

На правах рукописи



Шушков Сергей Владимирович

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ–ГЕРМАНИЙ**

01.04.01 – "Приборы и методы экспериментальной физики"

01.04.07 – "Физика конденсированного состояния"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Ижевск-2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Удмуртский государственный университет".

- Научный руководитель:** доктор физико–математических наук, профессор
Соболев Валентин Викторович
- Научный консультант:** доктор физико–математических наук
Соболев Валентин Валентинович
- Официальные оппоненты:** доктор физико–математических наук, профессор
Огородников Игорь Николаевич
кандидат физико–математических наук, доцент
Митрохин Юрий Степанович
- Ведущая организация:** Институт механики УрО РАН

Защита диссертации состоится "26" декабря 2013 г. в 16.00 в ауд. 2 четвертого корпуса на заседании диссертационного совета ДМ 212.275.03 в Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, Ижевск, ул. Университетская, 1.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 426034, Удмуртская республика, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета.

Автореферат разослан "22" ноября 2013 г.

Автореферат размещен на официальном сайте Минобрнауки РФ <http://www.mon.gov.ru> и УдГУ http://v4.udsu.ru/science/avtoref_2011_03 "21" ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДМ 212.275.03

к.ф.-м.н., доцент



Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование электронной структуры в широкой области энергии собственного поглощения (от энергии запрещенной зоны E_g до нескольких десятков эВ) является одной из фундаментальных проблем физики твердого тела. Наиболее полную информацию об электронной структуре кристалла содержит комплекс спектров оптических функций: диэлектрической проницаемости ε (ε_1 , ε_2), коэффициентов поглощения α и отражения R , показателей преломления n и поглощения k , функции $1/\varepsilon$ и других функций [1, 2], получение которого составляет первую важнейшую задачу оптической спектроскопии. Вторая фундаментальная задача оптической спектроскопии заключается в определении параметров полос переходов: 1) энергии максимумов E_i , 2) полуширины H_i , 3) площади S_i , 4) интенсивности I_i осцилляторов и 5) количество полос переходов с заметной интенсивностью. В широкой области энергии экспериментально измеряют только функции $R(E)$ и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$, а в узкой области 1–5 эВ обычно только ε_1 , ε_2 или n , k . Все остальные (всего более десятка!) функции моделируются с большим количеством подгоночных параметров (от 15 до 30!).

Известны спектры $R(E)$ Si и Ge ($E=0-21$ эВ) [3], SiO_x (2–5 эВ) [4] при $x=0.034$, 0.003, Si (0–24 эВ) [5], нанокремния (2–5 эВ) [6], β -Sn (0–20 эВ) [7]. Также известны спектры $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ аморфного Si (a -Si) (0–20 эВ) [8], сплавов Si–Ge (1.7–5.6 эВ) [9], Si (1.5–5 эВ) [10] при $T=10-972$ К, Ge (1–5.5 эВ) [11] при $T=100-825$ К, нанокремния (0–5 эВ) [12] и (1–5 эВ) [13], α -Sn (1–6 эВ) [14] при $T=100$ К и известны спектры $n(E)$ и $k(E)$ сплавов Si–Ge (1.6–5.0 эВ) [15]. При этом спектры комплексов всех остальных оптических функций неизвестны.

Теоретически, как правило, рассчитывается только спектр $\varepsilon_2(E)$. При этом спектр отражения, получаемый по нему и соотношениям Крамерса-Кронига, принципиально сильно отличается от экспериментальных данных. Кроме того, теоретические расчеты интенсивности междузонных переходов весьма затруднены и, даже для простейших кристаллов, известны лишь качественные оценки. Все это сильно затрудняет корректный анализ теоретических расчетов электронной структуры даже для таких модельных

кристаллов, как кремний и германий. Поэтому существенно возрастает актуальность получения новой информации об особенностях спектров полного комплекса оптических функций.

Цель настоящей работы: 1) получить новую существенно более полную и детальную информацию об оптических спектрах кремния, германия, твердых растворов Si–Ge и олова, как дополнительного к Si, Ge материала группы A⁴; 2) определить новые особенности оптических спектров аморфного кремния и окисной пленки кремния в широкой области энергий; 3) получить более подробную информацию о влиянии температуры на оптические спектры кристаллов кремния и германия; 4) установить влияние размеров нанокремния на спектры оптических функций; 5) выяснить особенности оптических спектров шести фаз кремния: кристаллического, аморфного, микрорекристаллического без водорода и с водородом, нанокремния и пористого кремния.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Изучить особенности экспериментальных оптических спектров кристаллов системы Si–Ge, аморфного и нанокремния, олова и определить неизвестные или слабо изученные, но актуальные их оптические свойства.
2. Определить методы исследования этих неизвестных или слабо изученных свойств.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполненной диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Впервые решена первая фундаментальная задача спектроскопии Si, Ge, Si_xGe_{1-x} для 16 концентраций x , SiO_x, Si без окисной пленки, Si для $T=10-972$ К и Ge для $T=100-825$ К, аморфного кремния, нанокремния для 12 диаметров наночастиц, 6 фаз кремния и двух фаз олова, т.е. получены их наиболее полные комплексы спектров.
2. Впервые решена вторая фундаментальная задача спектроскопии для Si, Ge, Si_xGe_{1-x} для 16 концентраций x , Si для $T=10-972$ К и Ge для

$T=100-825$ К, нанокремния для 12 диаметров наночастиц и двух фаз олова, т.е. определены энергии и интенсивности выделенных максимумов полос переходов.

3. На примере 6 фаз кремния предложена природа электронной структуры 6 фаз кремния по модели экситонов малого радиуса.

Научная и практическая значимость

1. Полученные результаты исследований оптических спектров Si, Ge, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ для 16 концентраций x , SiO_x , Si без окисной пленки, Si для $T=10-972$ К и Ge для $T=100-825$ К, аморфного кремния, нанокремния для 12 диаметров наночастиц, 6 фаз кремния и двух фаз олова позволяют более детально обсуждать их оптические свойства и применимость этих материалов для различных электронных, технических устройств.
2. В представленной работе собрана наиболее полная информация по комплексам оптических функций, электронной структуре изученных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метод определения спектров комплексов оптических фундаментальных функций.
2. Беспараметрический метод разложения мнимой части диэлектрической проницаемости и объемных характеристических потерь на элементарные компоненты.
3. Зависимости спектров комплексов оптических функций и параметров полос переходов от значений концентрации x , температуры T , диаметра кристаллов d , фазы кремния.

Личный вклад автора

Автор выполнил расчеты спектров комплексов оптических функций и провел моделирование разложений интегральных спектров мнимой части

диэлектрической проницаемости и объемных характеристических потерь на элементарные компоненты полос переходов.

Постановка темы, целей и задач работы, подбор литературных данных, обсуждение и анализ полученных результатов выполнены совместно с Соболевым В. В. и Соболевым В. Вал.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертационной работы обсуждались и докладывались на 11, 12, 14 Международных конференциях "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии", Ульяновск, 2009, 2010, 2012 г., VII, VIII Международных конференциях "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", Санкт-Петербург, 2010, 2012 г., IX Всероссийской конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем", Ижевск, 2010 г.

Публикации

Общее число публикаций — 14. Из них 4 статьи в рецензируемых журналах, 7 публикаций в материалах международных научных конференций и три публикации в тезисах докладов Всероссийской конференции. Список работ приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, тринадцати глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка цитируемой литературы. Она включает 270 страниц машинописного текста, 202 рисунка, 82 таблицы и библиографию из 61 наименования.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении рассмотрены актуальность, цели, методы, новизна, значимость работы и приведены её апробация, положения для защиты и общая структура работы.

В первой главе обсуждаются литературные экспериментальные и теоретические спектроскопические данные и данные по моделированию (расчету) электронной структуры Si, Ge, сплавов Si-Ge, SiO_x, Si без окисной пленки, Si для $T=10-972$ К и Ge для $T=100-825$ К, аморфного кремния, нанокремния для 12 диаметров нанокристаллов d и олова. Приведены некоторые общие характеристики материалов. Поставлены цели и задачи.

Во второй главе коротко рассмотрены фундаментальные оптические функции и примененные нами методы моделирования оптических функций.

Наиболее полный комплекс спектров фундаментальных оптических функций составляют: коэффициенты отражения R и поглощения α ; реальная ε_1 и мнимая ε_2 части диэлектрической проницаемости ε ; показатели преломления n и поглощения k ; фаза отраженного света θ ; оптическая проводимость σ ; функции объемных $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$ и поверхностных $-\text{Im } (1 + \varepsilon)^{-1}$ характеристических потерь энергии электронов; функция $\varepsilon_2 E^2$, равная связанной плотности состояний с точностью до постоянного множителя и при постоянстве силы осциллятора; $n_{eff}(E_0)$ — эффективное число валентных электронов, участвующих в переходах до данной энергии E_0 ; $\varepsilon_{eff}(E_0)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость.

Для решения первой фундаментальной задачи спектроскопии применены наиболее общепринятые методы, которые основаны на использовании опытных спектров $R(E)$ в широкой области энергии собственного поглощения, а также $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$, $n(E)$ и $k(E)$. Для расчета спектров комплексов оптических функций использованы известные соотношения Крамерса–Кронига [1, 2].

Вторую фундаментальную задачу спектроскопии решали однозначно, без использования подгоночных параметров, с помощью разложений функций $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$ и $-\text{Im } \varepsilon^{-1}(E)$, $\text{Re } \varepsilon^{-1}(E)$ на элементарные компоненты методом объединенных диаграмм Арганда. Он основан на модели изолированных симметричных лорентцевских осцилляторов и одновременном использовании сразу двух спектров — $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ или $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$, $\text{Re } \varepsilon^{-1}$.

На диаграмме с абсциссой $[\varepsilon_1(E) - 1]$ и ординатой $\varepsilon_2(E)$ изолированная полоса поглощения, связанная с одноосцилляторным переходом, соответствует окружности, параметры которой однозначно определяют параметры полосы перехода. Из-за перекрытия полос опытная кривая $\varepsilon_2(E)$ является интегральной, поэтому на объединенной диаграмме Арганда такое перекрытие полос приводит к перекрытию соответствующих им окружностей. В этом случае на объединенной диаграмме отдельным осцилляторам будут соответствовать уже фрагменты окружности, т.е. дуги. По этим дугам можно восстановить окружности и вычислить параметры окружностей и, сле-

довательно, параметры полос. Беспараметрическое разложение происходит последовательно, начиная с самой интенсивной полосы.

Использованные компьютерные программы созданы сотрудниками отдела спектроскопии твердых тел УНИ ЭЕ ФГБОУ ВПО "Удмуртский государственный университет" и неоднократно применялись и проверялись.

Главы 3–13 посвящены результатам расчетов спектров комплексов оптических функций Si, Ge, Si_xGe_{1-x} для 16 концентраций x , SiO_x , Si без окисной пленки, Si для $T=10-972$ К и Ge для $T=100-825$ К, аморфного кремния, нанокремния для 12 диаметров кристаллов d , 6 фаз кремния, олова и разложению спектров $\varepsilon_2(E)$ и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ на компоненты. Последовательно и подробно рассмотрены полученные данные расчетов комплексов оптических функций и разложений $\varepsilon_2(E)$, $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$, их сравнение для различных значений концентрации x , температуры T , диаметра кристаллов d , фазы кремния. В конце каждой главы сделан краткий вывод.

В главе 3 рассмотрены результаты расчетов комплексов десяти оптических спектров кристаллических Si и Ge. Расчёты полного комплекса оптических функций кремния и германия проведены по экспериментальным спектрам отражения [3] при помощи дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига в широкой области энергий от 0 до 21 эВ, а также проведено сопоставление комплексов оптических функций Si и Ge (Рис. 1).

Корме того, интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ кристаллических Si и Ge разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, амплитуды.

В результате разложения интегральных спектров ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ Si было получено 9 полос для ε_2 и 5 полос для $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ с учетом того, что в самих интегральных спектрах ε_2 проявляется 3 полосы, а в $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ 2 полосы. Таким образом, число выделенных компонент в 3 раза превышает число полос интегральных спектров, а значит, многие полосы являются скрытыми и ранее не наблюдались. В спектре $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ был выделен объемный плазмон со следующими параметрами: энергии максимума полосы $E_{pv} = 15.97$ эВ, полуширины $H_{pv} = 6.6$ эВ, амплитуда $I_{max} = 1.86$, площадь $S_{pv} = 17.1$ эВ, а в спектре $-\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1}$ выделен поверхностный плазмон с $E=11.02$ эВ. Полосы разложения $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ смещены, относительно полос в спектре ε_2 на

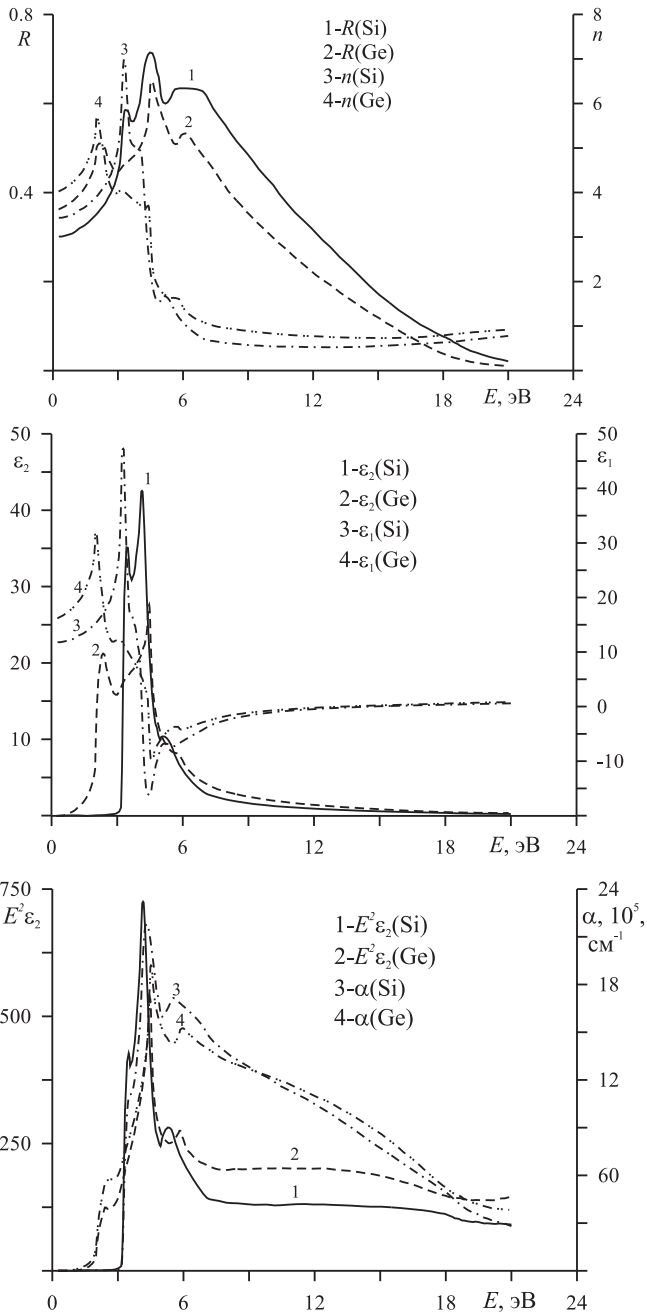


Рис. 1. Сопоставление спектров оптических функций кристаллических Si и Ge

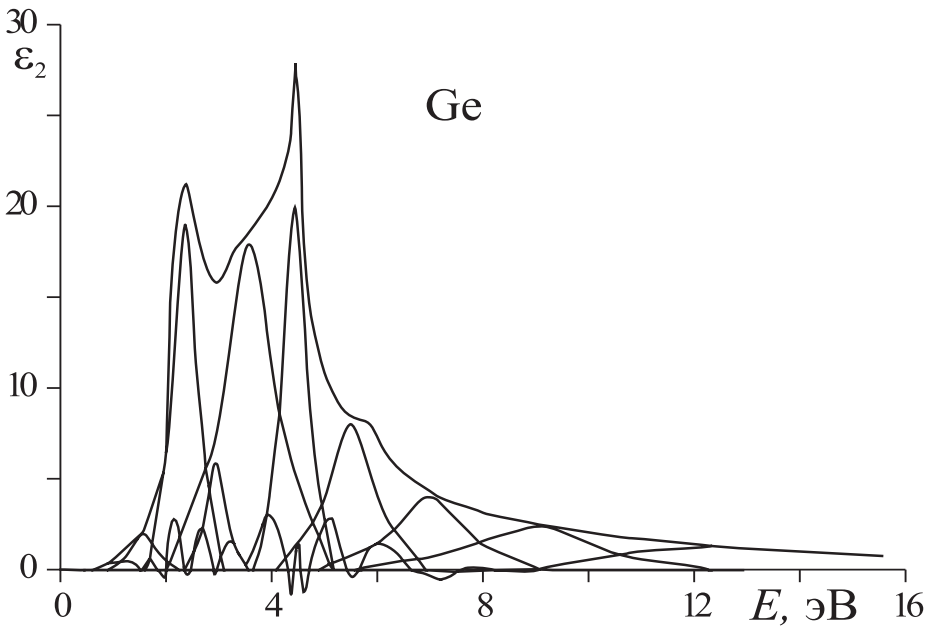


Рис. 2. Разложение спектра ε_2 кристаллического Ge на элементарные лорентцевы осцилляторы

0.5–0.9 эВ, в коротковолновую область.

В результате разложения интегральных спектров ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ Ge было получено 8 полос для ε_2 и 4 полосы для $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$, с учетом того, что в самих интегральных спектрах ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ проявляется по 4 полосы. Таким образом, число выделенных компонент спектра ε_2 в 2 раза превышает число полос интегральных спектров ε_2 , а значит, многие полосы являются скрытыми и ранее не наблюдались (Рис. 2). В спектре $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ был выделен объемный плазмон со следующими параметрами: $E_{pv} = 16.06$ эВ, $H_{pv} = 5.0$ эВ, $I_{max} = 1.1$, $S_{pv} = 7.87$ эВ, а в спектре $-\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1}$ выделен поверхностный плазмон с $E = 11.62$ эВ. Полосы разложения $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ смещены, относительно полос в спектре ε_2 на 0.08–0.5 эВ, в коротковолновую область.

В главе 4 рассмотрены результаты расчетов комплексов оптических спектров SiO_x при $x = 0.034$; 0.003 [4] и кремния без окисной плёнки [5]. На основе экспериментальных спектров отражения в области энергий 2 – 5 эВ

были впервые рассчитаны полные комплексы оптических функций и проведено сопоставление SiO_x при $x=0.034$; 0.003 и кремния без окисной плёнки (Si_{ch}).

Спектры отражения $R(E)$ SiO_x при $x=0.034$; 0.003 различаются не сильно, имеют две структуры, но вторая структура при $x=0.003$ вырождается в ступеньку (Рис. 3). Структура спектра $R(E)$ кремния без окисной плёнки Si_{ch} , также имеет две структуры, но обе в виде максимумов с значительно большей интенсивностью, чем спектры SiO_x (Рис. 3). Такая же картина наблюдается и в остальных спектрах, т.е. спектры SiO_x различаются не сильно, а интенсивность спектров Si_{ch} намного больше интенсивности спектров SiO_x . Энергии максимумов и ступенек комплексов оптических функций SiO_x при $x=0.034$; 0.003 и Si_{ch} практически не изменяются. Это свидетельствует о том, что наличие кислорода в кремнии слабо влияет на расположение структур по энергии, но сильно изменяет интенсивность.

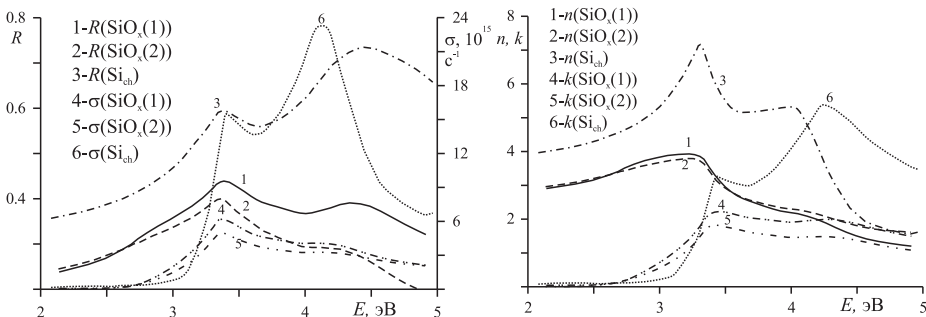


Рис. 3. Сопоставление спектров оптических функций $\text{SiO}_x(1)$ при $x=0.034$, $\text{SiO}_x(2)$ при $x=0.003$ и кремния без окисной плёнки Si_{ch}

В главе 5 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров аморфного кремния. 1) На основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в широкой области энергий $0 - 20$ эВ [8] был впервые рассчитан полный комплекс оптических функций a -Si и проведено его сопоставление со спектрами комплекса оптических функций кристаллического кремния [3].

Экспериментальный спектр отражения c -Si содержит острый пик E_1 , са-

мый интенсивный максимум E_2 и широкий максимум E_3 . Этот триплет кристаллического образца у аморфной плёнки преобразуется в очень широкую полосу в области 2–14 эВ с максимумом A_1 и двумя ступеньками A_2 и A_3 (Таблица 1), т.е. при переходе от c -Si к a -Si триплет $R(E)$ полностью размывается в одну широкую полосу с основным максимумом A_1 , смещенным в минимум между E_2 и E_3 .

Таблица 1. Энергии (эВ) максимумов и ступенек (в скобках) оптических функций c - и a -Si

Функция	E_1	E_2	E_3	A_1	A_2	A_3
c, a -Si	c -Si			a -Si		
ε_2	3.5	4.15	5.15	3.4	—	—
$\varepsilon_2 E^2$	3.5	4.15	5.3	3.9	—	—
α	3.55	4.35	5.6	5.4	(~ 6)	—
k	3.6	4.35	(5.5)	4.05	—	—
R	3.42	4.7	5.62	5.2	(7.7)	(11.6)
ε_1	3.27	3.7	5.18	2.46	—	—
n	3.27	(3.7)	5.15	2.4	—	—
σ	3.49	4.13	5.29	3.7	—	—

Спектр $\varepsilon_2(E)$ c -Si также содержит триплет E_1, E_2, E_3 , который трансформируется в одну широкую полосу A_1 a -Si, расположенную вблизи E_1 . Особенно сильно сместился максимум A_1 $\varepsilon_1(E)$ у a -Si относительно E_1 c -Si: на ~ 0.9 эВ. Максимумы A_1 спектров $\varepsilon_2 E^2$ и σ оказались при ~ 3.8 эВ, т.е. между E_1 и E_2 ; а максимум A_1 функции $\alpha(E)$ — при ~ 5.4 эВ, т.е. при большей энергии, чем E_2 c -Si на ~ 1 эВ (Таблица 1, Рис. 4).

Длинноволновые края $\varepsilon_2(E), \alpha(E), \sigma(E), \varepsilon_2 E^2(E)$ a -Si сильно смещены в область меньших энергий относительно спектров (c -Si). Кривые $\varepsilon_2, \varepsilon_1, n, k$ обеих фаз кремния в области энергии $E > 8$ эВ почти совпадают. Максимумы плазмонных полос находятся при $E_{pv} = 16.0$ эВ и $E_{ps} = 11.1$ эВ у c -Si, $E_{pv} = 14.0$ эВ и $E_{ps} = 10.8$ эВ у a -Si для объёмных и поверхностных плазмонов, соответственно. Меньшие энергии полос плазмонов аморфного кремния обусловлены меньшей плотностью a -Si. Отношения E_{pv}/E_{ps} равны ~ 1.44 у c -Si и 1.3 у a -Si, что мало отличается от оценки по модели свободных электронов: ~ 1.4 [16].

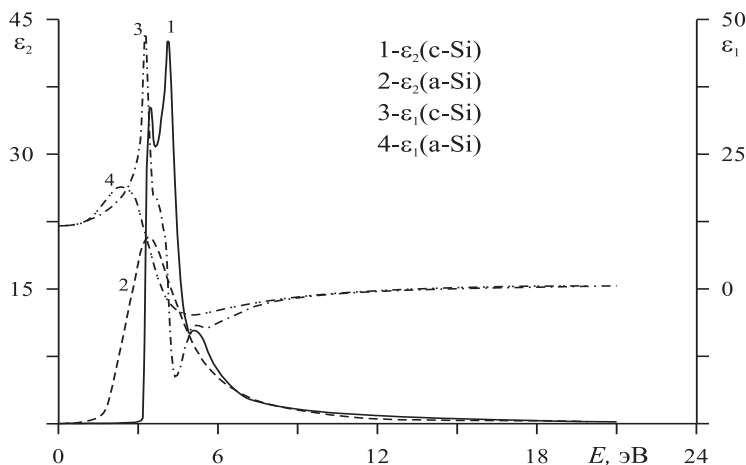


Рис. 4. Сопоставление спектров оптических функций ε_1 и ε_2 c-Si и a-Si

В главе 6 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ для 16 концентраций x . 1) На основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области 1.7–5.6 эВ для 9 концентраций $x=0; 0.086; 0.169; 0.250; 0.365; 0.487; 0.611; 0.782; 1$ [9] и на основе экспериментальных спектров показателей преломления и поглощения в области 1.6 – 5.0 эВ для 7 концентраций $x=0.11; 0.20; 0.28; 0.47; 0.65; 0.85; 0.98$ [15] впервые рассчитаны два варианта полных комплексов оптических функций $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Проведено сопоставление спектров оптических функций в зависимости от концентрации x .

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1} \text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ для 16 концентраций x впервые разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии максимумов и площади полос.

В главе 7 рассмотрены результаты расчетов шести комплексов оптических спектров кристаллического кремния при температурах $T=10, 297, 465, 676, 874, 972$ К. 1) На основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области 1.5–5.0 эВ для 6 температур $T=10, 297, 465, 676, 874, 972$ К [10] впервые рассчитаны полные комплексы оптических функций кристаллического кремния.

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ Si для 6 температур $T=10, 297, 465, 676, 874, 972$ К впервые разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, амплитуды.

В результате разложения интегральных спектров ε_2 кристаллического кремния при $T=10, 297, 465, 676, 874, 972$ К для всех температур было получено 12 полос. С возрастанием температуры все осцилляторы смещаются в область меньших энергий. Число полос переходов не зависит от температуры.

В главе 8 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров кристаллического германия при температуре $T=100, 300, 500, 825$ К. 1) На основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области 1.0–5.5 эВ для 4 температур $T=100, 300, 500, 825$ К [11] впервые рассчитаны полные комплексы оптических функций кристаллического германия.

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ Ge для 4 температур $T=100, 300, 500, 825$ К впервые разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, амплитуды (Рис. 5).

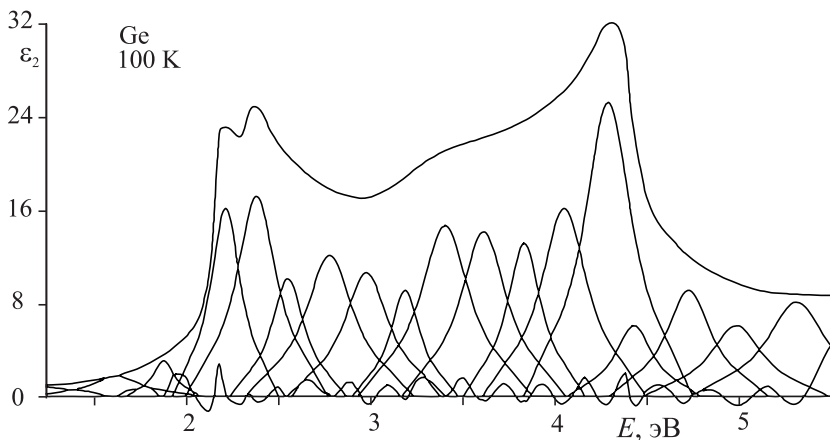


Рис. 5. Разложение спектра ε_2 на элементарные лорентцевы осцилляторы кристаллического Ge при $T = 100$ К

В результате разложения интегральных спектров ε_2 кристаллического германия при $T=100, 300, 500, 825$ К при всех температурах было получено 17 полос (Рис. 5). Установлено, что с изменением температуры число полос не изменяется, они смещаются в область меньших энергий с увеличением температуры.

В главе 9 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d=8.2, 7.5, 5.2, 4.7$ и 4.2 нм. 1) На основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области $0.5-5.0$ эВ для 5 диаметров $d=8.2, 7.5, 5.2, 4.7$ и 4.2 нм [12] впервые рассчитаны полные комплексы оптических функций нанокремния.

Небольшое уменьшение диаметра частиц na -Si с 8.2 до 7.5 нм вызывает дальнейшее, очень сильное, понижение интенсивности $\varepsilon_2(E), \varepsilon_1(E)$ и всех остальных расчетных оптических функций (Рис. 6), а также смещение структур в область меньших энергий при относительно большей интенсивности длинноволновых структур. Уменьшение диаметра кластеров na -Si с $d \simeq 7.5$ нм до 5.2 и 4.7 нм приводит к падению интенсивности первого пика в $\varepsilon_2(E)$ в два раза при слабом уменьшении интенсивности второй полосы, и их смещению в область больших энергий и очень сильном ослаблении длинноволнового "хвоста". Естественно, это отразилось и на расчетных оптических функциях (Рис. 6). Коротковолновый пик лучше выражен у $E^2\varepsilon_2, k, \alpha, \sigma$, а длинноволновый пик — у $\varepsilon_2, n, \varepsilon_1$. Дальнейшее, сравнительно небольшое, уменьшение диаметра кластеров na -Si с 4.7 до 4.2 нм приводит к исчезновению интенсивной длинноволновой полосы $\varepsilon_2, E^2\varepsilon_2, k, \alpha, \sigma$ в области энергии $E < 3.4$ эВ и проявлению у них только коротковолновой полосы в области $4.7 - 5.0$ эВ. Итак, с уменьшением диаметра нанокластеров кремния в матрице кварца в интервале $d=(8.2 - 4.2)$ нм, спектры оптических функций na -Si в области $2 - 5$ эВ очень сильно изменяются: резко понижаются их интенсивности, особенно в области коротковолновой структуры у ~ 4 эВ, а в длинноволновой области сравнительной прозрачности $2 - 3$ эВ появляется интенсивное поглощение, исчезающее для малых кластеров с $d < 5$ нм. Энергии и интенсивности двух основных структур резко неодинаково зависят от диаметра кластеров na -Si в матрице кварца. Энергии обоих максимумов

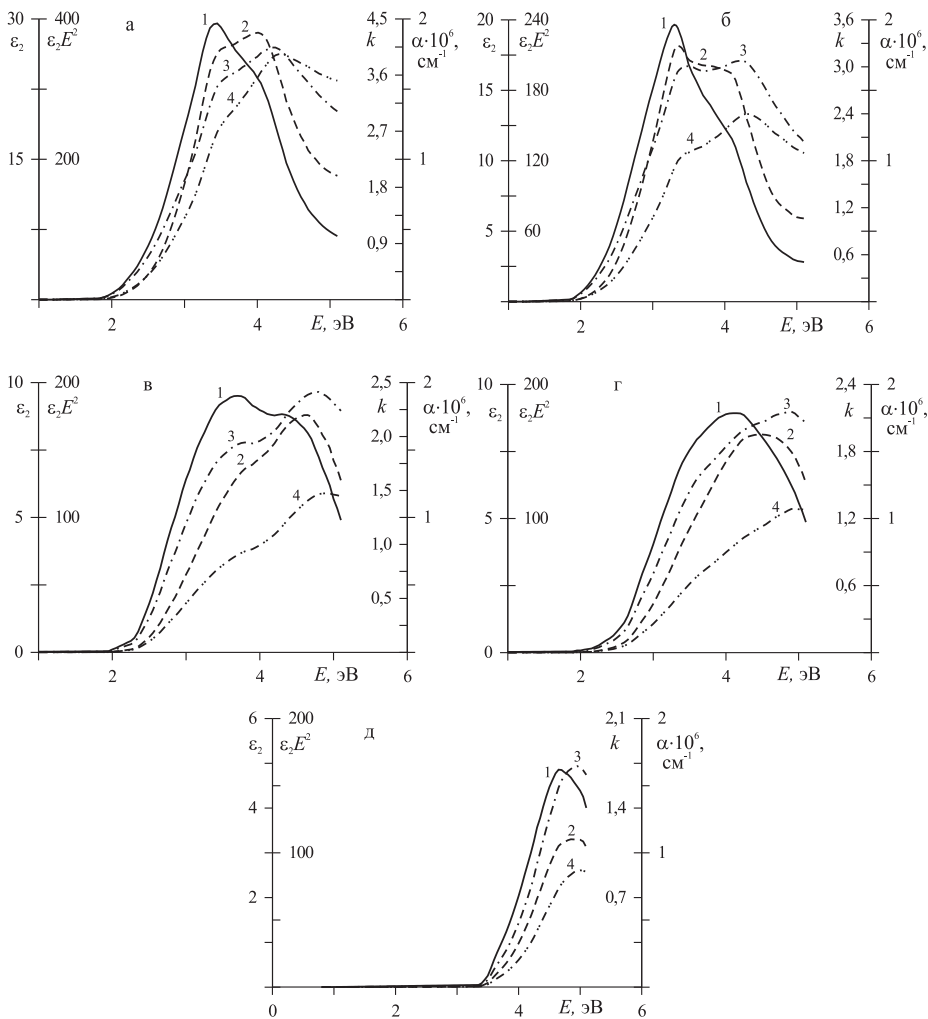


Рис. 6. Экспериментальный спектр ε_2 [12](1) и расчетные спектры $E^2\varepsilon_2$ (2), k (3), α (4) n -Si с $d = 8.2$ (а), 7.5 (б), 5.2 (в), 4.7 (г) и 4.2 нм (д)

na-Si в матрице SiO₂ для $d \geq 4.7$ нм сравнительно слабо зависят от размеров нанокластеров. Эта особенность хорошо объясняется общей моделью экситонов малого радиуса двух типов: с радиусами $r_1 > 4.5$ и $r_2 \leq 4.2$ нм для экситонов, связанных с длинноволновой и коротковолновой полосами переходов спектров оптических функций. Наличие критической величины параметра r для обоих типов экситонов может объяснить резко неодинаковую зависимость интенсивности полос обоих экситонов от величины диаметра нанокластеров кремния в матрице SiO₂.

2) Интегральные спектры ε_2 нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d=8.2, 7.5, 5.2, 4.7$ и 4.2 нм впервые разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, высоты.

В результате разложения интегральных спектров ε_2 нанокремния с диаметром нанокристаллов $d=8.2, 7.5, 5.2, 4.7$ и 4.2 нм были получены 4 полосы с учетом того, что в самих интегральных спектрах ε_2 проявляется 2 полосы. Таким образом, число выделенных компонент в 2 раза превышает число полос интегральных спектров, а значит, многие полосы являются скрытыми и ранее не наблюдались. Установлено, что с изменением диаметра нанокристаллов число полос не изменяется, они смещаются в область меньших энергий с увеличением диаметра. У всех параметров разложения прослеживается определенный алгоритм изменения в зависимости от диаметра кластера.

В главе 10 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d=7.6, 6.3, 5.8, 5.3$ и 4.6 нм. 1) На основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области $1.0-5.0$ эВ для 5 диаметров $d=7.6, 6.3, 5.8, 5.3$ и 4.6 нм [13] впервые рассчитано пять вариантов полных комплексов оптических функций нанокремния.

2) Интегральные спектры ε_2 нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d=7.6, 6.3, 5.8, 5.3$ и 4.6 нм впервые разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, высоты.

В результате разложения интегральных спектров ε_2 нанокремния с диа-

метром нанокристаллов $d=7.6, 6.3, 5.8, 5.3$ и 4.6 нм были получены 4 полосы с учетом того, что в самих интегральных спектрах ε_2 проявляется 2–3 полосы. Таким образом, число выделенных компонент превышает число полос интегральных спектров, а значит, многие полосы являются скрытыми и ранее не наблюдались. Установлено, что с изменением диаметра нанокристаллов число полос не изменяется.

В главе 11 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d = 130$ и 30 \AA . 1) На основе экспериментальных спектров отражения в области 2.0–5.0 эВ для 2 диаметров $d = 130$ и 30 \AA [6] впервые рассчитаны полные комплексы оптических функций нанокремния. Проведено сопоставление спектров оптических функций кристаллического кремния и нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d = 130$ и 30 \AA и установлена сильная и немонотонная зависимость спектров оптических функций от величины диаметра кластеров.

2) Интегральные спектры ε_2 нанокремния в матрице кварца с диаметром нанокристаллов $d = 130$ и 30 \AA впервые разложили на элементарные компоненты и определили их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, амплитуды.

В результате разложения интегральных спектров ε_2 были получены 4 полосы, а в самих интегральных спектрах проявляется только 1–2 структуры. Таким образом, число выделенных компонент в 2–4 раза превышает число полос интегральных спектров, а значит, многие полосы являются скрытыми и ранее не наблюдались. С уменьшением диаметра кристаллов нанокремния интенсивность переходов уменьшается, полосы смещаются в область больших энергий на 0.13–0.37 эВ.

В главе 12 рассмотрены результаты расчетов шести комплексов оптических спектров шести фаз кремния: монокристалла ($c\text{-Si}$), матрицы пористого кремния ($M\text{Si}$), аморфной ($a\text{-Si}$), микрокристаллической без водорода ($mc\text{-Si}$) и с водородом ($mc\text{-Si:H}$) пленок, а также нанокремния ($na\text{-Si}$) в матрице SiO_2 . Расчеты выполнены с помощью экспериментальных спектров диэлектрической проницаемости. Установлены основные особенности этих спектров, зависимости энергии их структур от природы фазы крем-

ния. Дублетные структуры *c*-Si, *mc*-Si, *mc*-Si:H и *na*-Si весьма сходны по положению в спектрах, но сильно различаются по интенсивности. Предположена их природа по модели экситонов малого радиуса. Структура спектров матрицы пористого кремния существенно отличается от структуры других фаз кремния. Полученные результаты демонстрируют наличие как большого сходства, так и существенных различий в оптических спектрах шести фаз кремния.

В главе 13 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров β -Sn и α -Sn 1) На основе экспериментального спектра отражения в области 0–20 эВ [7] и на основе экспериментальных спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области энергий 1–6 эВ [14] впервые рассчитаны полные комплексы оптических функций β -Sn и α -Sn при $T=100$ К.

2) Интегральные спектры ϵ_2 и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ β -Sn и α -Sn впервые разложены на элементарные компоненты и определены их основные параметры полос: энергии, полуширины, площади, высоты. Проведено сопоставление продольных и поперечных составляющих. Установлено, что число выделенных компонент превышает число максимумов и ступенек интегральных кривых. Это свидетельствует о том, что многие полосы являются скрытыми и ранее не наблюдались.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые решены обе фундаментальные задачи спектроскопии кристаллов Si, Ge, аморфного кремния (0–21 эВ), кремния без окисной плёнки и SiO_x (1–5 эВ), сплавов Si–Ge (1.5–5 эВ), кристаллов Si и Ge для $T = 10 - 900$ К (1–5.5 эВ), нанокремния с диаметрами от 4.2 до 8.2 нм (1–5 эВ), металлического и полупроводникового олова для области 0–20 и 1–6 эВ, соответственно.
2. В результате анализа полученных данных установлены основные особенности полученных модельных спектров комплексов оптических функций кремния и германия в широкой области 0–21 эВ, SiO_x при $x=0.034, 0.003$ и кремния без окисной пленки в области 2–5 эВ, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

для 16 концентраций x в области 1.6–5.6 эВ, аморфного кремния в области 0–20 эВ и нанокремния с диаметрами от 4.2 до 8.2 нм в области 0–5 эВ.

3. Беспараметрически определены энергии и интенсивности переходов изученных соединений и сплавов (Si, Ge, Si-Ge, нанокремния, олова).
4. В результате сопоставления особенностей спектров оптических функций шести фаз кремния (кристаллического и аморфного Si, матрицы пористого Si, микрокристаллических Si и Si:H, нанокремния) установлены их основные особенности. Дублетные структуры c -Si, mc -Si, mc -Si:H и na -Si весьма сходны по положению в спектрах, но сильно различаются по интенсивности. Предположена их природа по модели экситонов малого радиуса. Структура спектров матрицы пористого кремния существенно отличается от структуры других фаз кремния. Полученные результаты демонстрируют наличие как большого сходства, так и существенных различий в оптических спектрах шести фаз кремния. Таким образом, решена первая фундаментальная задача спектроскопии электронной структуры 6 фаз кремния.
5. Результаты, полученные в данной работе, представляют принципиально новую обширную информацию для более глубокого обсуждения электронной структуры всех исследованных материалов.

Список цитируемой литературы

1. Соболев В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников / В. В. Соболев, В. В. Немощкаленко. – Киев : Наукова думка, 1988. – 423 с.
2. Соболев В. В. Оптические свойства и электронная структура неметаллов. Том I, II / В. В. Соболев. – М. Ижевск : институт компьютерных исследований, 2012. – 1000 с.
3. Уиллардсон Р. Оптические свойства полупроводников / Р. Уиллардсон, А. Бир. – М.: Мир, 1970. – 488 с.

4. Bruesch P. Physical properties of semi-insulating polycrystalline silicon. II. Optical studies of thin films / P. Bruesch, Th. Stockmeier, F. Stucki // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – № 11. – P. 7690–7699.
5. Phillipp H. R. Influence of Oxide Layers on the Determination of the Optical Properties of Silicon / H. R. Phillipp // J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43. – № 6. – P. 2835–2839.
6. Tsybeskov L. Fabrication of Nanocrystalline Silicon Superlattices by Controlled Thermal Recrystallization / L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Duttagupta, P. M. Fauchet, M. Zacharias, I. P. McCaffrey, D. J. Lockwood // Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – 165. – P. 69–77.
7. MacRae R. A. Optical Properties of Vacuum-Evaporated White Tin / R. A. MacRae, E.T. Arakawa, M. W. Williams // Phys. Rev. – 1967. – V. 162. – № 3. – P. 615–620.
8. Pierce D. T. Electroni Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies / D. T. Pierce, W.E. Spicer // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5. – № 8. – P. 3017–3029.
9. Humlicek J. Optical spectra of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys / J. Humlicek, M. Garriga, M. I. Alonso, M. Cardona // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 65. – № 7. – P. 2827–2832.
10. Jellison G. E. Optical functions of silicon between 1.7 and 4.7 eV at elevated temperatures / G. E. Jellison, F. A. Modine // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27. – № 12. – P. 7466–7472.
11. Vina L. Temperature dependence of the dielectric function of germanium / L. Vina, S. Logothetidis, M. Cardona // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 30. – № 4. – P. 1979–1991.
12. Alonso M. I. Evidence of quantum confinement effects on interband optical transitions in Si nanocrystals / M. I. Alonso, I. C. Marcus, M. Garriga, A. R. Goni // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – № 4. – P. 045302(8).

13. Ding L. Influence of nanocrystal size on optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂ synthesized by Si ion implantation / L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, M. Yang, J. I. Wong // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – № 10. – P. 103525(6).
14. Vina L. Dielectric function of α -Sn and its temperature dependence / L. Vina, H. Hochst, M. Cardona // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – № 2. – P. 958–967.
15. Jellison Jr G. E. Optical functions of silicon-germanium alloys determined using spectroscopic ellipsometry / G. E. Jellison Jr, T. E. Haynes, H. H. Burke // Optical Materials. – 1993. – V. 2. – № 2. – P. 105–117.
16. Philipp H. R. Optical properties of Semiconductors / H. R. Philipp, H. Ehrenreich // Phys. Rev. – 1963. – V. 129. – № 4. – P. 1550–1560.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Соболев В. В. Спектры оптических функций системы кремний-германий, рассчитанные на основе диэлектрической проницаемости / В. В. Соболев, С. В. Шушков, С. С. Мокрушин, В. Вал. Соболев // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 261–264.
2. Соболев В. В. Фундаментальные оптические функции сплавов кремний-германий, рассчитанные на основе спектров показателей поглощения и преломления / В. В. Соболев, С. В. Шушков, С. С. Мокрушин, В. Вал. Соболев // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12. – № 3. – С. 432–436.
3. Соболев В. В. Оптические спектры шести фаз кремния / В. В. Соболев, С. В. Шушков, В. Вал. Соболев // Физика и техника полупроводников. – 2011. – V. 45. – № 10. – С. 1297–1301.
4. Соболев В. В. Оптические свойства кристаллического и аморфного кремния / В. В. Соболев, С. В. Шушков, В. Вал. Соболев // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13. – № 3. – С. 432–437.

5. Шушков С. В. Оптические свойства системы кремний-германий в области 1.5–5.5 эВ / С. В. Шушков, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // 11 Междун. конф. "Опто-, микроэлектроника, нанотехнологии". – Ульяновск: УлГУ, 2009. – С. 67.
6. Шушков С. В. Оптические спектры аморфного и кристаллического кремния в области 0–20 эВ / С. В. Шушков, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // 12 Междун. конф. "Опто-, микроэлектроника, нанотехнологии". – Ульяновск: УлГУ, 2010. – С. 122.
7. Шушков С. В. Оптические спектры сплавов кремний-германий / С. В. Шушков, С. С. Мокрушин, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // 12 Междун. конф. "Опто-, микроэлектроника, нанотехнологии". – Ульяновск: УлГУ, 2010. – С. 121.
8. Шушков С. В. Влияние приповерхностного слоя на спектры Si / С. В. Шушков, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // 14 Междун. конф. "Опто-, микроэлектроника, нанотехнологии". – Ульяновск: УлГУ, 2012. – С. 132–133.
9. Шушков С. В. Спектры Фундаментальных оптических функций аморфного и кристаллического кремния / С. В. Шушков, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // Труды VII межд. конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". – Санкт-Петербург: ФТИ им. Иоффе РАН, 2010. – С. 249–250.
10. Шушков С. В. Спектры оптических функций смешанных кристаллов кремний-германий / С. В. Шушков, С. С. Мокрушин, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // Труды VII межд. конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". – Санкт-Петербург: ФТИ им. Иоффе РАН, 2010. – С. 251–252.
11. Шушков С. В. Влияние приповерхностного слоя на оптические свойства кремния / С. В. Шушков, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // Труды VIII межд. конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводни-

ки". – Санкт-Петербург: ФТИ им. Иоффе РАН, 2012. – С. 364–365.

12. Шушков С. В. Оптические свойства трех фаз германия в области 1.5–5 эВ / С. В. Шушков, С. С. Мокрушин, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // IX Всероссийская конф. "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". – Ижевск, 2010. – С. 226–227.
13. Шушков С. В. Спектры фундаментальных оптических функций аморфного и кристаллического кремния / С. В. Шушков, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // IX Всероссийская конф. "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". – Ижевск, 2010. – С. 220–221.
14. Шушков С.В. Зависимость оптических спектров кремния от температуры подложки / С. В. Шушков, С. С. Мокрушин, В. В. Соболев, В. Вал. Соболев // IX Всероссийская конф. "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". – Ижевск, 2010. – С. 228–229.