	$\text{Si}_{220}\text{H}_{144}\text{Li}$	9.97

После оптимизации геометрии описанных выше кристаллитов был проведен расчет их электронной структуры согласно методу, описанному в разделе 2.1. Как

известно, под величиной НОМО-LUMO щели подразумевается разница энергий нижнего незаполненного состояния Кона-Шема и верхнего заполненного. В случае легирования кремниевых нанокристаллов атомом фосфора или лития, вместе с примесью в систему добавляется один донорный электрон. Тогда, если следовать приведенному выше определению, и НОМО, и LUMO состояния для таких кристаллитов будут лежать в зоне проводимости, в то время как интерес представляет величина, по смыслу аналогичная запрещенной зоне в объемном кремнии. В связи с этим, далее для более корректного определения этой величины будет использован термин «межзонная энергетическая щель» и обозначение  $E_g$ .

В следующих главах будет проведено вычисление скоростей оптических процессов, в частности, излучательной рекомбинации на основе приближения Касиды [182]. Подробно об этом методе будет сказано в главе 3, однако, стоит отметить, что его реализация в программном комплексе Octopus [162] имеет следующую особенность: этот метод не позволяет рассчитывать энергии возбуждений в системе с частично заполненными орбиталями Кона-Шема, к примеру, как в случае нанокристаллов с одним атомом фосфора или лития. Поэтому при расчете электронного спектра, а также в дальнейших вычислениях в исследуемых кристаллитах количество электронов было искусственно убавлено на единицу, в связи с чем применение термина «НОМО-LUMO щель» к легированным кристаллитам в данном случае является оправданным, поскольку становится эквивалентным термину «межзонная энергетическая щель».

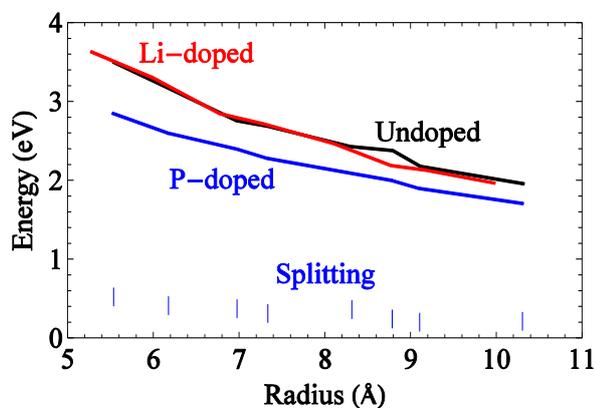


Рисунок 2.8. Ширина НОМО-LUMO щели для нелегированных, а также легированных фосфором или литием кристаллитов. Точками обозначены энергии синглет-триплетного расщепления в нанокластерах, легированных фосфором.

На Рисунке 2.8. представлены рассчитанные межзонные энергетические щели (HOMO-LUMO) для этих кристаллитов, а также для сравнения приведены результаты, полученные для кристаллитов без примесей. Как следует из Рисунка 2.8., фосфор сильно модифицирует электронную структуру кремниевых нанокристаллов, несмотря на то, что его влияние на геометрию кристаллита оказывается слабым. Видно, что ширина энергетической щели для кристаллитов, допированных атомом фосфора оказывается заметно меньше (на несколько десятых эВ), чем у нелегированных нанокристаллов. Такое сильное уменьшение щели главным образом связано с наличием сильного долинно-орбитального взаимодействия, возникающего из-за короткодействующего потенциала иона фосфора, что сказывается на создании так называемой «тонкой структуры» энергетического спектра в зоне проводимости. В частности, в связи с тетраэдрической симметрией системы, шестикратно вырожденный уровень в зоне проводимости расщепляется на синглет (одномерное неприводимое представление  $A_1$  точечной группы  $T_d$ ), дублет (двумерное неприводимое представление  $E$ ) и триплет (трехмерное неприводимое представление  $T_2$ ). Взаимное расположение синглета, дублета и триплета следующее: дублет и триплет имеют близкие энергии, и дублетный уровень лежит несколько выше, чем триплетный, в то время как синглетный уровень сильно отщеплен вглубь запрещенной зоны. Такая структура уровней оказывается типичной и для легированных фосфором нанокристаллов большего размера ( $\geq 2$  нм в диаметре), и для донорных уровней фосфора в объемном кремнии, однако, в этом случае расщепление достаточно маленькое:  $\sim 45$  мэВ. Наличие квантового конфайнмента приводит к увеличению этого значения на порядок для нанокристаллического кремния, как видно из Рисунка 2.8. Сильное синглет-триплетное расщепление приводит к заметному уменьшению ширины запрещенной зоны нанокристалла.

В отличие от фосфора, литий оказывает пренебрежимо малое влияние на ширину энергетической щели  $E_g$  нанокристалла. Как видно из Рисунка 2.8., зависимости  $E_g$  от радиуса нанокристалла для кристаллитов без примеси и с атомом лития в центре практически не отличаются. Короткодействующее поле

атома лития смешивает шесть эквивалентных долин в зоне проводимости кремния аналогично иону фосфора, и также приводит к расщеплению основного состояния на синглет, дублет и триплет. Известно, однако, что в объемном кремнии это расщепление имеет инверсионную структуру: синглет отщепляется вверх, в то время как дублет и триплет имеют несколько меньшие (на ~1-2 мэВ), практически одинаковые энергии. Взаимное расположение дублета, синглета и триплета в нанокристаллах, легированных атомом лития, может меняться в зависимости от размера нанокристалла, как показано на Рисунке 2.9. Инверсионная структура уровней, подобная объемной, когда синглетный уровень является самым высоким, наблюдается у нанокристаллов  $\text{Si}_{30}\text{H}_{40}\text{Li}$ ,  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$  и  $\text{Si}_{220}\text{H}_{144}\text{Li}$ . Нанокристаллы  $\text{Si}_{106}\text{H}_{120}\text{Li}$  и  $\text{Si}_{148}\text{H}_{120}\text{Li}$  имеют стандартную структуру уровней с нижним синглетным состоянием. Оставшиеся три кристаллита имеют систему уровней, когда синглет расположен между дублетом и триплетом. Также стоит отметить, что наличие потенциала конфайнмента приводит к сильному увеличению расщепления по сравнению со случаем объемного кремния – типичные значения энергии расщепления варьируются в пределах 0.2 эВ. Тем не менее, эти значения оказываются заметно меньше, чем в случае кристаллитов с фосфором.

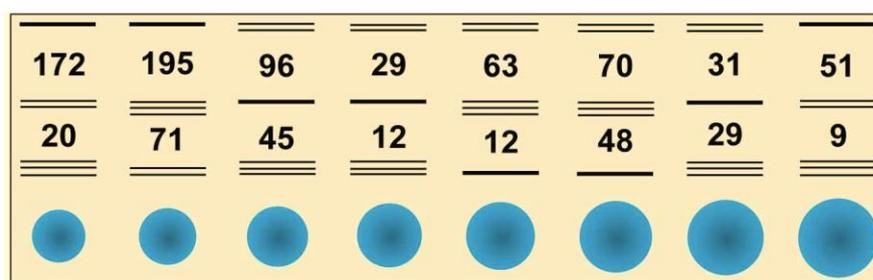


Рисунок 2.9. Схематическое представление тонкой структуры основного состояния зоны проводимости кремниевых нанокристаллов, легированных литием. Круги под энергетическими уровнями обозначают нанокристаллы различных размеров (в порядке увеличения диаметра слева направо), которые перечислены в Таблице 2.3. Числа обозначают соответствующие энергии расщепления в мэВ.

Основное состояние в валентной зоне, как показывает расчет, не испытывает каких-либо структурных изменений под воздействием примесного атома. Его энергетический уровень является трехкратно вырожденным в чистых

кристаллитах и остается таковым и в случае введения как фосфора, так и лития. Такое вырождение является следствием тетраэдрической симметрии, которая не снимается после введения донора в центр нанокристалла.

Координатная зависимость одночастичной волновой функции основного состояния в зоне проводимости (пунктирная линия) и валентной зоне (сплошная линия) представлены на Рисунке 2.10. для кристаллитов с литием или фосфором. Ось  $x$  была выбрана вдоль кристаллографического направления  $[100]$  гранецентрированной кубической решетки. Среди нанокристаллов с атомом лития были выбраны три с различным типом основного состояния (синглет, дублет, триплет) в зоне проводимости. В случае легирования фосфором синглет всегда оказывается основным состоянием в зоне проводимости, поэтому на Рисунке 2.10. представлены волновые функции только одного кристаллита. Видно, что, независимо от типа донора, синглетные волновые функции качественно ведут себя одинаково.

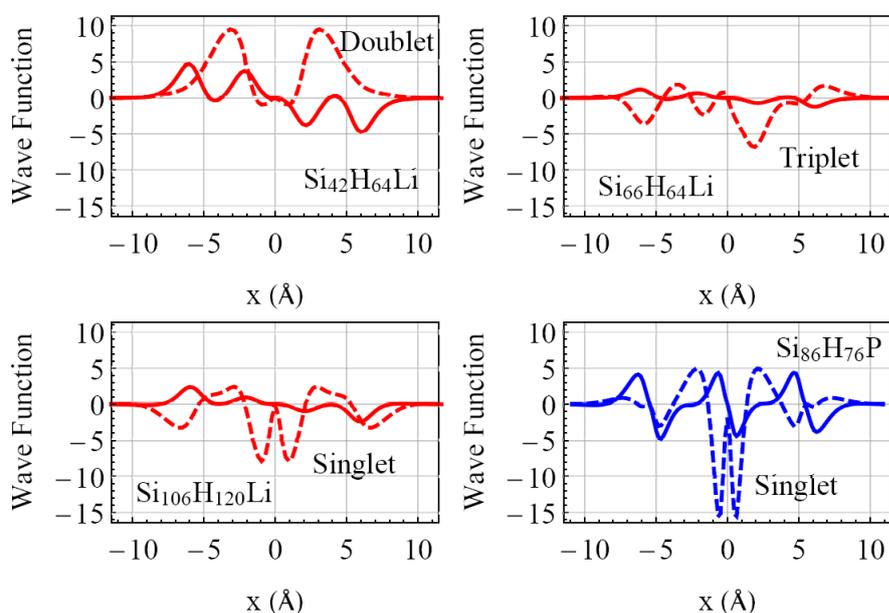


Рисунок 2.10. Волновые функции нижнего квазичастичного состояния зоны проводимости (пунктирная линия) и верхнего состояния валентной зоны (сплошная линия) в нанокристаллах кремния, легированных атомом фосфора или лития. Три кристаллита, легированные литием, были выбраны так, чтобы нижним состоянием оказывался синглет (внизу слева), дублет (вверху слева) или триплет (вверху справа). Типичная ситуация для нанокристаллов с фосфором, где синглетное состояние оказывается основным в зоне проводимости, представлено внизу справа.

Некоторое количественное различие наблюдается вблизи донора. В

нанокристаллах с фосфором синглетная волновая функция достигает конечного значения в точке  $x = 0$ , что согласуется с результатом, полученным ранее в работе [99]. В нанокристаллах с литием волновая функция, отвечающая синглетному состоянию, либо стремится к нулю, либо строго ему равна (более точно трудно сказать в силу конечной погрешности расчета). Это, очевидно, является причиной существенного различия в характере расщепления основного состояния в зоне проводимости нанокристаллов с фосфором и литием. Волновые функции дублета и триплета отличаются как друг от друга, так и от волновой функции синглетного состояния. Их значение равно нулю в точке, соответствующей положению атома лития.

Волновые функции верхнего состояния валентной зоны (сплошная линия на Рисунке 2.10) во всех нанокристаллах с литием ведут себя одинаково: они все являются антисимметричными относительно положения примесного атома и осциллируют с увеличением амплитуды по мере приближения к поверхности кристаллита. Это похоже на «выталкивание» осцилляций из области расположения атома лития. В нанокристаллах с фосфором основное состояние в валентной зоне также оказывается антисимметричным по отношению к положению донора. Однако, в отличие от предыдущего случая, амплитуда осцилляций волновой функции в окрестности атома фосфора – такая же, как и в приповерхностной области.

### **2.3.2. Нецентральное положение примесей**

Вообще говоря, в реальных ситуациях, введенная в нанокристалл примесь может занять и нецентральное положение. Возможно также и попадание большего (чем один) количества примесных атомов в нанокристалл. Обсудим кратко эти ситуации на примере нанокристаллов с фосфором.

Были рассмотрены три нанокристалла  $\text{Si}_{123}\text{H}_{100}$ ,  $\text{Si}_{163}\text{H}_{116}$  и  $\text{Si}_{175}\text{H}_{116}$ , в каждом из которых 2 или 3 атома кремния были замещены на атомы фосфора. Примесные атомы располагались таким образом, чтоб их распределение внутри нанокристалла было наиболее симметричным: два атома помещались друг

напротив друга относительно центра кристаллита, а три атома образовывали фигуру, близкую к треугольнику. Результаты вычислений электронной структуры описанных нанокристаллов приведены на Рисунке 2.11.

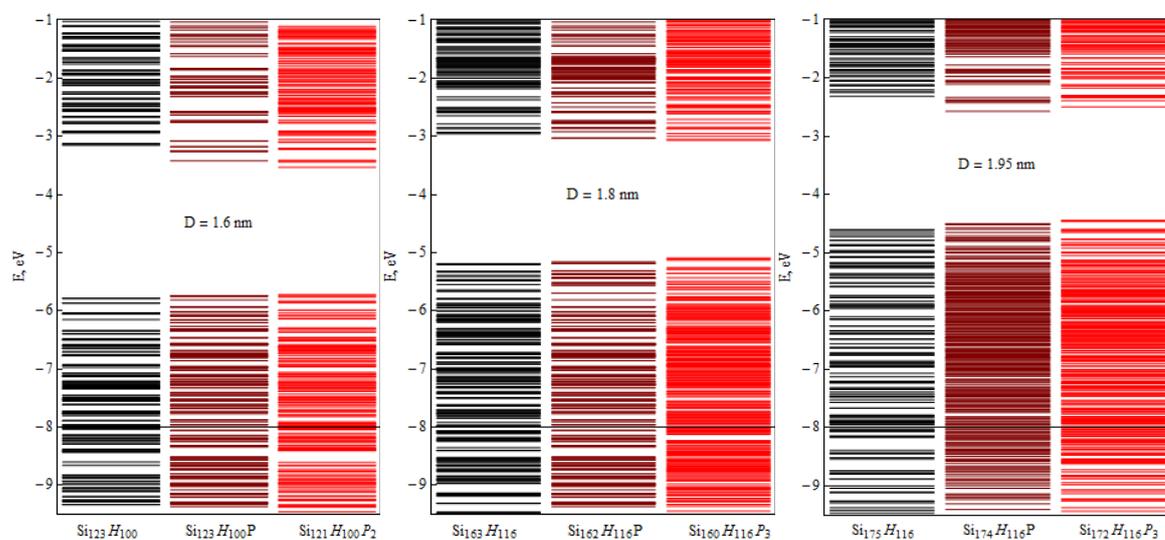


Рисунок 2.11. Электронная структура кремниевых нанокристаллов  $\text{Si}_{123}\text{H}_{100}$ ,  $\text{Si}_{163}\text{H}_{116}$  и  $\text{Si}_{175}\text{H}_{116}$ : чистых (первый столбец), с одним атомом фосфора в центре (второй столбец) и двумя или тремя атомами фосфора (третий столбец).

Видно, что при введении фосфора в кремниевые кристаллиты происходит уменьшение ширины НОМО-LUMO щели в соответствии с количеством примесных атомов. Кроме того, наблюдается изменение нижних состояний в зоне проводимости: увеличение количества атомов фосфора приводит к уменьшению величины синглет-триплетного расщепления, а также расщеплению дублета и триплета в зоне проводимости, что обусловлено нарушением в этом случае тетраэдрической симметрии. Это же обстоятельство способствует изменению структуры валентной зоны.

Для изучения влияния положения атома фосфора внутри нанокристалла на его свойства был поведен расчет электронной структуры кристаллита  $\text{Si}_{175}\text{H}_{116}$ , в котором фосфор последовательно замещал один из атомов кремния в центре, и нескольких (с 1 по 4) координационных сферах, ближайших к центру. Как показывают результаты работы [100], наиболее выгодным с энергетической точки зрения оказывается расположение атома фосфора вблизи центра нанокристалла. Поэтому мы рассматриваем здесь не слишком большие отклонения положения

примеси от центра. Результаты вычислений приведены на Рисунке 2.12.: первый столбец отображает электронную структуру чистого кристаллита, остальные содержат один атом фосфора. Цифры под каждым столбцом обозначают номер координационной сферы, в которую помещался примесный атом, 0 соответствует центральному положению фосфора.

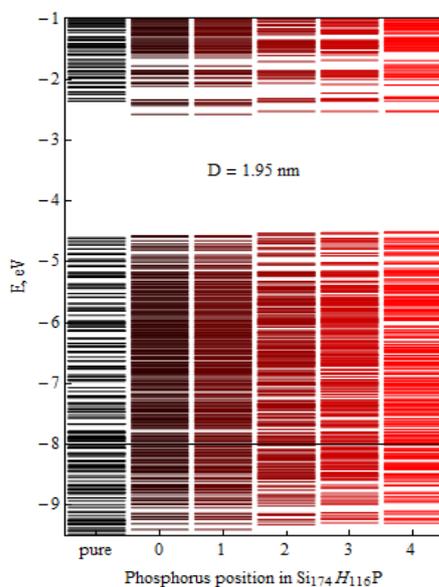


Рисунок 2.12. Электронная структура наннокристалла  $\text{Si}_{175}\text{H}_{116}$  в зависимости от положения атома фосфора внутри кристаллита. Цифры под каждым столбцом обозначают номер соответствующей координационной сферы.

Видно, что при введении фосфора, вне зависимости от его положения внутри нанокристалла, происходит сужение НОМО-LUMO щели. Кроме того, во всех случаях положение атома фосфора слабо сказывается на спектре нанокластера для состояний вблизи запрещенной зоны, а также на величине синглет-триплетного расщепления в зоне проводимости. У рассматриваемого кристаллита  $\text{Si}_{175}\text{H}_{116}$  всего 14 координационных сфер, поэтому вариация положения атома фосфора в пределах первых четырех сфер оказывается, очевидно, не столь существенной для электронной структуры кристаллита. Незначительные отличия в электронных структурах каждого из нанокристаллов вызваны тем, что за счет нецентрального положения атома фосфора меняется симметрия геометрии кристаллита. В связи с этим далее будет рассматриваться только центральное положение примеси.

## Глава 3. Излучательные бесфононные переходы

В данной главе проведен расчет скоростей излучательной бесфононной рекомбинации в нанокристаллическом кремнии с различным химическим составом: рассматриваются как кристаллиты, допированные атомом примеси (P, Li), так и нелегированные квантовые точки с поверхностью, покрытой атомами электроотрицательных элементов (Cl, Br). Обсуждается влияние изменения химического состава кристаллита на его излучательную способность.

### 3.1. Метод расчета

Для расчета скоростей излучательной рекомбинации будем использовать первый порядок нестационарной теории возмущений – золотое правило Ферми:

$$\tau_{if}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{Q}, \sigma} |W_{if}|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega_{\sigma}(\mathbf{Q})) \quad (3.1)$$

В (3.1) суммирование идет по индексам  $\mathbf{Q}$  и  $\sigma$ , отвечающим волновому вектору и поляризации электромагнитной волны, индекс  $i$  обозначает начальное состояние системы,  $f$  – конечное,  $E_i$  и  $E_f$  – энергии соответствующих состояний,  $W_{if} = \langle i | V_{ext}(t) | f \rangle$  – матричный элемент оператора электрон-фотонного взаимодействия

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar e_0^2}{m_0^2 \omega_{\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon V}} (\hat{a}_{\mathbf{q}\alpha} + \hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}^+) \mathbf{e}_{\mathbf{q}\alpha} \hat{\mathbf{p}},$$

определяющий амплитуду излучательного перехода. Здесь  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  – оператор импульса электрона,  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\alpha}$  – единичный вектор поляризации, оператор  $\hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}$  уничтожает, а оператор  $\hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}^+$  рождает фотон с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и поляризацией  $\alpha$ . Объем электромагнитного резонатора обозначен через  $V$ , а диэлектрическая проницаемость среды – через  $\epsilon$ . В данном случае, поскольку среда представляет собой, по сути, композиционный материал – нанокристаллы с одной диэлектрической проницаемостью, встроенные в диэлектрическую матрицу с другой – под  $\epsilon$  следует понимать некую эффективную характеристику, точное определение которой, вообще говоря, само по себе представляет довольно

сложную задачу. В дальнейшем, при расчетах, будет рассматриваться модель уединенного нанокристалла в диэлектрике с позиций макроскопической электродинамики – т.е. нанокристалл будет аппроксимирован шаром радиуса  $R$  с показателем преломления  $n$ , встроенным в среду с показателем преломления  $n_{out}$ .

Из (3.1) видно, что вычисление скоростей излучательной рекомбинации, а также величины матричного элемента  $W_{if}$ , требует знания волновых функций состояний  $i$  и  $f$ , а также энергий соответствующих переходов. Как известно, стационарная теория функционала плотности согласно [89, 90] обоснована только для определения основного состояния системы, поэтому для исследования процессов, связанных с переходом системы в возбужденное состояние, возникает необходимость использования других методов.

В настоящее время разработано довольно большое количество различных первопринципных подходов, позволяющих проводить анализ возбужденных состояний: к примеру, многочастичная теория возмущений, основанная на применении метода функции Грина (GW, Bethe-Salpeter approach [183]), нестационарная теория функционала плотности (TDDFT [184]), методы конфигурационного взаимодействия (CI [185-187]), самосогласованного поля в активном пространстве (CASSCF [188]) и другие. Принципиальной разницей между этими методами является, во-первых, то, что одни (к примеру, TDDFT) способны учитывать только одночастичные возбуждения, в то время как другие (например, модификации CI) могут быть использованы для исследования многочастичных процессов. Во-вторых, только некоторые (к примеру, GW) применимы для описания возбуждений, являющихся следствием изменения количества электронов в системе (charged excitations).

При расчете скоростей излучательной рекомбинации будем полагать, что в зону проводимости возбужден один электрон, последующая рекомбинация которого с единственной дыркой в валентной зоне происходит с испусканием фотона. Для описанного процесса, схематически показанного на Рисунке 3.1., оправдано применение методов группы TDDFT, реализованных в программном комплексе Octopus.

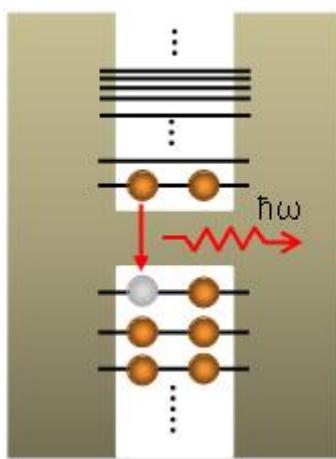


Рисунок 3.1. Схема межзонного излучательного перехода.

Нестационарная теория функционала плотности (TDDFT) была обоснована в работах [184, 187]. Ее теоретической основой служит теорема Рунге-Гросса, где показано, что, аналогично стационарной DFT, многоэлектронной системе можно однозначно поставить в соответствие систему невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором эффективном потенциале. При наличии внешнего поля, зависящего от времени, электронная плотность, построенная на орбиталях Кона-Шема, также становится функцией времени, оставаясь при этом величиной, определяющей свойства реальной рассматриваемой системы. Как и в теории DFT, применение TDDFT в расчетах требует знания явного вида обменно-корреляционного потенциала  $v_{xc}$ , который в свою очередь также должен быть функцией времени. Однако в связи со сложностями в построении такого потенциала, довольно часто используется адиабатическое приближение  $v_{xc}^{adia}$ , а именно:

$$v_{xc}^{adia}[\rho](\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{GS}[\rho(t)](\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

где вид обменно-корреляционного функционала выбирается таким же, как и при расчете основного состояния,  $v_{xc}^{GS}$ , однако считается он на электронной плотности  $\rho$ , зависящей от времени. Таким образом, в подобное приближение изначально заложены две ошибки: исключение эффекта «памяти» функционала, а также использование для него приближения, соответствующего основному состоянию. Несмотря на это, подобный подход довольно часто используется для

исследования одночастичных возбуждений как в линейном, с использованием дипольного приближения, так и нелинейном режимах, а полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом. Расчет спектра одночастичных возбуждений в рамках TDDFT может быть произведен несколькими способами: исследование эволюции системы с помощью прямого решения уравнений TDDFT (3.3) либо применение нестационарной теории возмущений (TDDFPT – time dependent density functional perturbation theory) в случае, если внешнее поле является слабым. Поскольку процесс излучательной рекомбинации рассматривается в рамках теории линейного отклика, расчет соответствующих скоростей может быть проведен с использованием теории TDDFPT, реализованной в методах Стернхеймера [188] или Касиды [182].

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_{ks}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.3)$$

Подход Касиды в настоящее время довольно широко используется при исследовании возбуждений электронных подсистем. Он так же как и метод Стернхеймера основан на применении первого порядка теории возмущений к нестационарному уравнению Кона-Шема, при этом выражение для первой поправки к электронной плотности выглядит следующим образом:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = -e \sum_{i,j} (f_i - f_j) \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_i | \delta V_{ks}(\mathbf{r}, \omega) | \psi_j \rangle}{E_i - E_j - \hbar\omega} + c. c. \quad (3.4)$$

где  $f_i, f_j$  – числа заполнения состояния,

$$\delta V_{ks}(\mathbf{r}, \omega) = V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) + \delta V_H(\mathbf{r}, \omega) + \delta V_{xc}(\mathbf{r}, \omega)$$

или

$$\delta V_{ks}(\mathbf{r}, \omega) = V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) + \int \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \rho^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (3.5)$$

В (3.4) в качестве возмущающего потенциала стоит  $\delta V_{ks}(\mathbf{r}, \omega)$  вместо  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$ . Это обусловлено тем фактом, что наличие внешнего поля приводит к изменению не только электронной плотности, но и потенциала Кона-Шема, как видно из (3.5). В связи с этим в выражении (3.4) разница энергий в знаменателе будет связана с откликом системы на потенциал  $\delta V_{ks}(\mathbf{r}, \omega)$ , а не на  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$ .

В выражении (3.4) можно выделить функцию

$$\chi_{ks}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -e \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}')}{E_i - E_j - \hbar\omega} + c. c., \quad (3.6)$$

которая определяет отклик системы невзаимодействующих частиц на внешнее возмущение. Тогда связь между  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$  и изменением потенциала Кона-Шема с учетом наличия внешнего возмущения будет выглядеть следующим образом:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi_{ks}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{ks}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (3.7)$$

Согласно выражению для функции  $\chi_{ks}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  (3.6), ее полюса определяют разницу энергий между занятыми и свободными состояниями Кона-Шема. Аналогичным образом можно записать еще одно определение для связи между функцией поляризуемости системы, внешним возмущением и поправкой к электронной плотности:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (3.8)$$

В (3.8) полюса функции  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  определяют реальный отклик многоэлектронной системы на присутствие внешнего поля. Это утверждение справедливо, поскольку, как уже было ранее отмечено, вычисленная в рамках теории DFT электронная плотность соответствует реальной системе. Поскольку в (3.7) и (3.8)  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$  должны быть равны между собой, то для связи между функциями  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  и  $\chi_{ks}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , используя соотношение (3.5), можно получить уравнение типа Дайсона в операторной форме:

$$\hat{\chi} = (1 - \hat{\chi}_{ks}(\hat{f}_{xc} + \hat{v}_c))^{-1} \hat{\chi}_{ks},$$

где  $f_{xc}$  и  $v_c$  — ядра обменно-корреляционного и Хартриевского потенциалов соответственно. Однако более удобной для решения оказывается матричная формулировка данного уравнения. Введем в (3.4) функцию  $P_{ai}(\omega)$  следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{ai}(\omega) &= \frac{(f_a - f_i)}{E_a - E_i - \hbar\omega} \int \psi_i(\mathbf{r}') \psi_a^*(\mathbf{r}') \delta V_{ks}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \\ P_{ia}(\omega) &= \frac{(f_a - f_i)}{E_a - E_i + \hbar\omega} \int \psi_a(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}') \delta V_{ks}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.9)$$

Тогда первая поправка к электронной плотности примет вид:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = -e \sum_{ia} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) P_{ai}(\omega) + \psi_i(\mathbf{r}) \psi_a^*(\mathbf{r}) P_{ia}(\omega) \quad (3.10)$$

В (3.10) полюсы функции  $P_{ai}(\omega)$  будут определять энергии переходов в

возбужденные состояния. Вводя обозначения

$$v_{ai}(\omega) = \int \psi_i(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}, \omega) \psi_a^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$K_{kl,mn}(\omega) = \int \int \psi_k(\mathbf{r}) \psi_l^*(\mathbf{r}) f_{Hxc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \psi_m(\mathbf{r}') \psi_n^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

и используя соотношения (3.5), (3.9), (3.10), на функции  $P_{ij}(\omega)$  можно получить уравнение в матричной форме в случае, если функция, описывающая внешнее возмущение, является действительной:

$$\left( Re(\mathbf{P}(\omega)) \right) = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} (\omega^2 - \mathbf{\Omega}(\omega))^{-1} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{v}(\omega), \quad (3.11)$$

где

$$S_{ij,kl} = \frac{\delta_{ik} \delta_{jl}}{(f_k - f_l)(E_l - E_k)}$$

$$\Omega_{ij,kl} = \delta_{ik} \delta_{jl} (E_l - E_k)^2 + 4 \sqrt{(f_i - f_j)(E_j - E_i) K_{ij,kl}(\omega)} \sqrt{(f_k - f_l)(E_l - E_k)}$$

Из (3.11) следует, что для определения полюсов функции  $P_{ij}(\omega)$  необходимо решить уравнение Касиды:

$$\widehat{\mathbf{\Omega}} F_i = \omega_i^2 F_i \quad (3.12)$$

Собственные значения оператора  $\widehat{\mathbf{\Omega}}$  представляют собой квадраты энергий переходов в возбужденные состояния, а, зная собственные функции, как показано в [182], можно определить соответствующие силы осциллятора. Преимущество данного подхода состоит в том, что, поскольку уравнение (3.12) определяет задачу на собственные функции и собственные значения, зная волновые функции занятых и свободных состояний можно сразу получить значения спектра возмущений не прибегая к процедуре самосогласования, работая при этом в довольно широком интервале энергий. Это выгодно отличает метод Касиды от метода, основанного на явном решении уравнений TDDFT, а также подхода Стернхеймера, поскольку последние позволяют за одну процедуру получить вероятности и энергии одночастичных переходов только для конкретной частоты. Стоит также отметить, что все три метода, будучи построенными на основе TDDFT являются эквивалентными и представляют собой различные формулировки теории линейного отклика. На основе всего вышеизложенного при расчете спектра одночастичных возбуждений был использован подход Касиды.

Прежде чем перейти к результатам, полученным с помощью данного метода, стоит отметить, что при решении задачи о возбужденных состояниях приходится также сталкиваться с проблемой, связанной с корректным определением ширины запрещенной зоны (*Band-Gap problem*). Величина  $E_g$  оказывается сильно заниженной при применении теории Кона-Шема к расчетам зонной структуры объемных материалов по сравнению с экспериментом, что обусловлено тем фактом, что функционал Кона-Шема не является непрерывной функцией при изменении количества электронов в системе (*derivative discontinuity*). В связи с этим было разработано довольно много различных подходов для учета этой ошибки: применение уравнения Бете-Солпитера (метод функции Грина) [183], использование модельного потенциала Беке-Джонсона [189], метод  $\Delta$ SCF [190] и другие. Тем не менее, стоит отметить, что в случае одночастичных возбуждений, количество электронов в системе не меняется, и, как показано в работе [191], кроме поправки к ширине запрещенной зоны следует учитывать еще электронно-дырочное взаимодействие, которое для нанокристаллов с размерами более 1.2 нм практически полностью компенсирует поправку к ширине запрещенной зоны. Однако для объемного материала это перестает быть справедливым. Поскольку в данном случае расчет скоростей излучательной рекомбинации был проведен для кристаллитов размерами 1-2 нм, поправка к величине  $E_g$  не учитывалась.

Для дальнейшего расчета скоростей излучательной рекомбинации в выражении (3.1) было произведено суммирование по всем волновым векторам, а также выполнен переход к матричному элементу оператора координаты согласно [34]:

$$\tau_R^{-1} = \frac{4e_0^2 (x_{eh}^2 + y_{eh}^2 + z_{eh}^2) (E_i - E_f)^3 n_{out} \kappa}{3\hbar^4 c^3}, \quad (3.13)$$

где  $n_{out}$  – показатель преломления окружающей нанокристалл среды, а

$$\kappa = \left( \frac{3n_{out}^2}{2n_{out}^2 + n^2} \right)^2 \quad (3.14)$$

– локальный полевой фактор для нанокристалла, находящегося в однородном

поле, учитывающий разницу в показателях преломления нанокристалла ( $n$ ) и окружающего его материала ( $n_{out}$ ) [192]. В случае, когда окружающим материалом является вакуум,  $n_{out} = 1$ , а

$$\kappa = \frac{9}{(2+n^2)^2}. \quad (3.15)$$

Матричные элементы, как уже было отмечено ранее, были получены с использованием метода Касиды. Поскольку расчет  $\tau^{-1}$  был проведен для нанокристаллов в вакууме,  $n_{out}$  было выбрано равным 1. Величина  $n^2$  полагалась равной 12, что соответствует значению, характерному для объемного кремния. В этом случае величина  $n_{out}\kappa$  в формуле (3.13) примет значение 0.046. Стоит отметить, что в пределе малых размеров кристаллитов величина  $n$  должна стремиться к значению показателя преломления  $n_{out}$ , тогда  $n_{out}\kappa = n_{out}$ . В случае, когда средой является вакуум  $n_{out}\kappa = 1$ , а для матрицы диоксида кремния  $n_{out}\kappa = 2$ . Таким образом, разброс в значениях  $n_{out}\kappa$  составляет практически два порядка, поэтому рассчитанные значения скоростей излучательной рекомбинации могут рассматриваться как нижняя граница скоростей в реальном случае.

### 3.2. Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллах кремния, пассивированных атомами H, Cl, Br

Для расчета скоростей излучательной рекомбинации в нанокристаллическом кремнии, пассивированном атомами водорода и галогенов (Br, Cl), были применены методы и подходы, описанные в разделе 3.1.

Таблица 3.1. Скорости излучательных (бесфононных) основных переходов  $\tau^{-1}$  (мс<sup>-1</sup>) для исследуемых нанокристаллов.

	Si <sub>35</sub> X <sub>36</sub>	Si <sub>59</sub> X <sub>60</sub>	Si <sub>87</sub> X <sub>76</sub>	Si <sub>123</sub> X <sub>100</sub>	Si <sub>147</sub> X <sub>100</sub>	Si <sub>163</sub> X <sub>116</sub>	Si <sub>175</sub> X <sub>116</sub>
X = H	370	12	1.56	2.97	29	6.13	35
X = Cl	0.003	42	0.24	4.18	0.43	30	0.13
X = Br	0.003	0.3	0.036	170	0.015	3.08	0.35

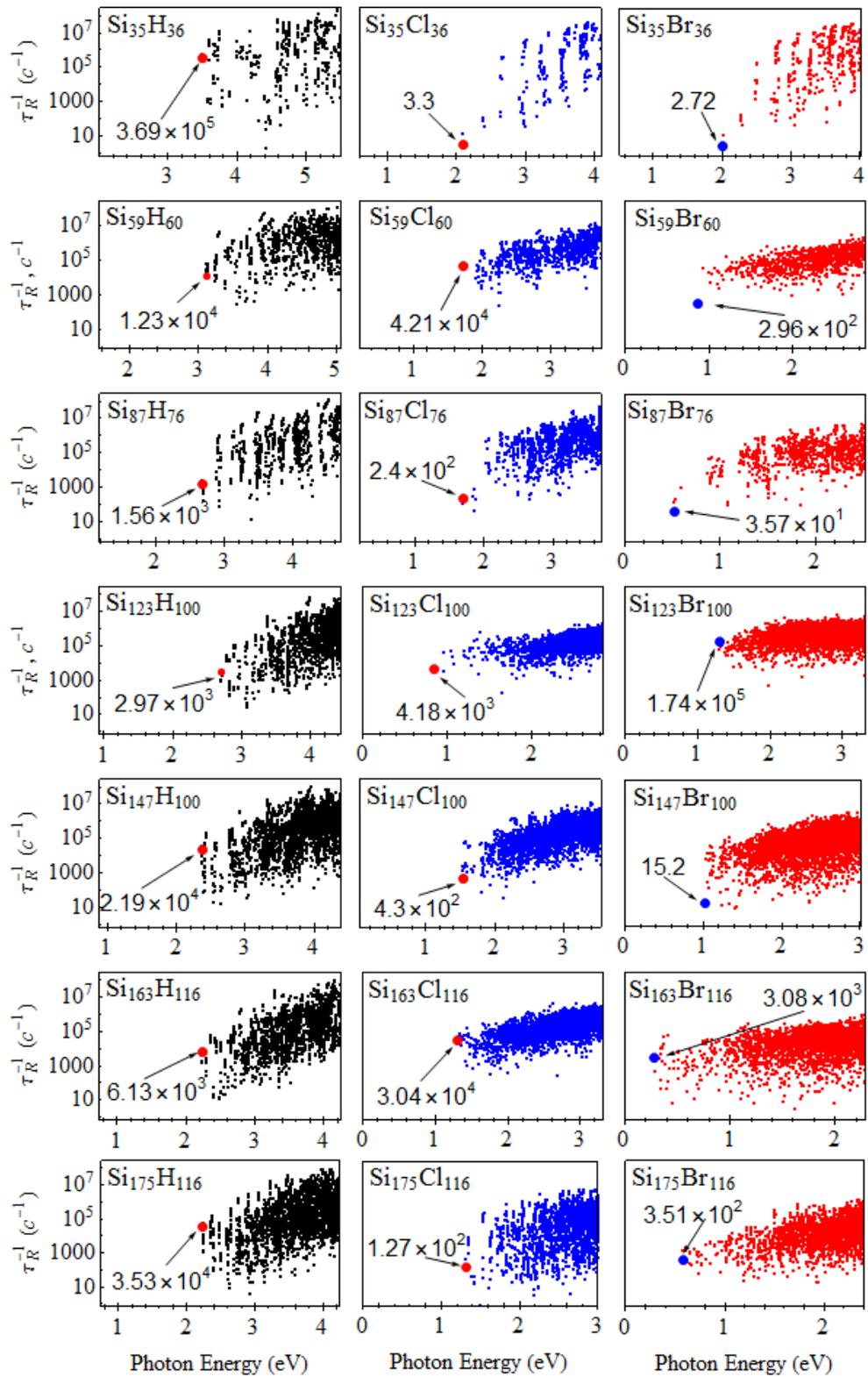


Рисунок 3.2. Скорости основных излучательных переходов в нанокристаллах кремния, пассивированных атомами H, Cl, Br.

Как было показано в главе 2, волновые функции, соответствующие основному переходу для кристаллитов, пассивированных атомами галогенов, имеют значительное перекрытие в  $\mathbf{k}$ -пространстве, в то время как

пространственно они оказываются сильно разнесенными. Это приводит к тому, что, как видно из Таблицы 3.1, скорости основных излучательных переходов, идущих без участия фононов, в нанокристаллах кремния не превышают  $5 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ . При этом можно заметить, что замена водородного покрытия на галогеновое чаще всего приводит к уменьшению скорости перехода, и в случае, когда покрывающим элементом является бром, это уменьшение становится, как правило, более значительным.

Расчеты показывают, что и для переходов с большими энергиями фотонов  $\hbar\omega$  тенденция, описанная выше, сохраняется. В целом, с ростом энергии фотонного перехода, скорость излучательной рекомбинации растет для любого из трех рассматриваемых здесь вариантов покрытия поверхности нанокристалла, как показано на Рисунке 3.2. Однако скорости переходов в нанокристаллах, покрытых бромом, остаются ниже, чем в нанокристаллах, покрытых хлором, которые, в свою очередь, уступают по величине скоростям переходов в нанокристаллах с водородным покрытием.

Сказанное наглядно иллюстрирует Рисунок 3.3, на котором представлена частотная зависимость мнимой части диэлектрической функции нанокристалла

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2\gamma}{\pi V} \left( \frac{2\pi e}{m_0 \omega} \right)^2 \sum_{e,h} \frac{|P_{eh}|^2}{(\varepsilon_e - \varepsilon_h - \hbar\omega)^2 + \gamma^2}, \quad (3.16)$$

где  $m_0$  – масса свободного электрона,  $P_{eh}$  – матричный элемент дипольного перехода,  $\varepsilon_e$  и  $\varepsilon_h$  – электронные и дырочные энергии в зоне проводимости и валентной зоне соответственно, а объем электромагнитного резонатора  $V$  часто принимают равным объему суперъячейки, в которой производятся вычисления (см., например, работы [193, 194]). В (3.16) для  $\delta$ -функции использована ее аппроксимация лоренцианом с полушириной  $\gamma$ , которая при расчетах принималась равной 10 мэВ подобно [39].

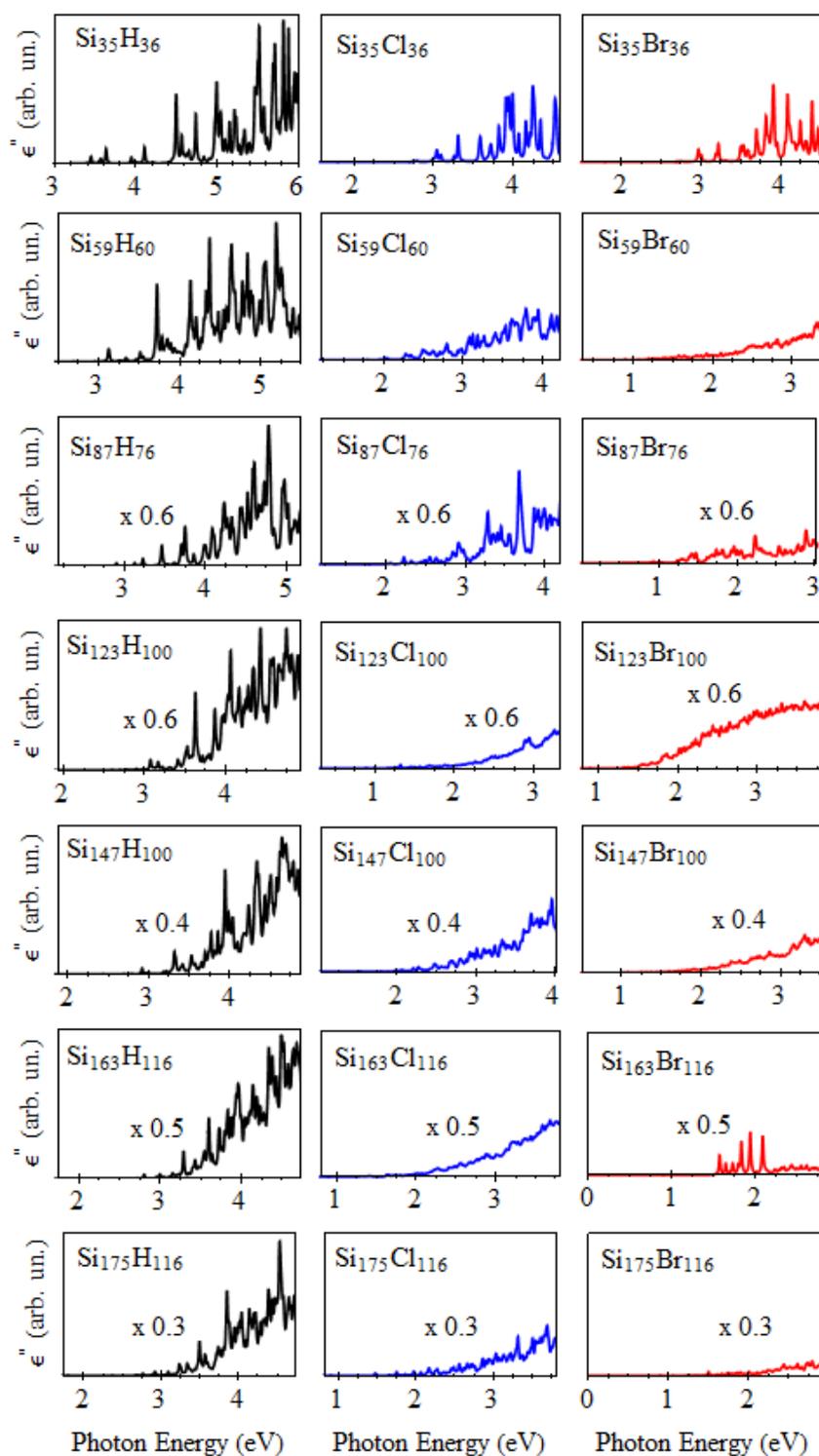


Рисунок 3.3. Зависимость мнимой части диэлектрической функции нанокристаллов кремния от энергии фотона.

Согласно выражению (3.1), которое после преобразований переходит в выражение (3.13), для вероятности межзонного перехода в единицу времени электрона из состояния  $i$  в состояние  $f$  за счет излучения фотона (все равно, какой частоты), эта вероятность складывается из вероятностей  $\tau_{eh}^{-1}$  этого же перехода за

счет конкретного фотона с определенными волновым вектором и поляризацией. Если, при этом, уширить  $\delta$ -функцию, подобно тому как это было сделано в (3.16), можно получить для  $\tau_{eh}^{-1}$  следующее выражение:

$$\tau_{eh}^{-1} = \frac{2\gamma}{\pi V} \left( \frac{2\pi e_0}{m_0 \omega} \right)^2 \frac{|p_{eh}|^2}{(E_e - E_h - \hbar\omega)^2 + \gamma^2} \times \frac{\omega \kappa}{2n_{out}^2}. \quad (3.17)$$

Учитывая принятое нами равенство  $n_{out} = 1$ , можно получить связь мнимой части диэлектрической функции с вероятностями переходов в виде:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\omega \kappa} \sum_{e,h} \tau_{eh}^{-1} \quad (3.18)$$

Таким образом, функция  $\varepsilon''(\omega)$ , задающая, фактически, спектр поглощения электромагнитной волны, определяется суммой скоростей всех возможных электронно-дырочных однофотонных переходов. Соответственно, рассчитав зависимость  $\varepsilon''(\omega)$ , можно получить наглядное представление об интенсивностях межзонных излучательных переходов в широком диапазоне энергий или частот.

Как видно из Рисунка 3.3., пассивация нанокристаллов кремния хлором приводит к некоторому ослаблению интенсивностей электронно-дырочных переходов по сравнению со случаем водородной пассивации не только для основного перехода или переходов, близких к основному, но и в области существенно более высоких частот. Пассивация атомами брома усиливает этот эффект, что является, по всей видимости, следствием более сильного пространственного разделения электронной плотности в зоне проводимости и в валентной зоне также и для возбужденных состояний подобно тому, как это имело место для НОМО и LUMO состояний. В результате, поглощающая способность нанокристаллов кремния, покрытых бромом, оказывается самой низкой. Напротив, нанокристаллы с водородным покрытием поглощают электромагнитную энергию эффективнее остальных. Здесь, правда, следует заметить, что нанокристаллы, пассивированные бромом, способны поглощать фотоны, как правило, в более широком диапазоне энергий, чем нанокристаллы с атомами хлора. Те, в свою очередь, поглощают в более широком диапазоне, чем

нанокристаллы с водородным покрытием. Это обусловлено постепенным уменьшением (хотя и немонотонным) ширины запрещенной зоны в нанокристаллах кремния при переходе от водородной пассивации к пассивации хлором и далее – бромом.

Как видно на Рисунке 3.2., вблизи (по энергии) основного излучательного перехода расположено довольно много других переходов. Очевидно, при конечной температуре, переходы с энергиями больше, чем ширина запрещенной зоны становятся также возможными и могут давать вклад в люминесценцию. Для того чтобы оценить скорость излучательной рекомбинации при конечной температуре, необходимо учесть вклады всех возможных переходов, принимая во внимание вероятность занятости возбужденных состояний:

$$\tau^{-1}(T) = \frac{\sum_{i,f} \tau_{R,if}^{-1} \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \varepsilon_g)/k_B T]}{\sum_{i,f} \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \varepsilon_g)/k_B T]}, \quad (3.19)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Результаты расчетов представлены на Рисунке 3.4. для нанокристаллов, химические формулы которых были приведены в Таблице 2.1.

Видно, что конечная температура практически не оказывает влияния на скорости излучательной рекомбинации в гидрогенизированном нанокристаллическом кремнии. В то же время в нанокристаллах, пассивированных хлором или бромом, наблюдается в некоторых случаях существенный (на 1 – 3 порядка), рост скоростей излучательных переходов, особенно для кристаллитов больших размеров (с радиусом больше 8 Å).

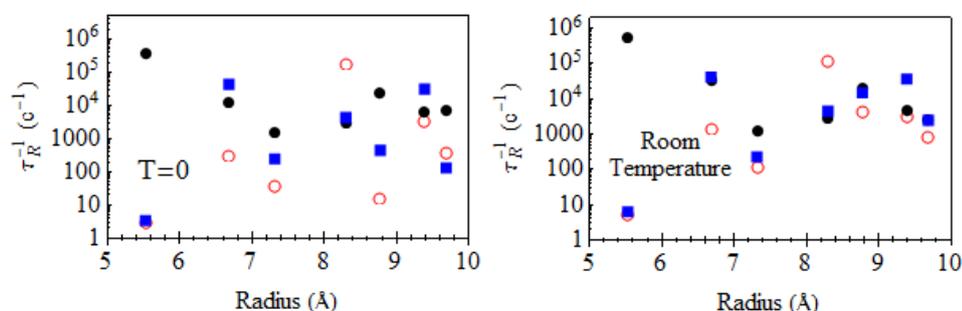


Рисунок 3.4. Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллическом кремнии с поверхностью, пассивированной водородом (точки), хлором (квадраты) и бромом (круги) для основного электронно-дырочного перехода, что эквивалентно нулевой температуре (слева), и при комнатной температуре (справа).

Также стоит отметить, что как при нулевой, так и при комнатной температуре в кристаллитах, пассивированных водородом, скорости излучательной рекомбинации принимают значения близкие к величине  $10^4 \text{ с}^{-1}$  за исключением кристаллита  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ , где скорость электронно-дырочного перехода оказывается довольно высокой. В нанокластерах с хлором или бромом при нуле температур наблюдается разброс скоростей электронно-дырочных излучательных переходов в довольно широкой области значений (до 5 порядков) для всех размеров, что, по-видимому, связано с сильным влиянием поверхности на электронные свойства кристаллитов. С другой стороны, при комнатной температуре для кристаллитов с радиусом больше  $8 \text{ \AA}$  скорости излучательной рекомбинации группируются в области 1 порядка в случае пассивации хлором и 2 порядков – в случае пассивации бромом вблизи значения  $10^4 \text{ с}^{-1}$ , становясь, таким образом, близкими к значениям, полученным для гидрогенизированных кристаллитов. Таким образом, можно заключить, что пассивация хлором или бромом, в целом, не приведет к сколь-нибудь заметному ускорению излучательных переходов по сравнению со случаем водородной пассивации также и при комнатной температуре.

### **3.3 Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллическом кремнии, легированном атомами P, Li**

Расчет скоростей излучательной рекомбинации в нанокристаллах с донорами был проведен аналогично процедуре, описанной в разделах 3.1, 3.2. Результаты расчетов для широкого диапазона частот представлены на Рисунке 3.5., где жирными точками обозначены скорости, соответствующие основному электронно-дырочному переходу, когда электрон переходит с нижнего уровня в зоне проводимости на верхний уровень в валентной зоне. Как и в предыдущем разделе, таким переходам можно условно приписать нулевую температуру, полагая, что оба электрона в зоне проводимости (один – эмитированный донором, другой – релаксированный после лазерной накачки) занимают только нижний энергетический уровень и не возбуждаются в вышележащие состояния.

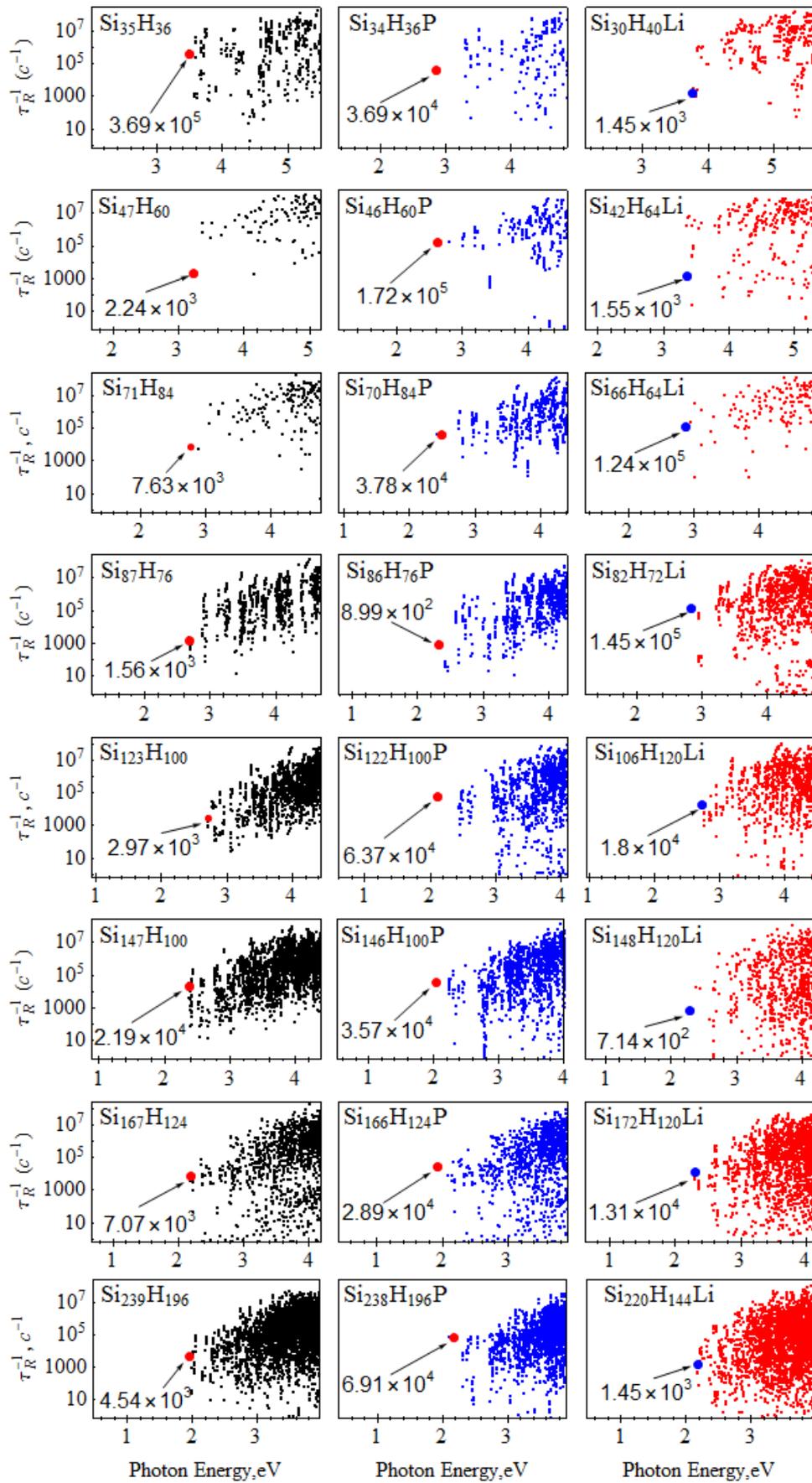


Рисунок 3.5. Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллическом кремнии в зависимости от размера кристаллита и типа примеси.

На Рисунке 3.6. (слева) видно, что, в целом, кристаллиты, легированные фосфором, демонстрируют более быстрые основные переходы (со скоростями, варьирующимися в области  $10^4$ - $10^5$   $\text{c}^{-1}$ ), чем легированные литием или нелегированные кристаллиты. Некоторое исключение составляет кристаллит  $\text{Si}_{86}\text{H}_{76}\text{P}$ , в котором основной излучательный переход оказывается очень медленным. В то же время кристаллиты  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ ,  $\text{Si}_{66}\text{H}_{64}\text{Li}$  и  $\text{Si}_{82}\text{H}_{72}\text{Li}$  обладают довольно высокими скоростями рекомбинации, близкими к  $10^5$   $\text{c}^{-1}$ . Также видно, что разброс скоростей для нанокристаллов с фосфором и нелегированных нанокристаллов примерно одинаков: скорости лежат, фактически, в области, охватываемой одним порядком величины, особенно, если исключить из рассмотрения «особые» кристаллиты  $\text{Si}_{86}\text{H}_{76}\text{P}$  и  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ . С другой стороны, нанокристаллы с литием характеризуются широким разбросом скоростей (около трех порядков), что может являться следствием перестроения основного состояния в зоне проводимости с увеличением размера нанокристалла, как показано на Рисунке 2.8. в Главе 2.

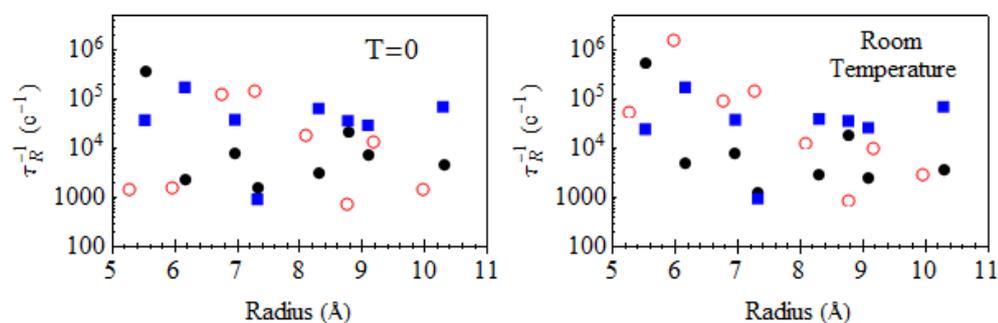


Рисунок 3.6. Скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллах без примеси (точки), с примесью фосфора (квадраты) или лития (круги) для нулевой (слева) и комнатной (справа) температуры.

Так же как и в случае галоген-пассивированных нанокристаллов, в нанокристаллах с донорами прослеживается зависимость скоростей излучательной рекомбинации от температуры, как показано на рис.3.6. (справа). Во-первых, стоит обратить внимание на то, что скорости излучательной рекомбинации нанокристаллов, легированных фосфором, остаются практически неизменными – статистическое усреднение фактически не изменяет их значений.

Это говорит о том, что излучательные переходы с энергиями немного больше ширины запрещенной зоны либо вообще отсутствуют, либо имеют низкую эффективность и слабо влияют на скорости излучательных переходов. Нанокристаллы с литием, ведут себя противоположным образом. Как минимум для двух наименьших кристаллитов значения скоростей резко увеличиваются – на 1-3 порядка. В результате для шести из восьми нанокристаллов скорости варьируются в диапазоне значений от  $10^4$  до  $10^6$  с<sup>-1</sup>, и четыре наименьших кристаллита с литием демонстрируют более быстрые излучательные переходы по сравнению с близкими по размеру нанокристаллами с фосфором. Скорости излучательных переходов в чистых кристаллитах изменяются не сильно. Для некоторых из них (два наименьших) скорости оказываются в несколько раз выше, в то время как для  $\text{Si}_{87}\text{H}_{76}$  и  $\text{Si}_{163}\text{H}_{116}$  они становятся в несколько раз ниже.

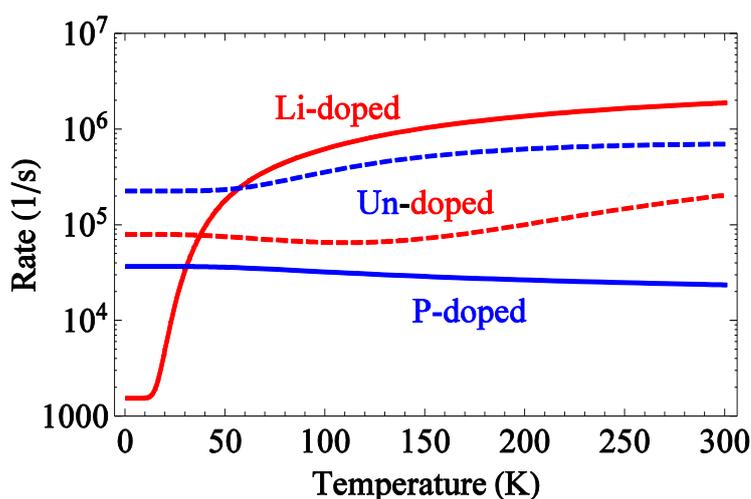


Рисунок 3.7. Скорости излучательной рекомбинации как функции температуры для нанокристаллов  $\text{Si}_{34}\text{H}_{36}\text{P}$  и  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$  (сплошные кривые) и для чистых нанокристаллов, являющихся их «прототипами»:  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$  и  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}$  (штриховые кривые). Кривые для допированного нанокристалла и его «прототипа» – одного цвета.

На Рисунке 3.7, для наглядности, представлены температурные зависимости скоростей излучательной рекомбинации в самых маленьких из рассматриваемых здесь нанокристаллов  $\text{Si}_{34}\text{H}_{36}\text{P}$  и  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}\text{Li}$ , а также, для сравнения, в их беспримесных «прототипах» – нанокристаллах  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$  и  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}$ . Для нанокристалла с литием скорость рекомбинации очень резко возрастает и уже при температурах порядка азотных становится на порядок выше, чем в таком же

нанокристалле без лития, хотя изначально (т.е., при  $T \rightarrow 0$ ) картина была диаметрально противоположной, и скорость рекомбинации в нанокристалле без лития была выше почти на два порядка. В обоих чистых нанокристаллах скорости рекомбинации незначительно (в несколько раз) возрастают, причем в нанокристалле  $\text{Si}_{42}\text{H}_{64}$  это возрастание является немонотонным. В нанокристалле с фосфором наблюдается совсем незначительное и монотонное снижение скорости излучательной рекомбинации.

Таким образом, наличие конечной температуры практически не оказывает влияния на скорости излучательной рекомбинации в нанокристаллах с фосфором, и приводит к слабому изменению в нелегированных нанокристаллах. В то же время скорости излучательных переходов для нанокластеров с литием оказываются на порядки выше, что обусловлено высокой плотностью состояний вблизи энергии основного перехода, для которой  $\hbar\omega - \varepsilon_g \leq k_B T$ .

На рис. 3.8. представлена зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии фотона в одном и том же энергетическом окне шириной 3 эВ, верхняя граница которого была больше ширины запрещенной зоны нанокристалла на 2.5 эВ. Надо обратить внимание, что на рис. 3.7. в каждом из рядов наряду с нанокристаллами без примеси и с фосфором, имеющими практически одинаковый количественный состав атомов, помещены также и нанокристаллы с литием, у которых, вообще говоря, состав атомов иной. Тем не менее, размеры нанокристаллов (и количество атомов кремния в них), находящихся в одном ряду, близки. Поэтому их сопоставление выглядит вполне корректным.

Видно, что функции  $\epsilon''(\omega)$  для «чистых» кристаллитов и кристаллитов с донорами ведут себя похожим образом в случаях, когда размеры кристаллитов не слишком велики (верхние пять рядов). При увеличении размеров (начиная с ряда б) становится заметным уменьшение поглощения в нанокристаллах с донорами. При этом поглощающая способность нанокристаллов с литием оказывается существенно слабее, чем у нанокристаллов с фосфором.

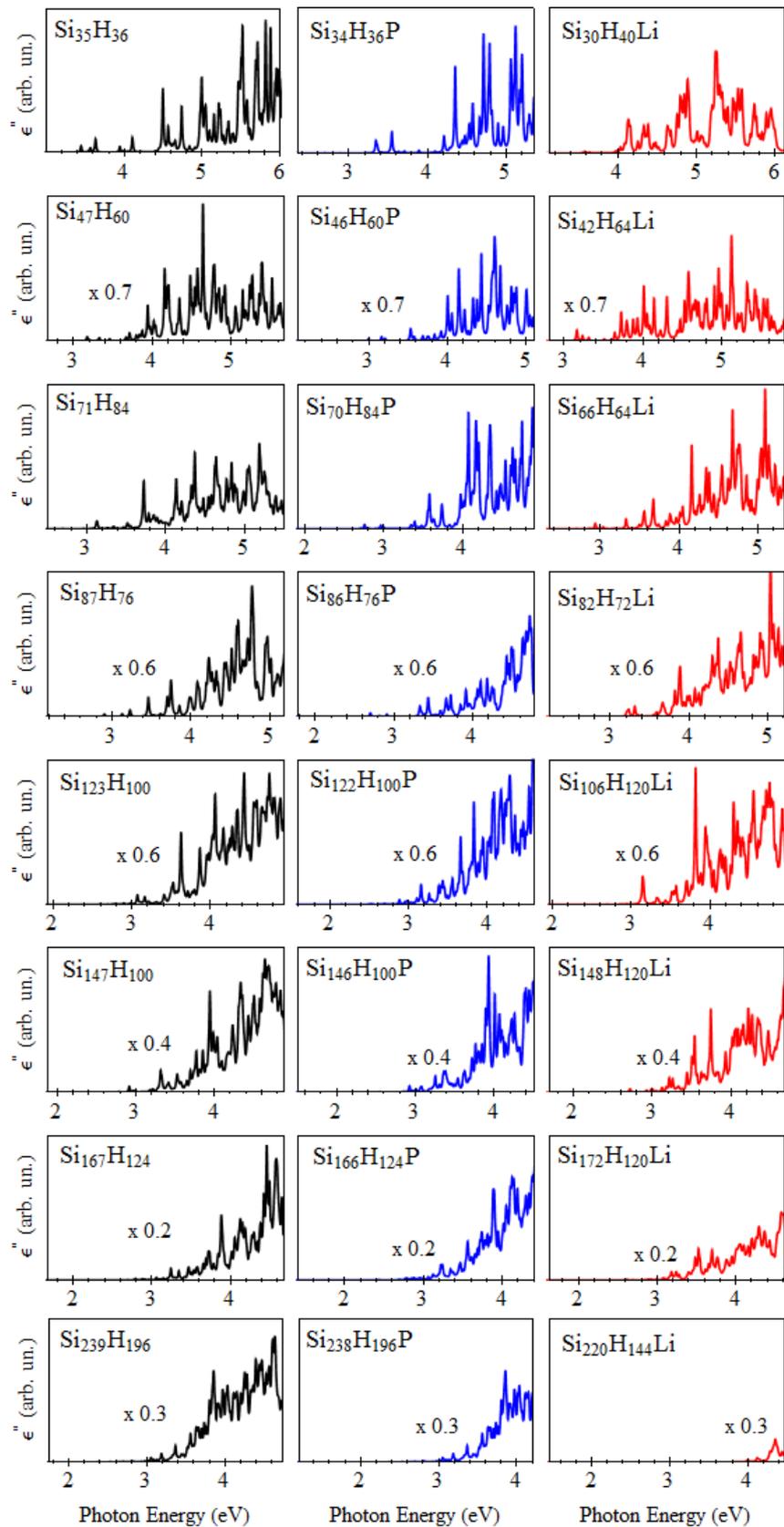


Рисунок 3.8. Зависимость мнимой части диэлектрической функции нанокристаллов кремния от энергии фотона.

## Глава 4. Оже-рекомбинация в нанокристаллах кремния

В данной главе проведен расчет скоростей Оже-рекомбинации в нанокристаллическом кремнии с различным химическим составом: рассматриваются Н-пассивированные кристаллиты с одним атомом лития, одним атомом фосфора, а также кремниевые нанокристаллы без примесей с поверхностью, пассивированной атомами Cl или Br. Обсуждается влияние допирования и изменения типа поверхности на скорости безызлучательных переходов, а также проводится сравнение с соответствующими скоростями излучательных процессов, полученными в главе 3.

### 4.1. Метод расчета

Как было отмечено в главе 1, для оценки эффективности фотонной генерации в нанокристаллах, необходимо учитывать не только излучательные, но также и безызлучательные процессы. В частности, при рассмотрении модели одиночного кремниевого кристаллита с полностью пассивированными оборванными связями, по существу единственным возможным безызлучательным процессом оказывается только Оже-рекомбинация, механизм которой представлен на Рисунок 4.1. Стоит отметить, что подобный процесс является двухчастичным и возможен как при наличии в исходном состоянии двух электронов и одной дырки (*eeh*-тип, Рисунок 4.1.), так и двух дырок и электрона (*hhe*-тип). В данном случае, поскольку рассматриваются нанокристаллы с донорами, внимание будет уделено расчету скоростей *eeh*-процесса, в котором изначально электроны находятся в основном состоянии зоны проводимости, а затем, взаимодействуя, один переходит в валентную зону, а второй – на какой-то вышележащий уровень в зоне проводимости.

Расчет скоростей Оже-рекомбинации был проведен в рамках первого порядка теории возмущений на основе золотого правила Ферми:

$$\tau_{A,if}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{if}|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (4.1)$$

где  $E_f$  и  $E_i$  – двухчастичные энергии конечного и начального состояний,  $U_{if}$  –

матричный элемент оператора межэлектронного кулоновского взаимодействия. При использовании выражения (4.1) возникает необходимость корректного определения состояний  $i$  и  $f$ , а также вида оператора электрон-электронного взаимодействия  $\hat{U}$ .

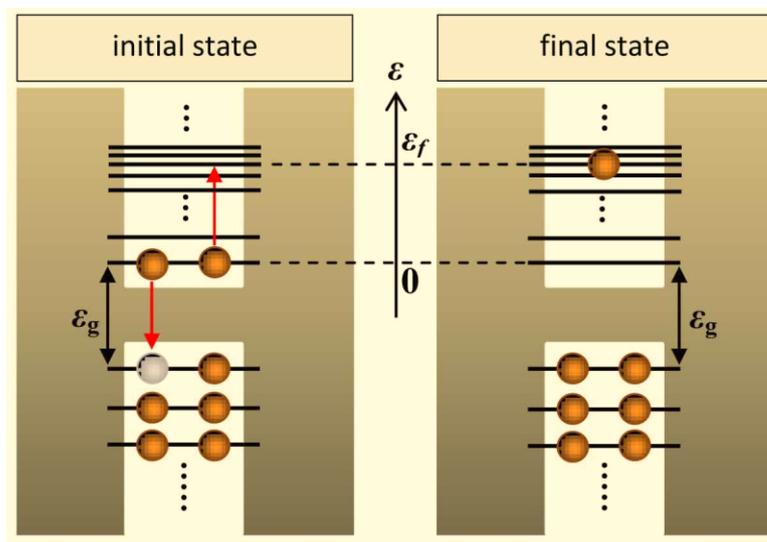


Рисунок 4.1. Схематичное представление механизма Оже-рекомбинации  $eeh$ -типа.

Начальное и конечное состояния  $i$  и  $f$  в выражении (4.1) являются двухчастичными и должны быть описаны как функциями валентной зоны, так и зоны проводимости, рассчитанными с учетом наличия возмущения, описываемого оператором  $\hat{U}$ . Как уже было отмечено в главе 3, стационарная теория функционала плотности (DFT) не позволяет рассчитывать энергии и волновые функции возбужденных состояний, в связи с чем приходится прибегать к использованию других методов для их определения, среди которых для расчета Оже-процесса возможно использовать только те, которые способны учитывать многочастичные возбуждения. Таковыми являются, к примеру, отмеченные в главе 3 методы функции Грина (GW) или подходы типа CAS-SCF. Однако стоит отметить следующее. Поскольку рассматриваются кристаллиты размерами 1-2 нм, у которых ширина межзонной энергетической щели варьируется в пределах от 3.5 до 1.7 эВ, электрон, перешедший в более высокое состояние по энергии в зоне проводимости, обладает энергией примерно равной ширине НОМО-LUMO щели. Таким образом, для описания Оже-процесса необходим расчет не только всех

возбужденных состояний вплоть до этой энергии, отсчитанной от дна зоны проводимости, но и тех, что попадают в некоторое (небольшое) энергетическое окно выше. Ширина этого окна определяется сходимостью метода: волновая функция возбужденного состояния формируется как суперпозиция волновых функций зоны проводимости, полученных в рамках стационарного DFT с некоторыми коэффициентами, определяющими их вклад в соответствующее состояние. Если учесть только состояния с энергиями строго меньше или равными энергии перехода, то вклад вышележащих состояний в волновую функцию не будет учтен, и состояние будет определено неверно. Стоит также отметить, что даже для самых маленьких из рассматриваемых кристаллитов плотность состояний при таких энергиях оказывается довольно большой (количество состояний, которые необходимо учитывать, порядка 100, а количество различных двухчастичных функций и возможных переходов на несколько порядков больше), в связи с чем применение многочастичных методов оказывается довольно трудоемкой задачей даже при использовании суперкомпьютерных вычислений. В связи с этим в качестве волновых функций начальных и конечных состояний использовались произведения соответствующих волновых функций Кона-Шема аналогично подходу, использованному в [195, 196]:

$$\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2), \quad \psi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_3(\mathbf{r}_1)\psi_4(\mathbf{r}_2),$$

где  $\psi_a(\mathbf{r}_1)$  – Кон-Шемовская волновая функция под номером  $a$  для первого электрона. Поскольку мы рассматриваем в работе, фактически, только бесспиновые электронные состояния, нет необходимости в построении симметричных или антисимметричных по перестановкам частиц волновых функций. Поэтому двухчастичные функции начального и конечного состояний выбираем здесь в виде произведения двух одночастичных функций.

При определении оператора электрон-электронного взаимодействия  $\hat{U}$  в нанокристаллах кремния, необходимо учитывать несколько слагаемых: одно связано с экранированным кулоновским взаимодействием электронов между собой, а другое – с полем наведенных поляризационных зарядов на границе

кристаллита. Первое слагаемое, как правило, определяется с помощью введения обратной диэлектрической функции  $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ :

$$U_{SCR}(\mathbf{r}) = \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_C(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4.2)$$

где  $U_{SCR}(\mathbf{r})$  – экранированный, а  $U_C(\mathbf{r}) = 1/\epsilon_{NC}r$  – прямой кулоновский потенциал,  $\epsilon_{NC}$  – диэлектрическая проницаемость кристаллита. Поскольку для обратной диэлектрической функции справедливо равенство  $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , где  $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – функция, связанная с нелокальностью экранировки [197],  $U_{SCR}(\mathbf{r})$  будет содержать два слагаемых:

$$U_{SCR}(\mathbf{r}) = U_C(\mathbf{r}) + U_{SR}(\mathbf{r}),$$

Где  $U_{SR}(\mathbf{r})$  – короткодействующий потенциал, определяемый функцией  $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Далее, для удобства, вместо этой функции будем пользоваться обозначением  $\epsilon^{-1}$ . Таким образом, оператор электрон-электронного взаимодействия  $\hat{U}$  будет содержать дальнедействующую и короткодействующую составляющие:

$$\hat{U} = \hat{U}_{LR} + \hat{U}_{SR}, \quad (4.3)$$

где дальнедействующая часть представляет собой суперпозицию прямого кулоновского потенциала и поля поляризационных зарядов.

Явный вид оператора  $\hat{U}_{LR}$  может быть получен в рамках макроскопического подхода, когда нанокристалл рассматривается как сфера с радиусом  $R$  и диэлектрической постоянной  $\epsilon_{NC}$ , внедренная в некоторую среду с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . В этом случае поле поляризационных зарядов будет включать взаимодействие электронов со своими собственными изображениями и с изображениями друг друга. Если оба электрона локализованы внутри нанокристалла, дальнедействующая часть в выражении (4.3) может быть записана следующим образом:

$$U_{LR}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{\epsilon_{NC}|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2(\epsilon_{NC} - \epsilon)}{\epsilon_{NC}R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)P_l(\cos\theta)r_1^l r_2^l}{(l\epsilon_{NC} + (l+1)\epsilon)R^{2l}}, \quad (4.4)$$

где  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  – радиус-векторы электронов,  $P_l(\cos\theta)$  – полиномы Лежандра с аргументом  $\cos\theta$ , где  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ .

Короткодействующая часть проявляется только на малых расстояниях между точечными зарядами (близких по значению к борновскому радиусу  $a_B =$

0.53 Å), поскольку в этой области их экранировка отсутствует. Ранее предпринимались различные попытки расчета обратной диэлектрической функции  $\epsilon^{-1}$  в нанокристаллическом кремнии: в рамках теории функционала плотности [197, 198], псевдопотенциала [103, 199], с использованием подхода GW [195, 196], в рамках модели свободных электронов [109, 200], и других методов [201]. В рамках данного исследования  $U_{SR}$  была определена согласно результатам, полученным в работе [199] с использованием диэлектрической функции  $\epsilon(q)$ , аппроксимированной следующим выражением [103]:

$$\frac{1}{\epsilon(q)} = \frac{Aq^2}{\alpha^2 + q^2} + \frac{\beta^2 + (1-A)q^2 \epsilon_{NC}}{(\beta^2 + q^2) \epsilon_{NC}}, \quad (4.5)$$

где  $A = 1.142$ ,  $\alpha = 0.82/a_B$  и  $\beta = 5/a_B$ . Тогда для короткодействующей части кулоновского потенциала будем иметь:

$$U_{SR}(r) = \frac{e^2}{r} [Ae^{-\alpha r} + (1 - A - 1/\epsilon_{NC})e^{-\beta r}], \quad (4.6)$$

где  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Строго говоря, выражения (4.5) и (4.6) были получены для объемного кремния, однако, принимая во внимание короткодействующую природу потенциала  $U_{SR}$ , эти выражения могут быть применены также и для кремниевых нанокристаллов.

Среди различных возможных начальных состояний для  $eeh$ -процесса, в которых могут находиться два электрона в зоне проводимости будет рассмотрено только одно, которое является более предпочтительным с энергетической точки зрения. В нем два электрона находятся на нижнем уровне в зоне проводимости, а валентная зона полностью заполнена, за исключением самого высокого энергетического уровня, в котором одно состояние не занято, как показано на Рисунке 4.1. В конечном состоянии один из двух возбужденных электронов переходит в валентную зону, в то время как второй поднимается выше по энергии в зоне проводимости. Разница в энергиях конечного и начального состояний второго электрона должна быть эквивалентна ширине межзонной энергетической щели  $\epsilon_g$ , что требуется для выполнения закона сохранения полной энергии, который «обеспечивает» дельта-функция Дирака в выражении (4.1). Если выбрать начало отсчета энергии таким образом, что  $E_i = 0$ , как показано на Рисунке 4.1., и

предположить наличие малого, но конечного уширения уровней, тогда переходы могут быть возможны и при  $E_i \neq E_f$ . В этом случае логично будет просуммировать вклады в вероятность Оже-процесса от переходов со всеми возможными конечными состояниями второго электрона:

$$\tau_A^{-1} = \frac{2\Gamma}{\hbar} \sum_f \frac{|U_{if}|^2}{\Gamma^2 + (E_f - E_i)^2}. \quad (4.7)$$

В (4.7) для дельта-функции была использована аппроксимация функцией Лоренца с полушириной  $\Gamma = 10$  мэВ:

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2}$$

## 4.2. Оже-процесс в нанокристаллах с атомами P, Li

Для кристаллитов с одним атомом фосфора или лития, находящемся в центре кристаллита, был проведен расчет скоростей Оже-рекомбинации согласно методу, описанному в разделе 4.1. Результаты расчетов представлены на Рисунке 4.2.

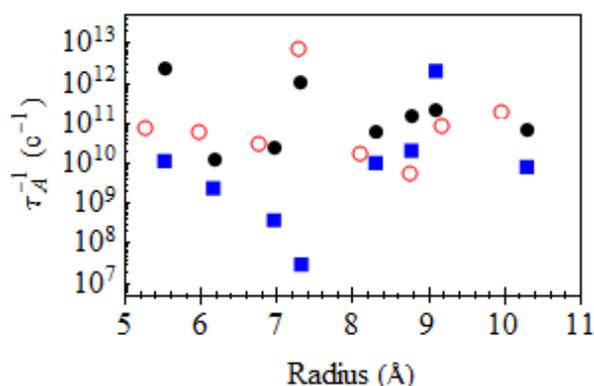


Рисунок 4.2. Скорости безызлучательной Оже-рекомбинации  $eeh$ -типа для нелегированных (точки), легированных фосфором (квадраты) или литием (колечки) кристаллитов. Начальные и конечные состояния соответствуют приведенным на Рисунке 4.1.

Как видно из Рисунка 4.2., в целом, введение доноров приводит к уменьшению скоростей Оже-процесса. Этот эффект больше заметен для нанокристаллов с фосфором, за исключением кристаллита  $Si_{166}H_{124}P$ , где скорость остается достаточно высокой и равной по порядку величины соответствующему значению, достигаемому в нанокластере  $Si_{35}H_{36}$ , который имеет наибольшую

скорость среди нанокластеров без примеси. Внедрение лития приводит к получению неких средних значений между чистыми кристаллитами и кристаллитами с фосфором. Отклонение от этого «правила» наблюдается только для нанокристалла  $\text{Si}_{82}\text{H}_{72}\text{Li}$ , в котором значение скорости Оже-рекомбинации оказывается довольно высокой.

Стоит отметить, что для всех типов нанокристаллов (как с примесью, так и без нее) значения скоростей Оже-процесса разбросаны в достаточно широкой области значений. Такое поведение является типичным для Оже-рекомбинации в кремниевых кристаллитах [38]. Одной из причин может служить малый размер нанокристалла, такой, что квазичастичные волновые функции испытывают сильные пространственные изменения при последовательном добавлении атомов в следующие координационные сферы в процессе построения кристаллитов большего размера. Это, в свою очередь, сказывается на существенном изменении величины матричного элемента  $U_{if}$  в выражении (4.7), а значит, и соответствующих скоростей рекомбинации.

Другой причиной может послужить дискретность энергетического спектра нанокристалла, которая приводит к резонансному профилю плотности состояний. Если значение конечной энергии «второго» электрона  $\varepsilon_f$  попадает на энергетический уровень, плотность состояний и, как следствие, скорость рекомбинации  $\tau_A^{-1}$  становятся максимальными в отличие от случая, когда  $\varepsilon_f$  попадает между уровнями. Соответственно скорости Оже-переходов имеют резонансную структуру как функции размера нанокристалла [153].

На Рисунке 4.3. представлены плотности состояний для кристаллитов с фосфором или литием, демонстрирующие этот эффект. Позиции резонансных значений энергии  $\varepsilon_f = \varepsilon_g$  Оже-электрона показаны стрелками. Видно, что в нанокристалле  $\text{Si}_{82}\text{H}_{72}\text{Li}$  с литием значение  $\varepsilon_f$  попадает на один из пиков плотности состояний, в то время как для нанокристалла  $\text{Si}_{86}\text{H}_{76}\text{P}$  соответствующее значение  $\varepsilon_f$  лежит между пиками. Как следствие, скорости Оже-рекомбинации в этих двух, близких по размеру кристаллитах, отличаются на 6 порядков, как

показано на Рисунке 4.2. Предположительно, меньшие значения для кристаллитов, легированных фосфором, обусловлены, по крайней мере частично, этим обстоятельством.

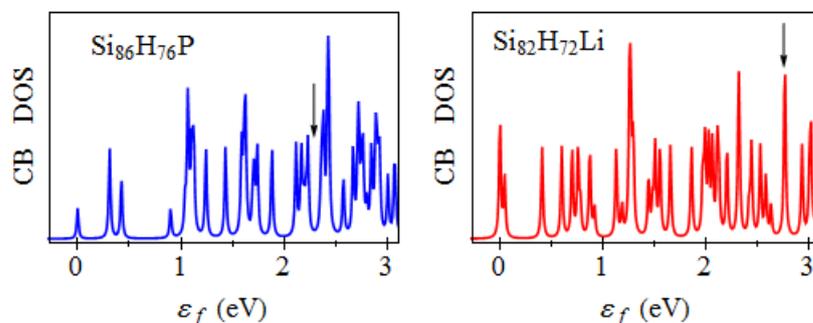


Рисунок 4.3. Плотность состояний зоны проводимости кремниевых нанокристаллов, легированных фосфором или литием. Вертикальные стрелки отмечают величину конечной энергии Оже-электрона, отсчитанную от энергии основного одноэлектронного состояния, как показано на рис.4.1 в случае точного резонанса  $\varepsilon_f = \varepsilon_g$ .

Поскольку нанокристаллы с фосфором имеют меньшие межзонные энергетические щели  $\varepsilon_g$ , чем чистые или с примесью лития кристаллиты, энергия  $\varepsilon_f$  также оказывается меньше из-за необходимости выполнения приближенного равенства  $\varepsilon_f \approx \varepsilon_g$ . В среднем, говоря не об одном нанокристалле, а о большем их количестве, следует, очевидно, ожидать, что резонансная структура зоны проводимости окажется более разреженной при более низких энергиях. Это означает, что энергия Оже-электрона в нанокристаллах с фосфором, в среднем, должна соответствовать более низкой плотности состояний (бóльшим значениям  $|E_f - E_i|$ ) в выражении (4.7)) по сравнению с нанокристаллами без примеси или нанокристаллами с литием, что сопровождается уменьшением значений  $\tau_A^{-1}$ .

### 4.3 Оже-процесс в нанокристаллах с различным типом пассивации поверхности

Расчет скоростей Оже-рекомбинации был также выполнен и для кристаллитов без примесей, но с различным типом пассивации поверхности. На Рисунке 4.4. приведены результаты вычислений для нанокристаллов, покрытых атомами водорода (точки), хлора (квадраты) и брома (колечки), перечисленных в

Таблице 2.1, для основного электронно-дырочного перехода, представленного схематично на Рисунке 4.1. Для большей наглядности и удобства сравнения, в качестве радиуса для каждого нанокристалла здесь выбирался радиус соответствующего кремниевого остова, т.е., фактически, радиус последней координационной сферы, заполненной атомами кремния. В этом случае, как хорошо видно на рисунке, символы, отвечающие нанокристаллам с одинаковым содержанием кремния и покрывающего элемента, для всех трех рассматриваемых здесь типов пассивации располагаются друг над другом – практически на одной вертикали. Определение радиусов подобно тому, как это было сделано в главе 2 для нанокристаллов с примесями, привело бы к очень большому разбросу в значениях «внутри» каждой тройки нанокристаллов с одинаковой химической формулой  $Si_nX_m$ , что существенно затруднило бы визуальное сопоставление данных для нанокристаллов с одинаковым составом, но разным покрытием.

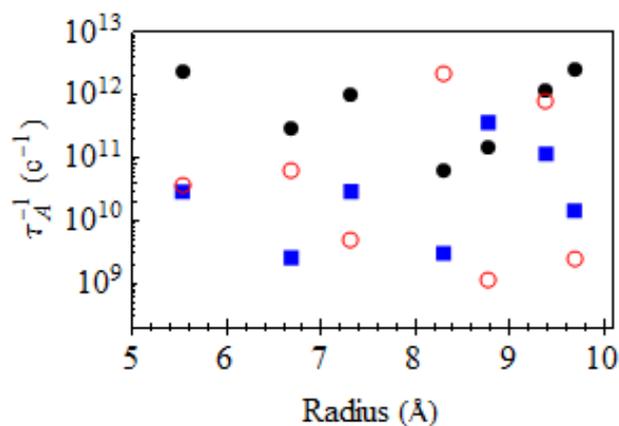


Рисунок 4.4. Скорости Оже-рекомбинации *eeh*-типа для нанокристаллов, покрытых водородом (точки), хлором (квадраты) или бромом (колечки). Начальные и конечные состояния соответствуют показанным на Рисунке 4.1.

Как видно из Рисунка 4.4. замена атомов водорода на поверхности кремниевых кластеров на хлор или бром приводит, в целом, к достаточно сильному уменьшению, вплоть до нескольких порядков, скоростей Оже-рекомбинации. Некоторым исключением являются нанокристаллы  $Si_{123}Br_{100}$  и  $Si_{147}Cl_{100}$ , в которых скорость Оже-перехода возрастает более чем на порядок и в несколько раз соответственно. Как и в случае нанокристаллов с примесями, наблюдается разброс скоростей Оже-процесса в широком диапазоне значений,

что вновь является отражением дискретности энергетического спектра нанокристаллов.

#### 4.4. Фотолюминесценция нанокристаллов кремния

Важной характеристикой процесса фотолюминесценции является квантовая эффективность фотонной генерации – квантовый выход  $\eta$ , который может быть рассчитан как отношение скоростей излучательной рекомбинации  $\tau_R^{-1}$  к полной скорости фотолюминесценции  $\tau_{PL}^{-1}$ . Последняя определяется как сумма скоростей излучательных и безызлучательных процессов:

$$\tau_{PL}^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}. \quad (6)$$

Поскольку все основные безызлучательные процессы, за исключением Оже-рекомбинации, были «выключены» (см. главу 1), мы здесь не будем рассматривать их влияния на процесс люминесценции. По этой причине полная скорость безызлучательных процессов  $\tau_{NR}^{-1}$  может быть заменена на скорость Оже-рекомбинации  $\tau_A^{-1}$ . Принимая во внимание также, что во всех рассмотренных случаях скорости Оже-рекомбинации оказываются гораздо выше соответствующих скоростей излучательных переходов, квантовый выход может быть рассчитан как  $\eta = \tau_R^{-1}/\tau_A^{-1}$ .

Здесь, однако же, при оценках  $\eta$  следует иметь в виду, что эти рассуждения справедливы лишь до тех пор, пока Оже-рекомбинация остается в принципе возможной. Как уже неоднократно говорилось ранее, Оже-процесс  $eeh$  типа будет иметь место независимо от уровня накачки в нанокристаллах с донорами – с литием и фосфором. Это означает, что даже в тех случаях, когда накачка достаточно слабая, и в нанокристаллах возбуждается не более одной электронно-дырочной пары, Оже-рекомбинация будет возможна (в тех нанокристаллах, где эта пара все-таки возбудилась) за счет дополнительного электрона, внесенного в систему донором. Вместе с тем, в нанокристаллах без примесей, как с водородным, так и с галогеновым покрытием, при возбуждении лишь одной электронно-дырочной пары, Оже-процесс окажется полностью запрещенным. Это означает, что в рамках обсуждаемой здесь модели (когда другие

безызлучательные процессы тоже «не активны»), в чистых нанокристаллах будут совершаться только излучательные переходы, и эти переходы будут идти со 100%-ой квантовой эффективностью.

Если же уровень накачки более высокий – такой что возбуждается более одной электронно-дырочной пары (например, две) – Оже-рекомбинация будет эффективна во всех рассмотренных здесь типах нанокристаллов. В этом случае, по-видимому, основываясь на полученных выше результатах, можно заключить, что введение фосфора оказывается наиболее предпочтительным вариантом для увеличения эффективности фотонной генерации в кремниевых кристаллитах, поскольку присутствие фосфора приводит не только к росту скоростей излучательных переходов по сравнению со случаем кристаллитов без примесей, но и к существенному спаду скоростей Оже-процесса.

Нанокристаллы с литием демонстрируют в некоторых случаях (при малых размерах) ускорение излучательных переходов по сравнению с чистыми нанокристаллами, особенно при комнатных температурах. Тем не менее, Оже-процесс в них остается достаточно быстрым – в целом, его скорости имеют тот же порядок величины, что и в нанокристаллах без примесей. Поэтому введение лития в некоторых случаях может способствовать усилению квантового выхода фотолюминесценции, но не так эффективно, как введение фосфора.

Галогеновое покрытие нанокристаллов кремния, в целом, как мы видели, несколько ухудшает излучательные свойства, но вместе с тем, для большинства нанокристаллов, существенно снижает и скорости Оже-рекомбинации. При этом снижение скоростей Оже-процесса чаще всего оказывается более сильным, чем снижение скоростей излучательных переходов. В результате, в нанокристаллах с галогеновым покрытием при высоком уровне накачки также можно ожидать увеличения квантовой эффективности генерации фотонов по отношению к нанокристаллам с водородным покрытием. Сопоставление же галогенизированных нанокристаллов с нанокристаллами, допированными фосфором, оказывается не в пользу первых, как и для нанокристаллов с литием. Скорости излучательной рекомбинации в них не столь высоки, как в

нанокристаллах с фосфором, а скорости Оже-рекомбинации для большинства нанокристаллов все-таки остаются несколько выше.

Наконец, рассуждая о квантовой эффективности фотонной генерации применительно к более реальной ситуации, следует, конечно же, отказаться от предположения об отсутствии в системе любых других безызлучательных процессов, помимо Оже-рекомбинации. В первую очередь следует допустить существование эффективного канала безызлучательной релаксации в виде ухода носителей на оборванные связи, которые, скорее всего, останутся на поверхности нанокристалла и после процедуры пассивации, хотя бы в малом количестве. В этом случае, захват носителей на поверхностные дефекты может «шунтировать» не только излучательный канал межзонной рекомбинации, но и другие безызлучательные каналы, в частности, Оже-процесс. При этом в нанокристаллах без доноров, если в них возбуждена одна электронно-дырочная пара, несмотря на отсутствие возможности Оже-рекомбинации, может происходить быстрый захват носителя на поверхностный дефект, в результате чего нанокристалл окажется «темным». Квантовый выход в этом случае будет мал, поскольку скорость фотолюминесценции  $\tau_{PL}^{-1}$  будет, фактически совпадать со скоростью захвата на оборванную связь, существенно превышающую скорость излучательной рекомбинации. Если же в нанокристалле есть донор, то электрон, привнесённый им в нанокристалл, может пойти на насыщение оборванной связи, в то время как возбужденная электронно-дырочная пара сможет аннигилировать с испусканием фотона. В любом случае, эффективность фотонной генерации будет, очевидно, чувствительна к введению в нанокристалл примеси.

## Заключение

В работе получены следующие основные результаты:

1. Проведен расчет электронной структуры нанокристаллического кремния размерами 1-2 нм в случае пассивации его поверхности атомами галогенов (Cl, Br). Показано, что насыщение оборванных связей атомами хлора или брома приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с кристаллитами, пассивированными водородом, что обусловлено перераспределением электронной плотности внутри нанокристалла.
2. Показано, что непрямозонность, присущая объемному кремнию, сохраняется в нанокристаллах малых размеров (1-2 нм), пассивированных водородом, но пропадает при замене атомов водорода на атомы хлора или брома. Для нанокристаллов, пассивированных хлором или бромом, в обратном пространстве наблюдается сильное перекрытие волновых функций НОМО и LUMO состояний, что свидетельствует о выпрямлении зонной структуры подобных нанокристаллов.
3. Исследование электронной структуры кремниевых нанокластеров с атомом фосфора или лития позволяет заключить, что основным состоянием в зоне проводимости при допировании фосфором всегда является синглет, аналогично объемному кремнию. Изменение положения атома фосфора на нецентральное (в пределах первых четырех координационных сфер) не оказывает существенного влияния на электронную структуру кристаллита. При наличии в нанокристалле атома лития, нижним состоянием в зоне проводимости может оказаться как синглет, так и дублет или триплет в зависимости от химического состава и соответствующего размера кристаллита.
4. Выполнен расчет скоростей излучательной рекомбинации в нанокристаллах с галогеновым покрытием. Показано, что вероятность излучения фотона в галогенизированных кристаллитах оказывается ниже соответствующих значений, полученных для нанокристаллов, покрытых водородом. При комнатной температуре скорости рекомбинации в нанокристаллах с галогенами несколько возрастают, однако, все равно, не превосходят соответствующих значений в

гидрогенизированных кристаллитах.

6. Присутствие фосфора в нанокристалле приводит к росту скоростей излучательных процессов, фактически, не зависящему от температуры. В то же время повышение температуры от нуля до комнатной способствует увеличению скоростей излучательной рекомбинации в нанокристаллах с литием.

7. Расчет скоростей Оже-рекомбинации показал, что введение в кремниевые кристаллиты фосфора, как и пассивация их поверхности атомами хлора или брома приводит к уменьшению вероятности данного процесса.

## **Список работ автора по теме диссертационного исследования**

*Публикации в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук:*

A1. Дербенева (Курова), Н. В. Резонансная структура скорости Оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // Физика и техника полупроводников. – 2010. - Т. 44, №11. - С. 1463.

A2. Дербенева (Курова), Н.В. Расчеты электронной структуры кремниевых кристаллитов: вклад обменно-корреляционного взаимодействия в ширину оптической щели / Н. В. Дербенева (Курова) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. №3. С.56-60.

A3. Дербенева (Курова), Н.В. Первопринципные расчеты электронной структуры кремниевых нанокристаллов с мелкими донорами (Li, P) / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // Физика и техника полупроводников. – 2013. - Т.47. № 12. - С. 1604-1608.

A4. Дербенева, Н.В. Влияние фосфора на Оже-рекомбинацию в нанокристаллах кремния / Н. В. Дербенева // Вычислительные технологии в естественных науках. Методы суперкомпьютерного моделирования. Россия, Таруса, 17–19 ноября 2015 г. Сборник трудов. - Москва: ИКИ РАН, 2015. - С. 107-113.

A5. Derbenyova, N.V. Resonant tunneling of carriers in silicon nanocrystals / N.V. Derbenyova, A.A. Konakov, V.A. Burdov. // Journal of Applied Physics. – 2016. - Vol. 120. No 13. - P. 134302-1–134302-5.

A6. Дербенева, Н.В. Электронная структура и спектры поглощения нанокристаллов кремния с галогеновым покрытием (Br, Cl) / Н. В. Дербенева, А. А. Конаков, А. Е. Швецов, В. А. Бурдов // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – Т. 106, вып. 4. – С. 227–232.

*Тезисы докладов конференций:*

A7. Дербенева (Курова), Н. В. Оже-рекомбинация в кремниевых нанокристаллах / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов, В. А. Беляков // Нанопизика и наноэлектроника. Труды XIV международного симпозиума. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2010. - Т. 2. - С. 428.

A8. Дербенева (Курова), Н. В. Оже-процесс в кремниевых нанокристаллах, внедренных в матрицу широкозонного диэлектрика / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // открытых биллиардов с учетом СО-взаимодействия / Г. Г. Исупова, А. И. Малышев // XV Нижегородская сессия молодых ученых, Нижний Новгород, 19–23 апреля 2010 г. Труды молодых ученых по естественным дисциплинам. – Нижний Новгород: Гладкова О. В., 2010. – С. 79.

A9. Дербенева (Курова), Н. В. Влияние фосфора на оже-рекомбинацию в нанокристаллическом кремнии / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // Нанопизика и наноэлектроника. Труды XV международного симпозиума, 14-18 марта 2011 г. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2011. – Т. 2. – С. 461.

A10. Дербенева (Курова), Н. В. Электронная структура и скорости Оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния с мелкими донорами (P, Li): расчеты из первых принципов / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // Нанопизика и наноэлектроника. Труды XVII международного симпозиума, 11-15 марта 2013 г. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2013. – Т. 2. – С. 504.

A11. Дербенева (Курова), Н. В. Электронная структура нанокристаллов кремния, допированных атомом серы: расчет из первых принципов / Н. В. Дербенева (Курова), А. А. Конаков, В. А. Бурдов // Нанопизика и наноэлектроника. Труды XVIII международного симпозиума, 10-14 марта 2014 г. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2014, - Т.1. - С. 523-524.

A12. Дербенева, Н. В. Электронная структура и Оже-рекомбинация в

нанокристаллах кремния, легированных донорами / Н. В. Дербенева, В. А. Бурдов // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 13-й международной научной конференции-школы, Саранск, 7–10 октября 2014 г. – Саранск: Издательство Мордовского университета, 2014. – С. 164.

A13. Дербенева, Н. В. Электронная структура нанокристаллов кремния, покрытых атомами галогенов / Н. В. Дербенева, А. Е. Швецов, А. А. Конаков, А. Н. Поддубный // Нанofизика и наноэлектроника. Труды XIX Международного симпозиума, Нижний Новгород, 10–14 марта 2015 г. в 2 т. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2015, - Т.2, - С. 537-538.

A14. Дербенева (Курова), Н. В. Оже-рекомбинация в нанокристаллах кремния / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // Физические и физико-химические основы ионной имплантации. Тезисы докладов III Всероссийской конференции, Нижний Новгород, 26-29 октября 2010 г. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2011. - С. 104.

A15. Дербенева (Курова), Н. В. Влияние легирования мелкими донорами на скорость Оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // XVIII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки, 28-31 мая 2013 г. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2013. - С. 54.

A16. Derbeneva (Kurova), N. V. Ab-initio calculations of the Auger recombination rate in silicon nanocrystals doped with shallow impurities: P, Li / N. V. Derbeneva (Kurova), V.A. Burdov // 27 International Conference on Defects in Semiconductors. Bologna, Italy, July 21-26, 2013. Book of Abstracts. – 2013. - P.330.

A17. Дербенева (Курова), Н. В. Особенности безызлучательной Оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния с мелкими донорами // Н. В. Дербенева (Курова), А.А. Конаков, В.А. Бурдов // Форум молодых учёных, Нижний Новгород, 16–18 сентября 2013 г. Тезисы докладов. – Нижний Новгород: Издательство ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2013. - Т.1. - С. 165-166.

A18. Дербенева (Курова), Н. В. Электронная структура и Оже-переходы в

нанокристаллах кремния, сильно легированных фосфором / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // XI Российская конференция по физике полупроводников. Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2013 г. Тезисы докладов. – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2013. – С. 290.

A19. Дербенева (Курова), Н. В. Особенности безызлучательной оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния, легированных мелкими донорами (Р, Li) / Н. В. Дербенева (Курова), В. А. Бурдов // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника. Тезисы докладов 15-й всероссийской молодёжной конференции, Санкт-Петербург, 25–29 ноября 2013 г. – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2013. – С. 51.

A20. Дербенева, Н. В. Электронная структура и релаксационные процессы в легированном нанокристаллическом кремнии: расчеты из первых принципов / Н. В. Дербенева, А. А. Конаков, В. А. Бурдов // V Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», 27-31 октября 2014 г., Нижний Новгород. Тезисы докладов. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2014, - С. 30-32.

A21. Дербенева, Н. В. Электронная структура кремниевых нанокристаллов, пассивированных атомами галогенов / Н. В. Дербенева, А.Е. Швецов, А.А. Конаков, А.Н. Поддубный // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки. 19-22 мая 2015 г. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2015. – С. 104.

A22. Derbeneva, N. V. Electronic structure and optical properties of silicon nanocrystals capped with halogen atoms: density functional calculations / N. V. Derbeneva, A.E. Shvetsov, A.A. Konakov, A.N. Poddubny // 33d International Conference on the Physics of Semiconductors, 31 of July – 5 of August 2016, Beijing, China, Book of Abstracts, - P. 330.

A23. Дербенева, Н. В. Электронная структура галоген-пассивированных нанокристаллов кремния / Н. В. Дербенева, А.Е. Швецов, А.А. Конаков // XV

Международная школа-конференция «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». Сочи, пансионат «Буревестник» 16–25 сентября 2016 г. Тезисы. – Москва: ФИАН, 2016. - С. 109-110.

## Список литературы

1. Болховитянов Ю.П. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок / Ю. П. Болховитянов, О. П. Пчеляков // УФН. – 2008. – Т. 178. – С. 459-480.
2. Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 57. – P. 1046-1048.
3. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles / H. Takagi [et al] // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 56. – P. 2379-2380.
4. Optical gain in silicon nanocrystals / L. Pavesi [et al] // Nature. – 2000. – Vol. 408. – P. 440-444.
5. Structural and chemical trends in doped silicon nanocrystals: First-principles calculations / Z. Zhou [et al] // Physical Review B. – 2005. – Vol. 71. – P. 245308.
6. Simultaneously B-and P-doped silicon nanoclusters: Formation energies and electronic properties / S. Ossicini [et al] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – P. 173120.
7. Chemical trends of defect formation in Si quantum dots: The case of group-III and group-V dopants / Q. Xu [et al] // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75. – P. 235304.
8. Computational studies of doped nanostructures / J. R. Chelikowsky [et al] // Reports on Progress in Physics. – 2011. – Vol. 74. – P. 046501.
9. Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films / T.-Y. Kim [et al] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85. – P. 5355-5357.
10. Structural and luminescent properties of silicon nanoparticles incorporated into zirconia matrix / J. Klansin [et al] // Physics Letters A. – 2008. – Vol. 372. – P. 1508-1511.
11. Свойства наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: nc-Si, сформированных путем ионной имплантации кремния в сапфир и аморфные пленки оксида алюминия / Д. И. Тетельбаум [и др.] // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – С. 385-392.
12. Konakov, A.A. Optical gap of silicon crystallites embedded in various wide-band amorphous matrices: role of environment / A. A. Konakov, V. A. Burdov // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22. – P. 215301 (2010).

13. Effect of Nitride passivation on the visible photoluminescence from silicon nanocrystals / M. S. Yang [et al] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85, № 16. – P. 3408–3410.
14. Influence of surface chemistry on photoluminescence from deuterium-passivated silicon nanocrystals / N. Salivati [et al] // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106, № 6. – P. 063121-1–063121-8.
15. Brightly Luminescent Organically Capped Silicon Nanocrystals Fabricated at Room Temperature and Atmospheric Pressure / K. Kusova [et al] // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 4495.
16. Особенности фотолюминесценции в  $\text{SiO}_2$  с нановключениями кремния, полученными методом ионной имплантации / Д. И. Тетельбаум [и др.] // Поверхность. – 1998. – № 5 – P. 31-33.
17. Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: Improvement of photoluminescence efficiency / M. Fujii [et al] // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75. – P. 184-186.
18. Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals / A. Mimura [et al] // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62. – P. 12625-12627.
19. Hyperfine Structure of the Electron Spin Resonance of Phosphorus-Doped Si Nanocrystals / M. Fujii [et al] // c Letters. – 2002. – Vol. 89. – P. 206805-1-206805-4.
20. Implantation of P ions in  $\text{SiO}_2$  layers with embedded Si nanocrystals / G. A. Kachurin [et al] // Nucl. Instr. Meth. B. – 2004. – Vol. 222. – P. 497-504.
21. Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n- and p-type impurities / M. Fujii [et al] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85. – P. 1158-1160.
22. Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals / M. Fujii [et al] // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 1990-1995.
23. Photoluminescence from impurity codoped and compensated Si nanocrystals / M. Fujii

- [et al] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87. – P. 211919-1-211919-3.
24. *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen* / M.V. Wolkin [et al] // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82. – P. 197.
25. *Surface brightens up Si quantum dots: direct bandgap-like size-tunable emission* / K. Dohnalova [et al] // *Light: Science & Applications*. – 2013. – Vol. 2. – P. e47.
26. *Poddubny A. N. Direct band gap silicon quantum dots achieved via electronegative capping* / A. N. Poddubny, K. Dohnalova // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 245439.
27. *Bley, R. A. A low-temperature solution phase route for the synthesis of silicon nanoclusters* / R. A. Bley, S. M. Kauzlarich // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118. № 49. – P. 12461–12462.
28. *Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz* / T. Förster // *Annalen der Physik*. – 1948. – Vol. 2. – P. 55.
29. *Allan, G. Energy transfer between semiconductor nanocrystals: validity of Forster's theory* / G. Allan, C. Delerue // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – P. 195311.
30. *Belyakov, V. A. Radiative Recombination and Migration Effects in Ensembles of Si Nanocrystals: Towards Controllable Nonradiative Energy Transfer* / V. A. Belyakov, V. A. Burdov // *J. Comp. Theor. Nanosci.* – 2011. – Vol. 8. – P. 365-374.
31. *Передача энергии между нанокристаллами кремния* / О. Б. Гусев [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 93. – С. 162.
32. *Lannoo, M. Nonradiative recombination on dangling bonds in silicon crystallites* / M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan // *J. Lumin.* – 1993. – Vol. 57. – P. 243.
33. *Lannoo, M. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals* / M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan // *J. Lumin.* – Vol. 70. – P. 170.
34. *Delerue, C. Nanostructures. Theory and Modelling* / C. Delerue, M. Lannoo – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. – 304 p. – ISBN: 978-3-642-05847-9.
35. *Quenching the photoluminescence from Si nanocrystals of smaller sizes in dense ensembles due to migration processes* / V. A. Belyakov [et al] // *J. Lumin.* – 2014. – Vol. 155. – P. 1.
36. *Tunnel migration in ensembles of silicon nanocrystals doped with phosphorus* / V. A.

- Belyakov [et al] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol. 245. – P. 012039.
37. Belyakov, V. A. Relaxation and energy transfer in ensembles of Si nanocrystals / V. A. Belyakov, V. A. Burdov // Quantum Matter. – 2015. – Vol. 4. – P. 85.
38. Saturation and voltage quenching of porous-silicon luminescence and the importance of the Auger effect / I. Mihalcescu [et al] // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, № 17. – P. 17605.
39. Sevik, C. Auger recombination and carrier multiplication in embedded silicon and germanium nanocrystals / C. Sevik, C. Bulutay // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, № 12. – P.125414.
40. Investigation of Auger recombination in Ge and Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrix / M. Mahdouani [et al] // Physica E. – 2009. – Vol. 42. – P. 57-62.
41. The influence of phosphorus and hydrogen ion implantation on the photoluminescence of SiO<sub>2</sub> with Si nanoinclusions / D. I. Tetelbaum [et al] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2001. – Vol. 174, № 1-2. – P. 123–129.
42. Effect of ion doping with donor and acceptor impurities on intensity and lifetime of photoluminescence from SiO<sub>2</sub> films with silicon quantum dots / A. N. Mikhaylov [et al] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 780–788.
43. Improvement of the photon generation efficiency in phosphorus-doped silicon nanocrystals:  $\Gamma$ -X mixing of the confined electron states / V. A. Belyakov [et al] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21, № 4. – P. 045803–045803.
44. Structural, optical, and electrical properties of silicon nanocrystals fabricated by high silicon content silicon-rich oxide and silicon dioxide bilayers / K. Nomoto [et al] // Applied Physics Express. – 2016. – Vol. 9, № 11. – P. 115001-1–115001-4.
45. Microstructure analysis of silicon nanocrystals formed from silicon rich oxide with high excess silicon: Annealing and doping effects / K. Nomoto [et al] // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 122, № 2. – P. 025102-1–025102-9.
46. Properties of silicon nanocrystals with boron and phosphorus doping fabricated via

silicon rich oxide and silicon dioxide bilayers / T.C.-J. Yang [et al] // Materials Research Express. – 2017. – Vol. 4, № 7. – P. 075004-1–075004-13.

47. Влияние имплантации ионов бора и последующих отжигов на свойства нанокристаллов Si / Г.А. Качурин [и др.] // ФТП. – 2004. – Т. 40, В. 1. – С. 75–81.
48. Влияние ионной имплантации P<sup>+</sup>, B<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> на свойства системы SiO<sub>2</sub> : nc-Si / Д. И. Тетельбаум [и др.] // ФТТ. – 2004. – Т. 46, В. 1. – С. 21–25.
49. Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals / M. Fujii [et al] // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83, № 12. – P. 7953–7957.
50. Quenching of photoluminescence from Si nanocrystals caused by boron doping / A. Mimura [et al] // Solid State Communications. – 1999. – Vol. 109, № 9. – P. 561–565.
51. Tuning luminescence properties of silicon nanocrystals by lithium doping / E. Klimešová [et al] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112, № 6. – P. 064322-1–064322-5.
52. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain / A. M. Smith [et al] // Nature Nanotechnology. – 2009. – Vol. 4. – P. 56–63.
53. Visible light emission from innate silicon nanocrystals in an oxide matrix grown at low temperature / Z. X. Cao [et al] // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, № 8. – P. 2073–2077.
54. Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub> / B.-H. Kim [et al] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86, № 9. – P. 091908-1–091908-3.
55. Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia sputtering / K. Ma [et al] // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, № 18. – P. 4650–4653.
56. Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible

- photoluminescence from silicon nanoparticles / G. Santana [et al] // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88, № 4. – P. 041916-1–041916-3.
57. Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals / S. Godefroo [et al] // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – P. 174–178.
58. Photoluminescence of Si nanocrystals under selective excitation / D. Dobrovolskas [et al] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – Vol. 70, № 2. – P. 439–443.
59. Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN<sub>x</sub> grown by remote PECVD using SiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> / A. Benami [et al] // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18, № 15. – P. 155704-1–155704-5.
60. Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote-plasma enhanced chemical vapor deposition / A. Benami [et al] // Physica E. – 2007. – Vol. 38, № 1-2. – P. 148–151.
61. Structural evolution of nanocrystalline silicon studied by high resolution transmission electron microscopy / A. Ponce [et al] // Physica Status Solidi (C) . – 2007. – Vol. 4, № 4. – P. 1458–1461.
62. Preparation and characterisation of luminescent alkylated-silicon quantum dots / L. H. Lie [et al] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 538-539. – P. 183–190.
63. Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles / M. H. Nayfeh [et al] // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78, № 8. – P. 1131–1133.
64. Room temperature solution synthesis of alkyl-capped tetrahedral shaped silicon nanocrystals / R. K. Baldwin [et al] // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, № 7. – P. 1150–1151.
65. Solution synthesis of Alkyl- and Alkyl/Alkoxy-Capped silicon nanoparticles via

- oxidation of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  / K. A. Pettigrew [et al] // Chemistry of Materials. – 2003. – Vol. 15, № 21. – P. 4005–4011.
66. Wilcoxon, J. P. Optical and electronic properties of Si nanoclusters synthesized in inverse micelles / J. P. Wilcoxon, G. A. Samara, P. N. Provencio // Physical Review B. – 1999. Vol. 60, № 4. – P. 2704–2714.
67. Process for preparing macroscopic quantities of brightly photoluminescent silicon nanoparticles with emission spanning the visible spectrum / X. Li [et al] // Langmuir. – 2003. – Vol. 19, № 20. – P. 8490–8496.
68. Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size / T. van Buuren [et al] // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80, № 17. – P. 3803–3806.
69. Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions / J. D. Holmes [et al] // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – Vol. 123, № 16. – P. 3743–3748.
70. Size tunable visible luminescence from individual organic monolayer stabilized silicon nanocrystal quantum dots / D. S. English [et al] // Nano Letters. – 2002. – Vol. 2, № 7. – P. 681–685.
71. Stewart, M. P. Exciton-mediated hydrosilylation on photoluminescent nanocrystalline silicon / M. P. Stewart, J. M. Buriak // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – Vol. 123, № 32. – P. 7821–7830.
72. Kusova, K. Silicon nanocrystals as fast and efficient light emitters for optical gain / K. Kusova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358, № 17. – P. 2130–2133.
73. Zou, J. Functionalization of silicon nanoparticles via silanization: Alkyl, Halide and Ester / J. Zou, S. M. Kauzlarich // Journal of Cluster Science. – 2008. – Vol. 19, № 2. – P. 341–355.

74. Solution synthesis of ultrastable luminescent siloxane-coated silicon nanoparticles / J. Zou [et al] // Nano Letters. – 2004. – Vol. 4, № 7. – P. 1181–1186.
75. NMR study of the synthesis of alkyl-terminated silicon nanoparticles from the reaction of  $\text{SiCl}_4$  with the Zintl Salt, NaSi / D. Mayeri [et al] // Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13, № 3. – P. 765–770.
76. Luttinger, J. M. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields / J. M. Luttinger, W. Kohn // Physical Review. – 1955. – Vol. 97, № 4. – P. 869–883.
77. Quantum size effects on exciton states in indirect-gap quantum dots / D. H. Feng [et al] // Physical Review B. – 2003. Vol. 68, № 11. – P. 035334-1–035334-17.
78. Takagahara, T. Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials / T. Takagahara, K. Takeda // Physical Review B. – 1992. Vol. 46, № 23. – P. 15578–15581.
79. Ferreira, J. M. Quantum size effects on excitonic Coulomb and exchange energies in finite-barrier semiconductor quantum dots / J. M. Ferreira, C. R. Proetto // Physical Review B. – 1999. Vol. 60, № 15. – P. 10672–10675.
80. Бурдов, В. А. Электронные и дырочные спектры кремниевых квантовых точек / В. А. Бурдов // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 121, вып. 2. – С. 480–488.
81. Москаленко, А. С. Экситоны в нанокристаллах Si / А. С. Москаленко, И. Н. Яснеевич // ФТТ. – 2004. – Т. 46, В. 8. – С. 1465–1475.
82. Single-particle states in spherical Si/SiO<sub>2</sub> quantum dots / A. S. Moskalenko [et al] // Physical Review B. – 2007. Vol. 76, № 8. – P. 085427-1–085427-9.
83. Бурдов, В. А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера / В. А. Бурдов // ФТП. – 2002. – Т. 36, В. 10. – С. 1233–1236.
84. Slater, J. C. Simplified LCAO method for the periodic potential problem / J. C. Slater, G. F. Koster // Physical Review. – 1954. Vol. 94, № 6. – P. 1498–1524.

85. Empirical spds\* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters / J.-M. Jancu [et al] // *Physical Review B*. – 1998. Vol. 57, № 11. – P. 6493–6507.
86. Optical transitions and energy relaxation of hot carriers in Si nanocrystals / A. N. Poddubny [et al] // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97, № 23. – P. 231116-1–231116-3.
87. Niquet, Y. M. Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures / Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // *Phys. Rev. B* – 2000 – Vol. 62. – P. 5109-5116.
88. Reboredo, F.A. Dark excitons due to direct Coulomb interactions in silicon quantum dots / F. A. Reboredo, A. Franceschetti, and A. Zunger // *Phys. Rev. B* – 2007. – Vol. 61. – P. 13073-13087.
89. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. – 1964. Vol. 136, № 3B. – P. B864–B871.
90. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review*. – 1965. Vol. 140, № 4A. – P. A1133–A1138.
91. Garoufalidis, C.S. High Level Ab Initio Calculations of the Optical Gap of Small Silicon Quantum Dots / C.S. Garoufalidis, A.D. Zdetsis, S. Grimme // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 80. – P. 3320.
92. Ogut, S. Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals / S. Ogut, J. Chelikowsky, S. Louie // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 79. – P. 1770.
93. Vasiliev, I. Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals / I. Vasiliev, S. Ogut, J. R. Chelikowsky // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – P. 1813.
94. Kim, K. Visible light emissions and single-electron tunneling from silicon quantum dots embedded in Si-rich SiO<sub>2</sub> deposited in plasma phase / K. Kim // *Phys. Rev. B*. –

1998. – Vol. 57. – P. 13072.

95. Furukawa, S. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H / S. Furukawa, T. Miyasato // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 38. – P. 5726.
96. Kanemitsu, Y. Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: Core and surface states / Y. Kanemitsu // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 49. – P. 16845(R).
97. Blomquist, T. Poisson-Schrödinger and ab initio modeling of doped Si nanocrystals: Reversal of the charge transfer between host and dopant atoms / T. Blomquist, G. Kirczenow // *Physical Review B.* – 2005. Vol. 71, № 4. – P. 045301-1–045301-9.
98. An effective one-particle theory for formation energies in doping Si nanostructures / T.-L. Chan [et al] // *Applied Physics Letters.* – 2011. – Vol. 98, № 13. – P. 133116-1–133116-3.
99. Size limits on doping phosphorus into silicon nanocrystals / T.-L. Chan [et al] // *Nano Letters.* – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 596–600.
100. Self-purification in Si nanocrystals: an energetics study // Tzu-Liang Chan [et al] // *Physical Review B.* – 2010. Vol. 82, № 11. – P. 115421-1–115421-7.
101. Melnikov, D. V. Quantum confinement in phosphorus-doped silicon nanocrystals / D. V. Melnikov, J. R. Chelikowsky // *Physical Review Letters.* – 2004. – Vol. 92, № 4. – P. 046802-1–046802-4.
102. Engineering silicon nanocrystals: theoretical study of the effect of codoping with boron and phosphorus / F. Iori [et al] // *Physical Review B.* – 2007. Vol. 76, № 8. – P. 085302-1–085302-14.
103. Belyakov, V. A.  $\Gamma$ -X mixing in phosphorus-doped silicon nanocrystals: Improvement of photon generation efficiency / V. A. Belyakov, V. A. Burdov // *Physical Review B.* – 2009. Vol. 79, № 3. – P. 035302-1–035302-9.
104. Воздействие поверхностных дефектов на излучательную межзонную

- рекомбинацию в нанокристаллах кремния, сильнолегированных водородоподобными примесями / В. А. Беляков [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – Т. 12. – С. 15–21.
105. Влияние оборванных связей на поверхности нанокристаллов кремния, легированных мелкими донорами, на излучательные межзонные переходы / В. А. Беляков [и др.] // Известия РАН. Серия Физическая. – 2011. – Т. 75, № 8. – С. 1130–1132.
106. Kohn, W. Theory of donor levels in silicon / W. Kohn, J. M. Luttinger // *Physical Review*. – 1955. Vol. 97, № 6. – P. 1721–1721.
107. Kohn, W. Theory of donor states in silicon / W. Kohn, J. M. Luttinger // *Physical Review*. – 1955. Vol. 98, № 4. – P. 915–922.
108. Baldereshi, A. Valley-orbit interaction in semiconductors / A. Baldereshi // *Physical Review B*. – 1970. Vol. 1, № 12. – P. 4673–4677.
109. Pantelides, S. T. Theory of localized states in semiconductors. I. New results and old method / S. T. Pantelides, C. T. Sah // *Physical Review B*. – 1974. Vol. 10, № 2. – P. 621–637.
110. Surface control of optical properties in silicon nanoclusters / A. Puzder [et al] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 117, № 14. – P. 6721–6729.
111. Surface oxidation effects on the optical properties of silicon nanocrystals / I. Vasiliev [et al] // *Physical Review B*. – 2002. Vol. 65, № 12. – P. 121302-1–121302-4.
112. Surface chemistry of silicon nanoclusters / A. Puzder [et al] // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 88, № 9. – P. 097401-1–097401-4.
113. Ren, S. Y. Hydrogenated Si clusters: band formation with increasing size /

- S. Y. Ren, J. D. Dow // *Physical Review B*. – 1992. Vol. 45, № 12. – P. 6492–6496.
114. Delley, B. Quantum confinement in Si nanocrystals / B. Delley, E. F. Steigmeier // *Physical Review B*. – 1993. Vol. 47, № 3. – P. 1397–1400.
115. Fluorine-passivated silicon nanocrystals: surface chemistry versus quantum confinement / Y. Ma [et al] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116, № 9. – P. 5401–5406.
116. Theoretical study of chlorine for silicon nanocrystals / Y. S. Ma [et al] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115, № 26. – P. 12822–12825.
117. Surface modification of chlorine-passivated silicon nanocrystals / R. Wang [et al] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15, № 6. – P. 1815–1820.
118. Wilcoxon, J. P. Tailorable, visible light emission from silicon nanocrystals / J. P. Wilcoxon, G. A. Samara // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74, № 21. – P. 3164–3166.
119. Near-unity internal quantum efficiency of luminescent silicon nanocrystals with ligand passivation / F. Sangghaleh [et al] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, № 7. – P. 7097–7104.
120. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue [et al] // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48, № 15. – P. 11024–11036.
121. Hill, N. A. Size dependence of excitons in silicon nanocrystals / N. A. Hill, K. B. Whaley // *Physical Review Letters*. – 1995. – Vol. 75, № 6. – P. 1130–1133.
122. Calculation of optical absorption spectra of hydrogenated Si clusters: Bethe-Salpeter equation versus time-dependent local-density approximation / L. X. Benedict [et al] // *Physical Review B*. – 2003. Vol. 68, № 8. – P. 085310-1–085310-8.
123. Ab initio structural and electronic properties of hydrogenated silicon nanoclusters in the ground and excited state / E. Degoli [et al] // *Physical Review B*. – 2004. Vol. 69, № 15. – P. 155411-1–155411-10.

124. Microplasma synthesis of tunable photoluminescent silicon nanocrystals / T. Nozaki [et al] // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, № 23. – P. 235603-1–235603-6.
125. Luppi, M. Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>: beyond the quantum confinement effect / M. Luppi, S. Ossicini // *Physical Review B*. – 2005. Vol. 71, № 3. – P. 035340-1–035340-15.
126. Nishida, M. Electronic structure of silicon quantum dots: Calculations of energy-gap redshifts due to oxidation / M. Nishida // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98, № 2. – P. 023705-1–023705-6.
127. Carrier, P. Curvature effects on optical response of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> having interface silicon suboxides / P. Carrier // *Physical Review B*. – 2009. Vol. 80, № 7. – P. 075319-1–075319-7.
128. Band alignment at a nonplanar SiO/SiO<sub>2</sub> interface / K. Seino [et al] // *Physical Review B*. – 2010. Vol. 82, № 8. – P. 085320-1–085320-7.
129. Surface passivant effects on electronic states of the band edge in Si-nanocrystals / Y. Dai [et al] // *Solid State Communications*. – 2003. – Vol. 126, № 3. – P. 103–106.
130. Effect of progressive oxidation on the optical properties of small silicon quantum dots: A computational study / R. J. Eyre [et al] // *Physical Review B*. – 2008. Vol. 77, № 24. – P. 245407-1–245407-7.
131. Electronic structure of silicon nanocrystals passivated with nitrogen and chlorine / A. Martinez [et al] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, № 29. – P. 12427–12431.
132. Silicon nanocrystals: direct bandgap silicon: tensile-strained silicon nanocrystals / K. Kusova [et al] // *Advanced Materials Interfaces*. – 2014. Vol. 1, № 2. – P. 1300042–1300042.
133. Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm Si nanocrystals / P. Hapala [et al] // *Physical Review B*. – 2013. Vol. 87, № 19. – P. 195420-1–195420-

- 13.
134. Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm Si nanocrystals / P. Hapala [et al] // *Physical Review B*. – 2013. Vol. 87, № 19. – P. 195420-1–195420-13.
135. Structural stability and optical properties of nanomaterials with reconstructed surfaces / A. Puzder [et al] // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91, № 15. – P. 157405-1–157405-4.
136. Reboredo, F. A. Theory of alkyl-terminated silicon quantum dots / F. A. Reboredo, G. Galli // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, № 3. – P. 1072–1078.
137. Electronic structure modification of Si nanocrystals with F<sub>4</sub>-TCNQ / A. Carvalho [et al] // *Physical Review B*. – 2011. Vol. 84, № 12. – P. 125437-1–125437-5.
138. Stabilizing excited-state silicon nanoparticle by surface oxidation / Q. S. Li [et al] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91, № 4. – P. 043106-1–043106-3.
139. Electronic properties, doping, and defects in chlorinated silicon nanocrystals / A. Carvalho [et al] // *Physical Review B*. – 2012. Vol. 86, № 4. – P. 045308-1–045308-9.
140. Size dependence of the stability, electronic structure, and optical properties of silicon nanocrystals with various surface impurities / V. Kocevski [et al] // *Physical Review B*. – 2015. Vol. 91, № 12. – P. 125402-1–125402-13.
141. Chopra, S. DFT/TDDFT study of electronic and optical properties of Surface passivated Silicon nanocrystals, Sin (n = 20, 24, 26 and 28) / S. Chopra, B. Rai // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2015. Vol. 5, № 2. – P. 195–203.
142. Garoufalidis, C. S. High accuracy calculations of the optical gap and absorption spectrum of oxygen contaminated Si nanocrystals / C. S. Garoufalidis, A. D. Zdetsis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 8, № 7. – P. 808–813.

143. Luppi, M. Multiple Si = O bonds at the silicon cluster surface / M. Luppi, S. Ossicini // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94, № 3. – P. 2130–2132.
144. Laref, A. Electronic and optical properties of SiC polytypes using a transferable semi-empirical tight-binding model / A. Laref, S. Laref // *Physica Status Solidi (B)*. – 2008. – Vol. 245, № 1. – P. 89–100.
145. First-principles study on the surface chemistry of 1.4 nm silicon nanocrystals: case of hydrosilylation / R. Wang [et al] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116, № 36. – P. 19434–19443.
146. Kelly, J. A. An investigation into near-UV hydrosilylation of freestanding silicon nanocrystals / J. A. Kelly, J. G. C. Veinot // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, № 8. – P. 4645–4656.
147. Luminescent colloidal dispersion of silicon quantum dots from microwave plasma synthesis: exploring the photoluminescence behavior across the visible spectrum / A. Gupta [et al] // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, № 5. – P. 696–703.
148. Energy transfer between silicon nanocrystals / O. B. Gusev [et al] // *JETP Letters*. – 2011. – Vol. 93, № 3. – P. 147–150.
149. Derbenyova, N. V. Resonant tunneling of carriers in silicon nanocrystals / N. V. Derbenyova, A. A. Konakov, V. A. Burdov // *J. Appl. Phys.* **120**, 134302 (2016).
150. Зегря, Г. Г. Механизмы Оже-рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках / Г. Г. Зегря, Д. М. Самосват // *ЖЭТФ*. – 2007. – Т. 131, вып. 6. – С. 1090–1106.
151. Auger and coulomb charging effects in semiconductor nanocrystallites / C. Delerue [et al] // *Physical Review B*. – 1995. Vol. 75, № 11. – P. 2228–2231.
152. Carrier multiplication in semiconductor nanocrystals: theoretical screening of candidate materials based on band-structure effects / J.-W. Luo [et al] // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, № 10. – P. 3174–3181.
153. Курова, Н. В. Резонансная структура скорости Оже-рекомбинации в нанокристаллах кремния / Н. В. Курова, В. А. Бурдов // *ФТП*. – 2010 - Vol. 44. - P. 1463.

154. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M. D. Hanwell [et al] // *Journal of Cheminformatics*. – 2012. – Vol. 4, № 17. – P. 1-17.
155. Allinger, N. L. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1 / N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii // *J. Am. Chem. Soc.* - 1989. - Vol. 111, № 23. - P. 8551–8566.
156. Halgren, A.T. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94 / T. A. Halgren // *J. Comp. Chem.* - 1996. - Vol. 17, № 5-6. - P. 490-519.
157. Rappe, A.K. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations / A.K. Rappe [et al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, № 25. – P. 10024-10035.
158. Wales, D. J. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms / D. J. Wales, J. P. K. Doye // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101, № 28. – P. 5111-5116.
159. Wales, D. J. Global Optimization of Clusters, Crystals, and Biomolecules / D. J. Wales, H. A. Scheraga // *Science*. – 1999. – Vol. 285, № 5432. – P. 1368-1372.
160. The Atomic Simulation Environment—A Python library for working with atoms/ A. H. Larsen [et al] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2017. – Vol. 29, № 27. – P.3002.
161. Fletcher, R. Practical methods of optimization (2nd ed.) / R. Fletcher // New York: John Wiley & Sons, 1987. – 456 p. – ISBN: 13: 978-0-471-91547-8.
162. Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory / A. Castro [et al] // *Phys. Stat. Sol. B*. – 2006. – Vol. 243, № 11. – P. 2465-2488.
163. Parr, R. G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, W. Yang // Oxford: Oxford University Press. – 1989. – 333 p. – ISBN: 0-19-504279-4.
164. Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom / P. A. M. Dirac // *Math. Proc. of the Cambridge Phil. Society*. – 1930. – Vol. 26, № 3. – P. 376–385.
165. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair

- //Can. J. Phys. – 1980. – Vol. 58, № 8. – P. 1200-1211.
166. Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23, № 10. – P.5048.
167. Cole, L. A. Calculated electron affinities of the elements / L. A. Cole, J. P. Perdew // Phys. Rev. A. – 1982. – Vol. 25, № 3. – P. 1265. 167
168. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45, № 23. - P.13244–13249.
169. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew [et al] // PhysicalReview B. - 1992. – Vol.46, № 11. – P. 6671.
170. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Physical Review A. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098.
171. Langreth, D. C. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D. C. Langreth, M. J. Mehl // Physical Review B. – 1983. – Vol.28, № 4. – P. 1809.
172. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple/ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77, № 18. – P. 3865.
173. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange/ A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648-5652.
174. Troullier, N. Efficient Pseudopotentials for Plane Wave Calculations / N. Troullier, J. L. Martins // Physical Review B. – 1991. – Vol.43. – P. 1993.
175. Hartwigsen, C. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn / C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter // Phys. Rev. B. – Vol. 58, №7. – P.3641.
176. Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures / Y. M. Niquet [et al] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. **62**. – P. 5109-5116.
177. Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding

- wave functions / S. Lee [et al] // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. **63**. – P. 195318(13).
178. Weissker, H. Structure- and spin-dependent excitation energies and lifetimes of Si and Ge nanocrystals from *ab initio* calculations / H. Weissker, J. Furthmuller, F. Bechstedt // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. **69**. – P. 115310-1-115310-8 (2004).
179. Gaussian 03, Revision C.02 / M. J. Frisch [et al] // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
180. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn / V. A. Rassolov [et al] // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109, № 4. – P. 1223.
181. Structural features and electronic properties of group-III-, group-IV-, and group-V-doped Si nanocrystallites / L. E. Ramos [et al] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 466211.
182. Casida, M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules / M.E. Casida // In Recent advances in density functional methods. – 1995. – Vol. 1, №1. – P. 155–192.
183. Nakanishi, N. A general survey of the theory of the Bethe–Salpeter equation/ N. Nakanishi // Progress of Theoretical Physics. – 1969. – Vol. 43. – P. 1–81.
184. Runge, E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems / E. Runge, E. K. U. Gross. // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 52, №12. – P. 997.
185. Head-Gordon, M. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions/ M. Head-Gordon [et al] // Chemical Physics Letters. – 1994. – Vol. 219. – P. 21-29.
186. Andersson, K. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function/ K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos // The Journal of Chemical Physics. – 1992. – Vol. 96. – P. 1218-1226.
187. Petersilka, M. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory / M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76, № 8. – P. 1212-1215.
188. Sternheimer, R. M. Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions / R. M. Sternheimer. // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 96, №4. – P.951.
189. Becke, A. D. A simple effective potential for exchange / A. D. Becke, E. R.

- Johnson, // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 124. – P. 221101.
190. Gavnholt, J. Delta Self-Consistent Field as a method to obtain potential energy surfaces of excited molecules on surfaces / J. Gavnholt [et al] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 075441.
191. Delerue, C. Excitonic and Quasiparticle Gaps in Si Nanocrystals / C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84, № 11. – P. 2457-2460.
192. Thranhardt, C. Ell Relation between dipole moment and radiative lifetime in interface fluctuation quantum dots / Thranhardt, C. Ell, G. Khitrova, H.M. Gibbs // Phys. Rev B. – 2002. – Vol. 65, № 3. – P. 5327.
193. Doping in silicon nanocrystals: An ab initio study of the structural, electronic and optical properties / F. Iori [et al] // J. Lumin. – 2006. – Vol. 121, № 2. – P. 335-339.
194. Bulutay, C. Interband, intraband, and excited-state direct photon absorption of silicon and germanium nanocrystals embedded in a wide band-gap lattice / C. Bulutay // Phys. Rev.B. – 2007. – Vol. 76, № 20. – P. 5321.
195. Marri, I. Carrier multiplication in silicon nanocrystals: ab initio results / I. Marri, M. Govoni, S. Ossicini // Beilstein J. Nanotechnol. – 2015. – Vol. 6. – P. 343–352.
196. Govoni, M. Carrier multiplication between interacting nanocrystals for fostering silicon-based photovoltaics / M. Govoni, I. Marri, S. Ossicini // Nature Photonics – 2012. – Vol. 6 – P. 672–679.
197. Ab Initio Calculations for Large Dielectric Matrices of Confined Systems / S. Ogut // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90. – P. 127401.
198. Giustino, F. GW method with the self-consistent Sternheimer equation / F. Giustino, M. L. Cohen, S. G. Louie / Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81, № 11 – P. 115105.
199. Walter, J. P. Wave-Vector-Dependent Dielectric Function for Si, Ge, GaAs, and ZnSe / J. P. Walter, M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2. – P. 1821.
200. Nara, H. Screened Impurity Potential in Si / H. Nara // J. Phys. Soc. Jpn. – 1965. – Vol. 20. – P. 778-784.
201. Wang, L.-W. Dielectric Constants of Silicon Quantum Dots / L.-W. Wang, A. Zunger // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 73. – P. 1039.