

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

на правах рукописи

Ненашев Алексей Владимирович

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ge В Si

специальность: 01.04.10 — физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Двуреченский А. В.

Новосибирск – 2004

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Основные обозначения:

ДБЭ — дифракция быстрых электронов

ИК — инфракрасный

КТ — квантовая точка

СТМ — сканирующая туннельная микроскопия

DLTS — deep level transient spectroscopy (емкостная спектроскопия глубоких уровней)

EXAFS — extended X-ray absorption fine structure (протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения)

VFF — valence force field (модель поля валентных сил)

Координатные оси x, y, z выбраны в направлениях $\langle 100 \rangle$, причём ось z совпадает с осью симметрии Ge пирамиды (направлением роста); оси x и y лежат в плоскости Ge слоя.

Индексы i, j, k, \dots нумеруют узлы (атомы) кристаллической решётки (в главах 2,3), или частицы (электроны и дырки), составляющие экситонный комплекс (в главе 4).

Индексы $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ — тензорные индексы, пробегающие значения x, y, z , или типы орбиталей, пробегающие значения s, p_x, p_y, p_z .

По повторяющимся тензорным индексам подразумевается суммирование.

Обозначения для векторов: \mathbf{a} или a_α .

Обозначения для тензоров 2-го ранга: \vec{A} или $A_{\alpha\beta}$.

Выражения типа $\vec{A}\mathbf{b}$ и $\vec{A}\vec{B}$ означают свёртки вида $A_{\alpha\beta}b_\beta$ и $A_{\alpha\beta}B_{\beta\gamma}$, соответственно.

Операторы обозначаются буквами со шляпками: \hat{A} .

Для обозначения квантовых состояний используются бра- и кет-символы: $|\psi\rangle, \langle\psi|$.

δ_{ik} — символ Кронекера (1 для $i = k$, 0 для $i \neq k$)

A — постоянная решётки

\mathbf{r} — радиус-вектор

$\varepsilon_{\alpha\beta}$ — тензор деформации

\hat{H} — гамильтониан

ψ — волновая функция

a — размер Ge пирамиды (длина стороны основания)

В главе 2:

$E_{упр}$ — полная упругая энергия кристалла

α, β — параметры модели Китинга (константы жёсткости межатомных связей)

d — равновесная длина связи

$\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — тензор модулей упругости

$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ — тензор Грина в приближении сплошной среды

$\vec{G}_{ij}, G_{ij,\alpha\beta}$ — тензор Грина в модели Китинга

N — число атомов, принадлежащих квантовой точке

\mathbf{r}_i — радиус-вектор i -го атома

\mathbf{u}_i — вектор смещения i -го атома

\mathbf{f}_i — упругая сила, действующая на i -й атом

\mathbf{g}_i — вспомогательные величины размерности силы, через которые выражаются смещения атомов

\vec{A}_{ij} — набор величин, выражающих отклик i -го атома на смещения j -го атома

κ — «коэффициент жёсткости» кристаллической решётки

\mathbf{a} — вектор смещения одной подрешётки кристалла относительно другой

ξ — параметр относительных смещений

$w_{\alpha\beta}$ — производная вектора смещения по координате $(\partial u_\alpha / \partial r_\beta)$

В главе 3:

$\hat{a}_{i\alpha}^+, \hat{a}_{i\alpha}$ — операторы рождения и уничтожения электрона на α -й орбитали i -го атома

$\epsilon_{i\alpha}$ — энергия α -й орбитали i -го атома

$I_{i\alpha,j\beta}$ — энергетический интеграл перекрытия между α -й орбиталью i -го атома и β -й орбиталью j -го атома

\mathbf{e}_ξ — единичный вектор в направлении ξ

$|s^{(i)}\rangle, |p_\xi^{(i)}\rangle$ — s -орбиталь и p -орбиталь (ориентированная в направлении ξ), принадлежащие i -му атому

E_s, E_p — энергии s - и p -орбиталей

$ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi$ — двухцентровые интегралы (параметры Слэтера-Костера)

d — длина межатомной связи

$n_{ss\sigma}, n_{sp\sigma}, n_{pp\sigma}, n_{pp\pi}$ — показатели степени в зависимости двухцентровых интегралов от длины связи

α, β, γ — коэффициенты, определяющие искажение кристаллического поля при деформации

$\hat{\sigma}(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ — матрицы Паули

Δ — величина расщепления валентной зоны в Γ -точке зоны Бриллюэна

\hat{l} — оператор орбитального момента

\hat{s} — оператор спина

$\hat{\mathbf{k}}$ — оператор волнового вектора

L, M, N — величины, характеризующие закон дисперсии дырок в Γ -точке зоны Бриллюэна

E_v — энергия потолка валентной зоны объёмного материала

$\rho(\mathbf{r})$ — плотность вероятности нахождения частицы в точке \mathbf{r}

$\rho_i(\mathbf{r})$ — плотность вероятности нахождения частицы в i -й подзоне в точке \mathbf{r}

w_i — вклад i -й подзоны в волновую функцию частицы

\hat{P} — проекционный оператор

$\hat{\mathbf{J}}$ — оператор эффективного спина дырки

J, J_z — собственные значения эффективного спина и его z -компоненты

Символ (J, J_z) обозначает состояния со значением эффективного спина J и его

проекции J_z , например: $(\frac{3}{2}, +\frac{3}{2})$.

hh — ветвь тяжёлых дырок

lh — ветвь лёгких дырок

so — ветвь валентной зоны, отщеплённая спин-орбитальным взаимодействием

$\rho_{xy}(x,y), \rho_z(z)$ — плотности распределения координат x, y и z частицы

n_z — «квантовое число», связанное с квантованием вдоль z

$hh0, lh0, hh1, lh1$ — обозначения двумерных подзон в квантовой яме Ge/Si

В главе 4:

$U_e(\mathbf{r}), U_h(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия электрона и дырки, соответственно

$E_c^{Si}, E_c^{Ge}, E_v^{Si}, E_v^{Ge}$ — энергии краёв зоны проводимости и валентной зоны в

недеформированных Si и Ge

$x(\mathbf{r})$ — состав среды в точке с радиус-вектором \mathbf{r} (0 для Si, 1 для Ge)

$\varepsilon(\mathbf{r})$ — след тензора деформации $(\varepsilon_{xx}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{yy}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{zz}(\mathbf{r}))$

Ξ_d, Ξ_u — константы деформационного потенциала для Δ -долины зоны проводимости

a_v, b — константы деформационного потенциала для валентной зоны

m_{xy}^*, m_z^* — эффективные массы в плоскости xy и в направлении оси z

$U_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ — потенциал взаимодействия i -й и j -й частиц, находящихся в точках \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j

ε — диэлектрическая проницаемость

$\psi_i(\mathbf{r})$ — волновая функция i -й частицы в приближении самосогласованного поля

E_i — энергия i -й частицы в самосогласованном поле

$V_i(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия i -й частицы в электрическом поле, создаваемом распределёнными зарядами остальных частиц

\hat{T}_i — оператор кинетической энергии i -й частицы

E — полная энергия системы частиц (экситонного комплекса)

$\delta x, \delta y, \delta z$ — среднеквадратичные отклонения координат x, y, z частицы

$E_{m,n}$ — энергия основного состояния экситонного комплекса с m электронами и n дырками

$E_{m,n \rightarrow m+1,n+1}$ — энергия оптического перехода (с рождением электрона и дырки) из состояния с m электронами и n дырками

N_e, N_h — число электронов и число дырок в составе экситонного комплекса

E_e, E'_e, E_h — энергия электрона в верхней потенциальной яме, электрона в нижней потенциальной яме, и дырки, соответственно (не включая энергию кулоновского взаимодействия)

$V_{ee}, V_{hh}, V_{eh}, V'_{eh}$ — энергии кулоновского взаимодействия: электрон–электрон; дырка–дырка; электрон в верхней потенциальной яме – дырка; электрон в нижней потенциальной яме – дырка

ΔE_h — изменение энергии экситонного оптического перехода при добавлении дырки в квантовую точку

ΔE_{eh} — то же, при добавлении электрона и дырки

Q – суммарный заряд электронов и дырок, сосредоточенных в квантовой точке, выраженный в единицах элементарного заряда ($Q = N_h - N_e$)

E_{ce} – энергия связи электрона в составе локализованного экситонного комплекса

I — интенсивность освещения (мощность, падающая на единицу площади)

n_0 — количество электронов в структуре на единицу площади (без освещения)

k — постоянная Больцмана

T — температура

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
§ 1.1. Формирование квантовых точек	15
§ 1.2. Электрические и оптические свойства Ge/Si квантовых точек — основные экспериментальные факты	26
§ 1.3. Методы компьютерного моделирования свойств квантовых точек.....	38
1.3.1. Распределение упругой деформации	39
1.3.2. Электронная структура.....	43
ГЛАВА 2. УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ Ge/Si С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ.....	51
§ 2.1. Постановка задачи	51
§ 2.2. Метод, основанный на функции Грина	56
§ 2.3. Вычисление функции Грина.....	68
§ 2.4. Пространственное распределение деформации в Ge островке и в его окружении	76
§ 2.5. Зависимость деформации от размеров островка	88
Выводы к главе 2	94
ГЛАВА 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ДЫРОК	95
§ 3.1. Постановка задачи и возможные методы решения.....	95
§ 3.2. Модель сильной связи.....	104
§ 3.3. Энергетический спектр дырок в Ge/Si квантовых точках	126
§ 3.4. Структура волновых функций дырок.....	149
Выводы к главе 3	164
ГЛАВА 4. ЭКСИТОНЫ И ЭКСИТОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ.....	165
§ 4.1. Описание модели	165

§ 4.2. Пространственная структура экситона и экситонных комплексов	183
§ 4.3. Энергии оптических переходов	195
§ 4.4. Энергия связи электрона и отрицательная фотопроводимость	203
Выводы к главе 4	219
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	221
Заключение.....	225
Список публикаций по теме диссертации.....	226
Литература	229

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее перспективный метод формирования квантовых точек (КТ) основан на эффектах самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных системах. Эпитаксия происходит в неравновесных условиях, и формирующаяся структура определяется кинетикой стадий роста и самоорганизации. Упругие деформации в эпитаксиальной пленке и островках на ее поверхности являются ключевым фактором как в морфологическом переходе от плоской пленки к островковой (механизм Странского-Крастанова), так и в последующих изменениях размеров, формы и пространственного распределения островков. В последовательности происходящих в таких системах кинетических переходов важной является стадия формирования однородных по размеру, когерентных (не содержащих дефектов) трёхмерных островков. Эффекты самоорганизации (упорядочения) заключаются в появлении в системе островков предпочтительных значений их характеристик: размеров, формы, расстояний между нанокластерами и их взаимного расположения. Происходящие процессы упорядочения связаны с минимизацией свободной суммарной энергии системы. Распределению островков по размерам уделяется особое внимание, так как этот параметр чрезвычайно важен в системах, содержащих массив квантовых точек, как искусственных атомов одного сорта. Существуют разработанные режимы роста структур, обеспечивающих получение достаточно однородных по размеру островков нанометрового масштаба (квантовые точки), в которых энергия размерного квантования носителей заряда составляет десятки мэВ. Такие системы обеспечивают возможность функционирования приборов на структурах с квантовыми точками при комнатной температуре, а также реализации приборных характеристик, нечувствительных к изменению температуры в широких пределах.

Судя по количеству публикаций, среди гетеросистем с самоформирующимися массивами островков наиболее изучены системы InAs на подложке GaAs и Ge на подложке

Si. Особый интерес к массивам нанокластеров Ge в Si связан, во-первых, с тем, что в этой гетеросистеме удаётся достичь малых размеров нанокластеров (~10 нм) и высокой плотности массива островков ($> 10^{11}$ см⁻²). Во-вторых, весьма привлекательной является совместимость метода с существующей кремниевой технологией изготовления приборов и схем. В настоящее время ведутся работы по созданию фотоприёмников и транзисторов, рабочим элементом в которых служит массив квантовых Ge точек.

Квантовые точки с размерами ~10 нм представляют как самостоятельный научный интерес (искусственные атомы, содержащие несколько электронов/дырок), так и служат уникальным объектом для понимания электронных явлений в наноструктурах. В квантовых точках таких размеров внутрицентровая корреляционная энергия становится сравнимой с энергией размерного квантования (~ 100 мэВ для Ge в Si), неоднородные упругие деформации, вследствие рассогласования постоянных решеток (в системе Ge/Si рассогласование решёток составляет 4.2%) в гетероструктурах, способны приводить к изменению энергетического спектра на величину того же порядка (как внутри нанокластера, так и в окружающей среде). Следствием такого изменения является возможность образования потенциальной ямы вокруг квантовой точки для носителей противоположного знака, и формирование связанных состояний в такой яме. В гетероструктурах 2 типа, к которым относится система Ge/Si, локализованные состояния для электронов и дырок формируются по разные стороны от гетерограницы в самосогласованных потенциальных ямах. Локализация заряда в квантовой точке приводит к заметному дополнительному изменению хода потенциала в окружающей среде, и, как следствие, изменению электронного энергетического спектра квантовой точки.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по электрическим и оптическим свойствам массивов Ge квантовых точек в кремнии. Использование реалистичных математических моделей квантовой точки, учитывающих трёхмерную геометрию нанокластера и неоднородное поле упругой деформации,

необходимо для надёжной интерпретации экспериментальных данных, а также в плане предсказания изменений электронной структуры квантовых точек при варьировании условий синтеза структуры.

Диссертационная работа посвящена изучению электронной структуры квантовых точек Ge в Si методами математического моделирования.

Целью настоящей диссертационной работы является построение электронной структуры квантовых точек Ge в Si на основе методов математического моделирования и существующих экспериментальных данных. Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1) Разработать вычислительный метод и выполнить расчёт пространственного распределения упругой деформации в Ge островке (квантовой точке), встроенном в кремниевую матрицу, а также упругих деформаций в матрице.

2) С помощью метода сильной связи определить энергетический спектр и волновые функции дырок в Ge квантовых точках.

3) Определить значения энергии связи электронов и энергии экситонных оптических переходов в зависимости от электронной конфигурации квантовых точек Ge.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

1) Разработан новый подход к расчету пространственного распределения упругой деформации в наноразмерных гетероструктурах, основанный на сочетании атомистического подхода и использования аппарата функций Грина.

2) Построено пространственное распределение упругих деформаций в гетероструктуре, содержащей пирамидальный нанокластер Ge, встроенный в матрицу Si. Показано, что в плоскости основания пирамиды внутри квантовой точки существуют деформации сжатия, а по высоте пирамиды — деформации растяжения. В окружении квантовой точки наиболее напряжённой является область вблизи вершины пирамиды. Другой локальный максимум упругих напряжений в кремниевой матрице расположен под

основанием пирамиды. Такое распределение деформаций приводит к возникновению двух потенциальных ям для электронов: вблизи вершины и под основанием пирамиды.

3) Определён энергетический спектр дырок в квантовой точке Ge в Si в зависимости от размеров и формы Ge нанокластера. Показано, что основное и первые два возбуждённых состояния дискретного дырочного спектра образуются главным образом из состояний тяжёлых дырок. Расчёт показывает, что размытие гетерограницы Ge-Si приводит к изменению пространственной конфигурации волновых функций *p*-образных состояний и к уменьшению энергетического зазора между *p*-образными состояниями.

4) Построена математическая модель и выполнен расчет энергии связи и энергии оптического перехода для экситонных комплексов, локализованных на Ge квантовой точке, в зависимости от числа электронов и дырок, входящих в состав комплекса. Показано, что неоднородное поле деформации в Si вблизи Ge нанокластера обеспечивает локализацию электрона. Существуют условия, при которых энергия связи данного электрона возрастает при последовательном добавлении электронно-дырочных пар.

Практическая ценность:

Полученные в работе данные об энергетическом спектре могут найти применение для оптимизации технологических условий синтеза Ge/Si структур при проектировании транзисторов, работа которых основана на протекании тока через отдельные дискретные уровни в квантовых точках, и фотодетекторов, работающих на межуровневых оптических переходах в квантовых точках. Создан пакет программ, позволяющий вычислять энергетический спектр в Ge/Si наноструктурах различной формы и размера.

Разработанный метод вычисления может быть использован для получения распределений упругих деформаций в низкоразмерных гетероструктурах. Метод не имеет ограничений снизу на размеры рассчитываемой структуры и исключает погрешности, связанные с конечным объёмом расчетной области.

На защиту выносятся:

1) Метод расчета пространственного распределения упругой деформации, основанный на сочетании атомистического подхода и использования аппарата функций Грина, позволяющий проводить расчёты деформации в структурах ограниченных размеров и учитывающий атомную структуру вещества, различие упругих свойств двух сред и их анизотропию.

2) Результаты моделирования пространственного распределения упругой деформации в Ge нанокластере (квантовой точке) и в его окружении:

- внутри Ge нанокластера деформация имеет характер сжатия в плоскости основания пирамиды и растяжения по высоте пирамиды;
- неоднородное поле деформации приводит к возникновению потенциальных ям для электронов в Si вблизи Ge нанокластера.

3) Результаты расчета энергетического спектра и структуры волновых функций в Ge нанокластере:

- энергетические зазоры между уровнями размерного квантования в Ge островке (квантовой точке) остаются неизменными при изменении размеров островка в диапазоне, превышающем разброс размеров нанокластеров в эксперименте;
- основное состояние дырки в квантовой точке имеет s -образную волновую функцию, 1-е и 2-е возбужденные состояния — p -образные волновые функции, пространственно ориентированные вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$;
- основное и первые два возбуждённых состояния образованы главным образом волновыми функциями подзоны тяжёлых дырок, все последующие стационарные состояния представляют собой смесь состояний лёгких и тяжёлых дырок и имеют более сложную пространственную конфигурацию.

4) Результаты расчета энергетического спектра и структуры волновых функций в Ge нанокластере с диффузионно-размытыми границами:

- вследствие повышения симметрии островка ($C_{2v} \rightarrow C_{4v}$) волновые функции p -образных 1-го и 2-го возбужденных состояний приобретают более симметричный торообразный вид, исчезают узловые поверхности, перпендикулярные направлениям $[110]$ и $[\bar{1}10]$;
- энергетический зазор между p -уровнями уменьшается при размытии гетерограницы.

5) Математическая модель и результаты численного анализа электронной структуры для экситонных комплексов, локализованных на Ge квантовой точке, в зависимости от числа электронов и дырок, входящих в состав комплекса:

- существование потенциальных ям для электронов приводит к возможности локализации электрона и образования отрицательно заряженных экситонных комплексов в квантовых точках 2-го типа Ge в Si;
- волновые функции электронов в основном состоянии можно охарактеризовать как функции s -типа, сжатые вдоль оси Ge пирамиды. Сжатие связано с большим значением продольной эффективной массы электронов, по сравнению с поперечной в Si;
- обнаружено возрастание энергии связи отрицательно заряженного комплекса с числом электронов не более 2 при добавлении электронно-дырочной пары в квантовую точку. Данный результат лежит в основе эффекта отрицательной фотопроводимости, наблюдаемого в структурах с Ge квантовыми точками.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Формирование квантовых точек

При переходе от объёмного полупроводника к структурам пониженной размерности происходит модификация электронных свойств вещества, и в первую очередь — энергетического спектра носителей заряда. В объёмном полупроводнике, все размеры которого велики по сравнению с дебройлевской длиной волны λ электронов и дырок (рис. 1.1а), плотность состояний вблизи края зоны проводимости (или валентной зоны) является гладкой функцией энергии и пропорциональна корню из энергии, отсчитанной от края зоны. Если уменьшить толщину полупроводникового слоя до величины, сравнимой с λ (рис. 1.1б), то в спектре состояний электронов и дырок возникнут особенности, связанные с квантованием энергии. За такими полупроводниковыми структурами закрепилось название «квантовых ям», так как они представляют собой потенциальные ямы для электронов и/или дырок. Каждая ступенька в зависимости плотности состояний ρ от энергии E отражает начало заполнения очередной подзоны, связанной с одним из уровней размерного квантования в направлении поперёк слоя. Электроны (или дырки) в каждой из подзон квантовой ямы могут свободно двигаться только *вдоль* слоя полупроводника, поэтому такие электроны принято называть «двумерными».

Уменьшение одного из оставшихся двух размеров приводит к структурам с одномерным движением носителей заряда (рис. 1.1в) — «квантовым проволокам». И, наконец, уменьшив все размеры полупроводникового объекта до величин порядка λ , получим так называемые *квантовые точки* (рис. 1.1г).

В квантовых точках носители заряда заключены в ограниченном (малом) объёме пространства. Учитывая, что каждое квантовое состояние занимает (в квазиклассическом приближении) «клетку» фиксированного объёма в фазовом пространстве [1], легко видеть,

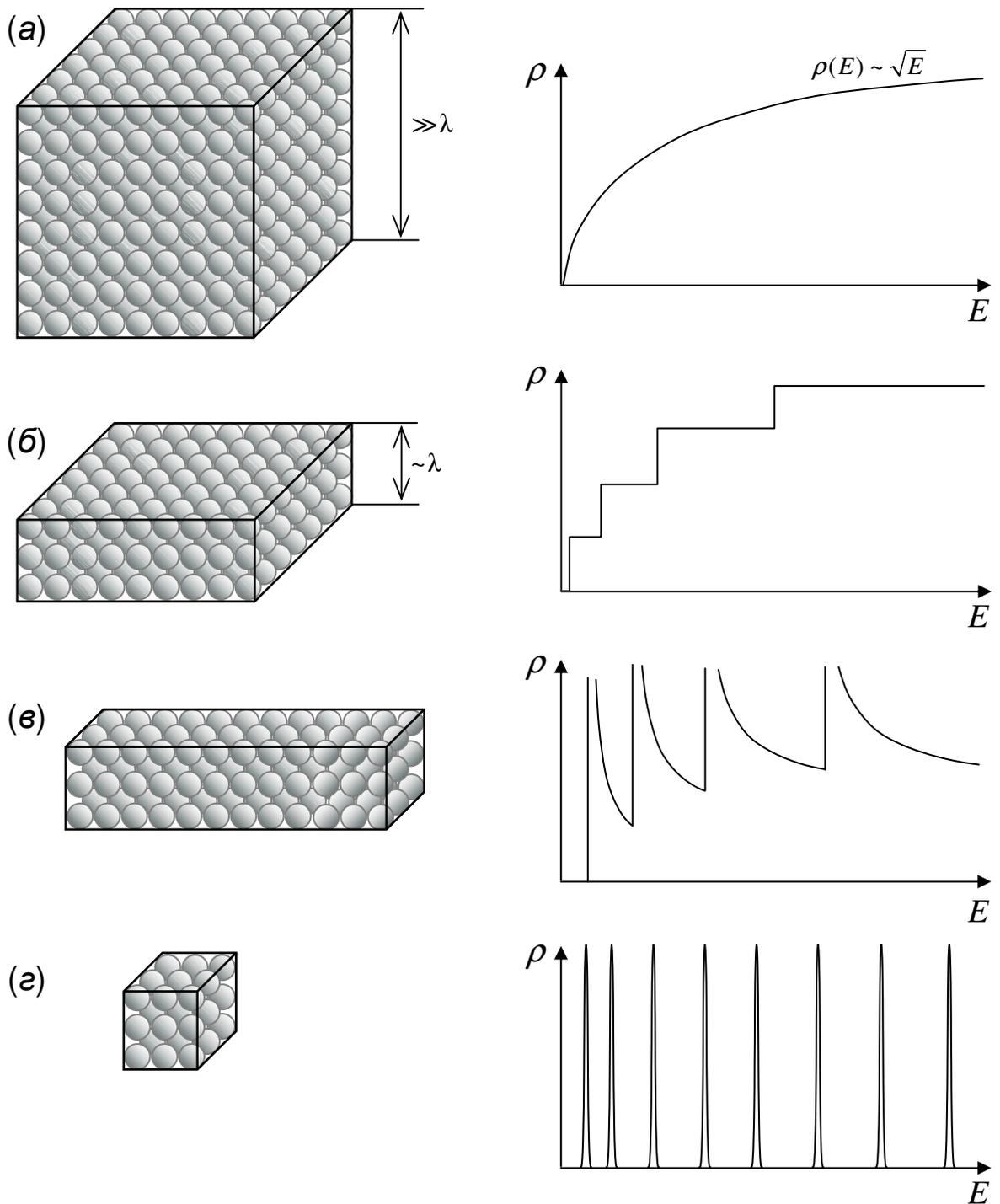


Рис. 1.1. Схематическое изображение объёмного полупроводника (а) и низкоразмерных структур: квантовой ямы (б), квантовой проволоки (в) и квантовой точки (г). Приведены также характерные диаграммы зависимости плотности состояний ρ от энергии E электрона для указанных структур. λ – дебройлевская длина волны носителей заряда.

что число независимых состояний носителей в квантовой точке ограничено. Поэтому квантовые точки, состоящие, как правило, из $10^4 \div 10^6$ атомов, обладают дискретным «атомоподобным» спектром электронов и дырок, в связи с чем они рассматриваются как «искусственные атомы».

История изучения низкоразмерных полупроводниковых структур — квантовых ям, проволок и точек — начинается с 1974 года, когда было продемонстрировано проявление размерного квантования в оптических спектрах [2] и в эффекте резонансного туннелирования [3] в гетероструктурах GaAs-AlGaAs со сверхтонким слоем арсенида галлия (квантовой ямой). Это стало возможным благодаря возникновению технологий молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и газофазной эпитаксии из паров металлоорганических соединений (МОС ГФЭ), позволивших выращивать высококачественные гетероструктуры с достаточно резкими границами раздела двух сред. История становления и развития исследований полупроводниковых гетероструктур (в том числе низкоразмерных) подробно изложена в обзоре [4].

Первые работы по изготовлению и изучению свойств структур с квантовыми проволоками [5] и квантовыми точками [6] относятся к началу 1980-х гг. Более поздний, по сравнению с квантовыми ямами, «старт» исследований этих объектов объясняется, главным образом, трудностью получения малых размеров структуры в направлениях *вдоль* поверхности кристалла (в рамках планарной технологии). Характерные размеры, требуемые для наблюдения эффектов размерного квантования, составляют порядка 10–100 нм.

Для изготовления таких структур было предложено несколько методов. Один из методов предполагает формирование квантовой ямы, с последующим «вырезанием» из неё структур с нужной геометрией, используя литографические процедуры. Для этого «лишние» области квантовой ямы либо стравливаются, либо над ними изготавливаются затворы, на которые затем подаётся электрический потенциал, вытесняющий носители заряда из квантовой ямы. Этот метод широко используется при создании устройств с баллистическим движением электронов, например, кольцевых интерферометров.

С начала 1990-х гг. наиболее многообещающими для изготовления квантовых точек считаются методы, использующие *спонтанное* возникновение наноструктур (*самоорганизацию*) в процессе эпитаксиального роста. Если выращиваемый материал несколько отличается от материала подложки по параметрам решётки, то послойный рост становится неустойчивым из-за накапливающихся упругих напряжений, после чего рост происходит в виде островков, обычно пирамидальной формы. Эти островки и являются квантовыми точками. Данный метод привлекателен с точки зрения получения *малых размеров* квантовых точек, так как он не содержит ограничений по пространственному разрешению, связанных с литографическими процессами. Кроме того, он позволяет достичь *большой плотности* массива квантовых точек, что важно с точки зрения приборных применений.

Существуют и другие способы получения наноструктур, например: рост на гофрированных поверхностях, на сколах, на V-образных канавках, конденсация в стеклянных матрицах, нанопечать (nanoimprint), анодное окисление с использованием сканирующего зондового микроскопа, и т. д. Однако в дальнейшем мы сосредоточимся на рассмотрении метода, основанного на самоорганизации при гетероэпитаксиальном росте.

Изучение образования островков Ge в процессе гетероэпитаксии на подложке Si началось ещё в 1970-х гг. [7,8]. В 1990 г. были получены *бездислокационные* Ge островки с характерным латеральным размером ~150 нм [9] и ~30 нм [10]. Эффекты размерного квантования носителей в массиве таких островков были обнаружены в 1992 г. А.И.Якимовым и др. [11]. Однако в последнее время наиболее интенсивно изучались квантовые точки InAs на подложке GaAs; в основном эти исследования стимулировались лазерными применениями. Возможность формирования наноструктур InAs на GaAs была продемонстрирована уже в 1985 г. [12]; в 1993 г. впервые наблюдалась лазерная генерация на таких квантовых точках [13]. Обзор работ по InAs/GaAs квантовым точкам был сделан в 1998 г. в работе [14]. Из других гетеросистем, в которых были получены квантовые точки,

упомянем GaSb-GaAs [15] (квантовые точки 2-го рода), InGaN-GaN [16] (широкозонные материалы для оптики видимого диапазона), Ge-ZnSe [17] (гетеросистема без упругих напряжений), InAs-AlAs [18], Ge-CaF₂ [19].

В гетероэпитаксиальном росте обычно различают три режима [14]:

- Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merwe) — реализуется послойный (двумерный) рост материала B на подложке A ;
- Фольмера-Вебера (Volmer-Weber) — имеет место островковый (трёхмерный) рост B на открытой поверхности подложки A ;
- Странского-Крастанова (Stranski-Krastanow) — первоначально реализуется послойный рост B на A ; затем, после того как плёнка B достигнет определённой *критической толщины*, происходит образование и рост трёхмерных островков B .

В полупроводниковых гетеросистемах при наличии рассогласования по постоянной решётке между осаждаемым материалом (B) и подложкой (A), как правило, реализуется режим роста Странского-Крастанова.

Удобным средством для наблюдения перехода от двумерно-слоевой стадии роста плёнки к трёхмерному росту островков является метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Двумерно-слоевой рост характеризуется осцилляциями шероховатости поверхности: каждый максимум шероховатости соответствует половинному заполнению очередного атомного слоя, а минимум — полному заполнению. Эти осцилляции шероховатости проявляются в ДБЭ как осцилляции *интенсивности* дифракционных рефлексов. Переход к трёхмерному росту отражается на ДБЭ следующим образом: во-первых, прекращаются осцилляции интенсивности; во-вторых, двумерная дифракционная картина (тяжи, или полосы, вытянутые вдоль нормали к поверхности кристалла) сменяется трёхмерной картиной (точечные рефлексы); и в-третьих, появляются слабые дополнительные полосы, соответствующие отражению от боковых граней островков. По наклону этих полос можно

судить об огранке островков. Таким образом, с помощью ДБЭ можно идентифицировать двумерно-слоевую и трёхмерную стадии роста, а также получить информацию о форме образующихся островков. Важно, что этот метод неразрушающий и может быть применён *in situ* (непосредственно в процессе).

В качестве примера на рис. 1.2 показана зависимость состояния поверхности Ge плёнки на Si(100) от температуры роста и количества осаждённого материала, полученная методом ДБЭ в работе [20]. Данный рисунок показывает, что при достаточно малом количестве Ge (менее чем ~ 3 монослоёв) растёт однородная плёнка. Последующее осаждение германия приводит к появлению островков, огранённых плоскостями типа {105}. Такие островки получили название “*hut*”-кластеров; они имеют прямоугольное или квадратное основание; угол наклона боковых граней составляет $\approx 11^\circ$. На рис. 1.3 приведён пример изображения Ge “*hut*”-кластера на Si(100) из работы [10], полученного с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

При дальнейшем росте возникают более крупные островки другого типа, называемые “*dome*”-кластерами. Они имеют более сложную куполообразную форму и большее (по сравнению с “*hut*”-кластерами) значение отношения высоты к размеру основания.

Поверхность (100) является уникальной с точки зрения получения приборно-ориентированных гетероструктур с квантовыми точками, потому что на ней сравнительно легко получить трёхмерные *бездислокационные* островки размером 10–100 нм. Введение дислокаций несоответствия, снимающих упругие напряжения, на подложке с ориентацией (100) происходит на более поздней стадии роста, чем возникновение и развитие трёхмерных островков.

Параметры массива островков — размеры, плотность, состав островков — существенно зависят от условий роста. Известно, например, что кластеры, образующихся при осаждении Ge при 700°C , имеют размеры порядка 100 нм и содержат около 50 % кремния [21], в то время как при 300°C формируются островки размером ~ 15 нм [22], близкие по составу к чистому Ge. Они имеют форму, близкую к пирамидальной (с квадратным основанием).

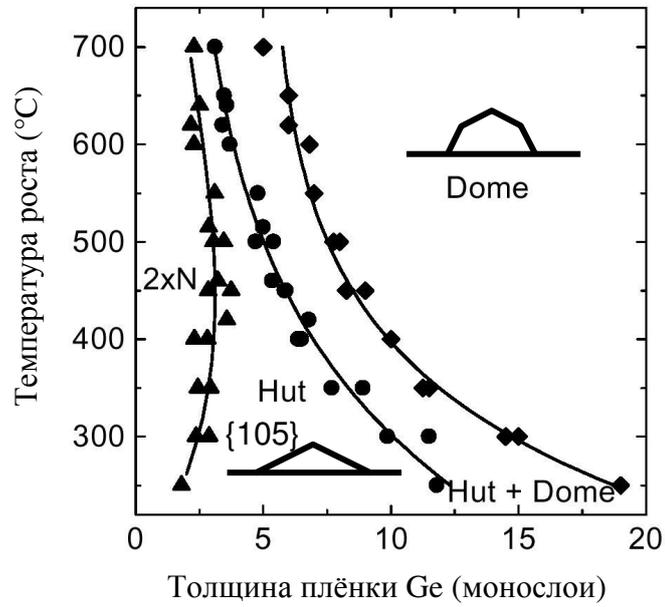


Рис. 1.2. Кинетическая диаграмма структурных переходов в процессе роста Ge плёнки на поверхности Si(100) – из работы А.И. Никифорова и др. [20]. 2xN – сверхструктура на поверхности Ge; *hut* и *dome* – две разновидности Ge островков.

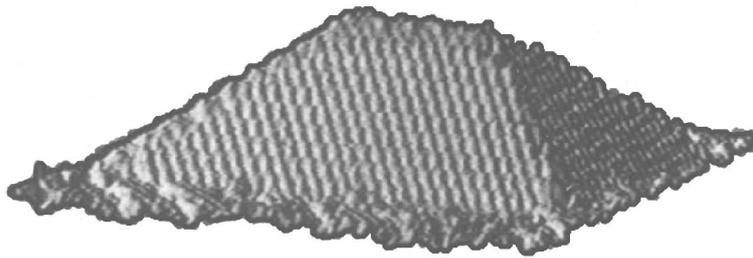


Рис. 1.3. Изображение островка Ge (“hut”-кластера) на подложке Si(100), полученное с помощью СТМ – из работы Y.-W. Mo *et al.* [10]. Длина основания островка 40 нм. Масштаб по вертикали увеличен.

Заметим, что важным параметром, влияющим на форму и размеры островков, является скорость осаждения Ge. Так, в работе [23] при той же температуре 300 °С, но при скорости роста, на два порядка меньшей, чем в [22], наблюдался рост удлинённых “hut”-кластеров (с прямоугольным основанием), причём *ширина* оснований кластеров оставалась близкой к 15 нм, а *длина* испытывала значительные вариации от островка к островку.

Для использования в качестве квантовых точек наиболее подходящими являются “hut”-кластеры, поскольку они обладают наименьшими размерами. Однако следует иметь в виду, что более узкое распределение островков по размерам достигается для более крупных кластеров. Наиболее однородное распределение островков Ge по размерам получено в работе [24] и характеризуется дисперсией 3 % при среднем диаметре островков 160 нм.

В настоящее время, по-видимому, следующие параметры роста являются оптимальными для получения приборно-ориентированных Ge/Si гетероструктур с квантовыми точками: сравнительно низкая температура роста слоёв Ge (300–400 °С); большая скорость осаждения германия (~0.2 монослоя/с); температура заравнивания германия кремнием 500 °С. В этих условиях при нанесении 6÷10 монослоёв Ge образуется массив островков с латеральными размерами ~10–20 нм, разбросом размеров (среднеквадратичным отклонением) ~20 % от среднего значения, и слоевой плотностью островков $>10^{11}$ см⁻². По данным комбинационного рассеяния света [25] и спектроскопии EXAFS (протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения) [26], доля Ge в таких нанокластерах близка к единице. При осаждении большего количества германия (>10 монослоёв) размеры кластеров быстро увеличиваются, а плотность падает.

Чтобы использовать образовавшиеся кластеры в качестве квантовых точек, необходимо закрыть их сверху материалом подложки (в рассматриваемом случае — кремнием). При этом важно, что в процессе заравнивания островков их форма может измениться. Такое изменение формы изучалось в работе [27] для случая больших (размер основания 140 нм) островков Ge_{0.4}Si_{0.6} на подложке Si(100). Для визуализации поверхности в процессе роста

использовалась электронная микроскопия низких энергий (low-energy electron microscopy). При достаточно больших температурах зарощивания ≥ 625 °C наблюдалось преобразование формы островков от пирамидальной к усечённой пирамидальной, т. е. твёрдый раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ уходил с вершины пирамиды, распределяясь по боковым граням. Однако при уменьшении температуры зарощивания до 525 °C этот эффект становится незначительным.

В работе [28] исследовалось влияние температуры зарощивания на фотолюминесценцию Ge “hut”-кластеров. С увеличением температуры зарощивания от 360 °C до 500 °C наблюдается смещение пика люминесценции в более коротковолновую область, что можно связать с диффузионным перемешиванием кремния и германия, которое происходит более интенсивно при бóльших температурах. При более низких температурах зарощивания (250÷360 °C) положение пика люминесценции практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что перемешивание при таких температурах подавлено, и в процессе закрытия островков сохраняется их исходная форма и состав. Когда островки полностью закрыты, то перемешивание, связанное с *поверхностной* диффузией, блокируется, и дальнейшее изменение островков может происходить только за счёт гораздо более медленной *объёмной* диффузии.

В заключение параграфа упомянем о дополнительных путях управления характеристиками массивов самоформирующихся островков. Этот вопрос подробно обсуждается в обзоре [29], здесь же отметим только некоторые из этих возможностей. Использование сурьмы в качестве сурфактанта, уменьшающего диффузионную длину адатомов Ge, приводит к тому, что область сбора адатомов для одного островка уменьшается, уменьшаются и его размеры, а плотность возрастает. Этим способом в работе [30] была достигнута величина плотности островков $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Ещё бóльшая плотность ($2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) получена при росте Ge на поверхности кремния, покрытой сверхтонким слоем окисла [31]. При этом рост островков происходит по режиму Фольмера-Вебера (без образования смачивающего слоя). В работе [32] показано, что импульсное облучение

растущей плёнки Ge низкоэнергетическими ионами приводит к уменьшению среднего размера островков, увеличению их плотности и к сужению распределения островков по размерам.

Для ряда применений важно уметь создавать *упорядоченное расположение* островков. В определённых условиях упорядочение может происходить самопроизвольно вследствие упругих сил отталкивания между островками [14]. Эту тенденцию самопроизвольного упорядочения можно усилить, выращивая несколько слоёв квантовых точек (один поверх другого), разделённых тонкими слоями материала матрицы. Например, в работе [33] рассматривался рост 20-ти слоёв островков $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ на Si(001). Было обнаружено, что в первом слое островки располагаются беспорядочно и имеют широкое распределение размеров; в 20-м слое островки образуют подобие квадратной решётки, и разброс их размеров уменьшается в три раза. Другая возможность формирования упорядоченного массива квантовых точек заключается в создании мест преимущественного зарождения островков. Такими местами зарождения могут служить атомные ступени, если рост происходит на слегка отклонённых от кристаллографической плоскости подложках. Этим методом в работе [34] была получена почти идеальная треугольная решётка Ge островков на вицинальной грани Si(100). В работе [35] для зарождения островков использовалось воздействие сфокусированным пучком электронов. Также для получения островков в заранее определённых местах успешно применяется предварительное создание рисунка на подложке (*prepatterned substrate*) с помощью литографии [36].

1.2. Электрические и оптические свойства Ge/Si квантовых точек — основные экспериментальные факты

Электрические и оптические свойства рассматриваемых гетероструктур определяются, главным образом, *энергетическим спектром* носителей заряда. Поэтому такие свойства должны быть чувствительными к размерам, форме и составу Ge нанокластеров и, следовательно, к условиям их приготовления. Эффекты размерного квантования наиболее ярко выражены для кластеров малых размеров, формирующихся при сравнительно низкой температуре эпитаксии.

Квантовые точки Ge в Si относятся к гетероструктурам 2-го типа: германиевые нанокластеры могут служить местами локализации *дырок*, но не электронов. Впервые проявление дискретного энергетического спектра дырок в Ge точках было обнаружено в 1992 году в экспериментах по *резонансному туннелированию* [11]. Исследуемая структура представляла собой два параллельных электрода (сильно легированные бором слои $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$), между которыми через туннельные барьеры (прослойки Si толщиной 6–9 нм) был заключён слой нанокристаллов Ge. Длина основания Ge пирамид составляла 15 нм, высота — 1.5 нм. Измерялась дифференциальная проводимость dI/dV как функция приложенного к структуре напряжения V . Измерения проводились при температуре 4.2 К. Наблюдались пики проводимости, сопровождаемые участками с отрицательной дифференциальной проводимостью. Каждый такой пик соответствует резонансному увеличению туннельного тока при совпадении уровня Ферми в контакте с одним из энергетических уровней в квантовой точке. По интервалу между пиками было оценено расстояние ΔE между уровнями дырки в квантовой точке: $\Delta E \approx 75$ мэВ.

В асимметричной структуре (с разными толщинами туннельных барьеров сверху и снизу от слоя квантовых точек) наблюдалось расщепление пиков проводимости на серии более мелких пиков. Это расщепление можно рассматривать как проявление «кулоновской

лестницы» [37], возникающей из-за накопления дырок в квантовых точках при увеличении приложенного напряжения. По величине расщепления можно оценить корреляционную энергию дырок в Ge нанокластере: ≈ 36 мэВ в основном состоянии и ≈ 18 мэВ в первом возбуждённом состоянии.

Аналогичные эксперименты были впоследствии проведены в работе [38] на квантовых точках больших размеров — диаметром ≈ 80 нм и высотой ≈ 5 нм. В кластерах таких размеров характерная энергия размерного квантования слишком мала для того, чтобы наблюдать отдельные уровни дискретного спектра, — в этом смысле они ведут себя подобно квантовым ямам. На вольт-амперной характеристике двухбарьерной структуры со слоем Ge нанокластеров присутствуют два резонанса, которые связываются с туннелированием дырки из контакта через состояния тяжёлых и лёгких дырок в нанокластерах.

Существует ряд методов электрической спектроскопии, в которых основную роль играют процессы *захвата* и *эмиссии носителей заряда*. К ним относятся: метод вольт-фарадных характеристик, спектроскопия полной проводимости (адмиттанса) (admittance spectroscopy), нестационарная ёмкостная спектроскопия глубоких уровней (deep level transient spectroscopy, DLTS).

Метод вольт-фарадных характеристик заключается в следующем. Прикладывая переменное напряжение к структуре, содержащей квантовые точки, можно добиться того, что в течение одного полупериода захват носителей точками преобладает над эмиссией, а в другом полупериоде, наоборот, преобладает эмиссия. В результате массив квантовых точек будет перезаряжаться на частоте приложенного переменного напряжения, т. е. вести себя подобно конденсатору. Измеряя ёмкость при разных напряжениях смещения, можно получить информацию о концентрации носителей в образце, о заряде, накопленном квантовыми точками, и о плотности состояний. (Способ определения плотности состояний в квантовых ямах и ансамблях квантовых точек по вольт-фарадным характеристикам был развит в работе [39].) В методе спектроскопии полной проводимости [40] измеряется мнимая часть ёмкости как функция температуры и частоты. По этой функции восстанавливается

зависимость скорости эмиссии от температуры. Как правило, температурная зависимость скорости эмиссии имеет активационный характер, и соответствующая энергия активации определяет положение уровня носителя в квантовой точке. В методе DLTS с помощью емкостных измерений определяется кинетика процесса возвращения системы, содержащей глубокие уровни, в равновесное состояние. Положение уровней вычисляется из температурной зависимости времён релаксации.

Наиболее ясную картину дискретных уровней в Ge/Si квантовых точках даёт метод спектроскопии полной проводимости [40–42]. Изучаемые структуры представляли собой барьеры Шоттки, в которые были встроены слои Ge кластеров. Меняя напряжение, приложенное к диоду, можно регулировать степень заполнения квантовых точек дырками и, тем самым, переходить от одного уровня размерного квантования к другому. В случае достаточно малых Ge островков (латеральный размер $13 \div 25$ нм) наблюдалось скачкообразное изменение энергии активации эмиссии (рис. 1.4), которая соответствует глубине залегания уровня, при вариации напряжения смещения. Сравнительно большой скачок между значениями, отмеченными на рисунке как s^2 и $s^2 p^1$, связывается с переходом от заполнения основного состояния (s -типа) к заполнению первого возбуждённого состояния (p -типа). Величина этого скачка определяется разностью энергий дырки в основном и первом возбуждённом состоянии. Остальные скачки энергии активации связаны с добавлением очередной дырки в квантовую точку, и величины скачков представляют собой энергии кулоновского взаимодействия этой дырки с другими локализованными дырками (т. е. корреляционные энергии).

Результаты исследований Ge квантовых точек малых размеров (от 13 до 25 нм в диаметре), выполненные методом спектроскопии полной проводимости разными авторами с разными условиями изготовления структур [40–42], дают следующие характеристики: глубина залегания основного состояния $300 \div 420$ мэВ (по отношению к краю валентной зоны кремния), первого возбуждённого состояния — $200 \div 290$ мэВ; энергетический зазор между

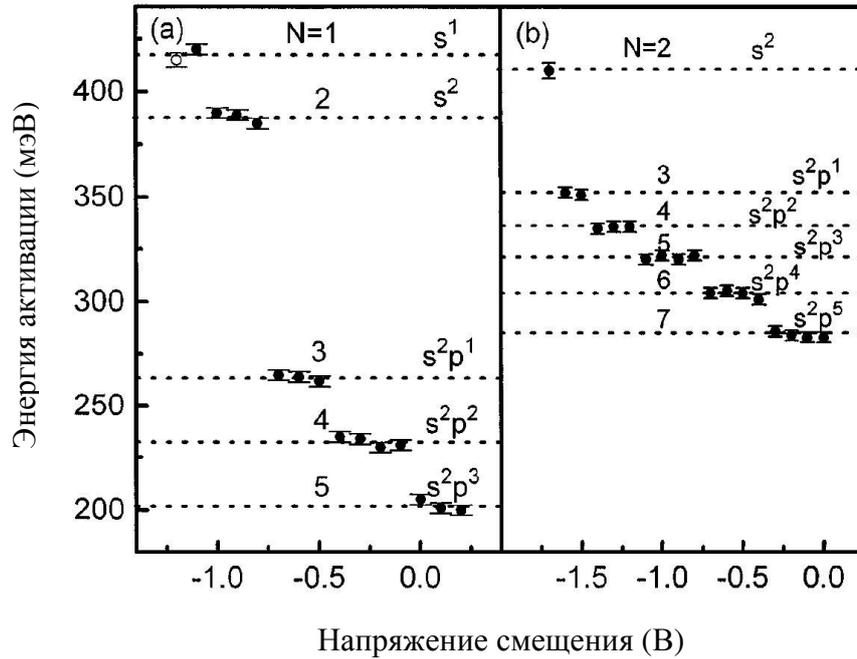


Рис. 1.4. Энергия активации эмиссии дырок из Ge/Si квантовых точек как функция напряжения, приложенного к барьеру Шоттки со встроенными квантовыми точками. Размеры Ge островков: (a) латеральный размер 13 нм, высота 3 нм; (b) латеральный размер 25 нм. N – число дырок на одну квантовую точку. Символы s^1 , s^2 , s^2p^1 и т. д. указывают распределение дырок по квантовым состояниям: s – основное состояние, p – первое возбуждённое состояние. Данные получены методом спектроскопии полной проводимости (адмиттанса) в работе S.K.Zhang *et al.* [40].

уровнями основного и первого возбуждённого состояния $35\div 125$ мэВ; энергия кулоновского взаимодействия (корреляционная энергия) в основном состоянии $15\div 30$ мэВ, в возбуждённом состоянии $5\div 30$ мэВ.

Наиболее детально изучена структура энергетических уровней в пирамидальных квантовых точках Ge с высотой 1.5 нм и латеральным размером 15 нм. Для них имеются взаимно дополняющие данные спектроскопии полной проводимости [41], вольт-фарадных характеристик [43], а также данные, полученные из измерений токов, ограниченных пространственным зарядом [44], оптических измерений [44] и резонансного туннелирования [45]. В результате для таких точек определена глубина залегания основного состояния (или энергия ионизации дырки в квантовой точке) ≈ 400 мэВ, энергия размерного квантования (отделяющая уровни s-состояний от уровней p-состояний) $\approx 70\text{--}100$ мэВ, энергия кулоновского взаимодействия дырок в основном состоянии ≈ 35 мэВ и в возбуждённом состоянии ≈ 20 мэВ.

В точках большего размера (70 нм в диаметре и 6.5 нм в высоту) [46] спектроскопия полной проводимости уже не показывает отдельных дискретных уровней, вместо этого энергия активации монотонно изменяется в зависимости от приложенного к структуре напряжения от 355 мэВ (это значение интерпретируется как энергия основного состояния дырки в Ge кластере) до 150 мэВ (энергия дырки в смачивающем слое). Вольт-фарадная характеристика показывает, что число дырок, помещающихся в такой квантовой точке, составляет ≈ 55 . Аналогичную картину дают и измерения DLTS [47].

В работе [48] обнаружена возможность *захвата электронов* Ge квантовыми точками из Si матрицы (несмотря на то, что область Ge не является потенциальной ямой для электронов). При освещении структуры с Ge кластерами, встроенными в кремний *n*-типа, наблюдалось уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости кремния (по сравнению с темновой концентрацией). Это уменьшение связывается с захватом электронов (как равновесных, так и рождающихся при поглощении света) квантовыми точками.

Удержание электронов возможно в области, окружающей Ge нанокластер, в потенциальной яме, создаваемой неоднородным полем упругой деформации и кулоновским потенциалом захваченных дырок, как показано в главе 4.

Перенос заряда *вдоль* массива квантовых точек может происходить благодаря *прыжковой проводимости*: носители заряда совершают прыжки с одного локализованного в квантовой точке состояния на другое, сосредоточенное уже в другой точке, и благодаря этому перемещаются от точки к точке. Прыжковая проводимость наблюдалась в слоях Ge квантовых точек с высокой слоевой плотностью точек $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (что соответствует среднему расстоянию между точками 15–20 нм) при температурах порядка 10 К [49]. Величина проводимости зависит от степени заполнения квантовых точек дырками: когда среднее число захваченных дырок на одну квантовую точку целое, то прыжковая проводимость подавлена, так как в этом случае плотность состояний вблизи уровня Ферми мала (уровень Ферми в этом случае находится в промежутке между двумя уровнями в квантовой точке, нижний из которых заполнен, а верхний незаполнен). Максимум проводимости соответствует полуцелому числу дырок на одну квантовую точку. В эксперименте заполнение квантовых точек дырками контролировалось двумя способами: первый способ заключается в размещении δ -слоя акцепторной примеси вблизи слоя квантовых точек; в зависимости от концентрации акцепторов в δ -слое получается разная степень заполнения точек дырками (дырки с акцепторов переходят в квантовые точки). Второй способ заключается в размещении металлического затвора над слоем квантовых точек; меняя напряжение на затворе, можно притягивать или отталкивать дырки и, таким образом, плавно менять заселённость точек дырками. При варьировании приложенного напряжения наблюдались максимумы проводимости (соответствующие полуцелому заполнению) и минимумы (соответствующие целому заполнению) (см. рис. 1.5) [50]. Здесь, как и в спектроскопии адмиттанса (рис. 1.4), ясно видна картина заполнения двух электронных оболочек: s-оболочка (две дырки) и p-оболочка (четыре дырки). На этом

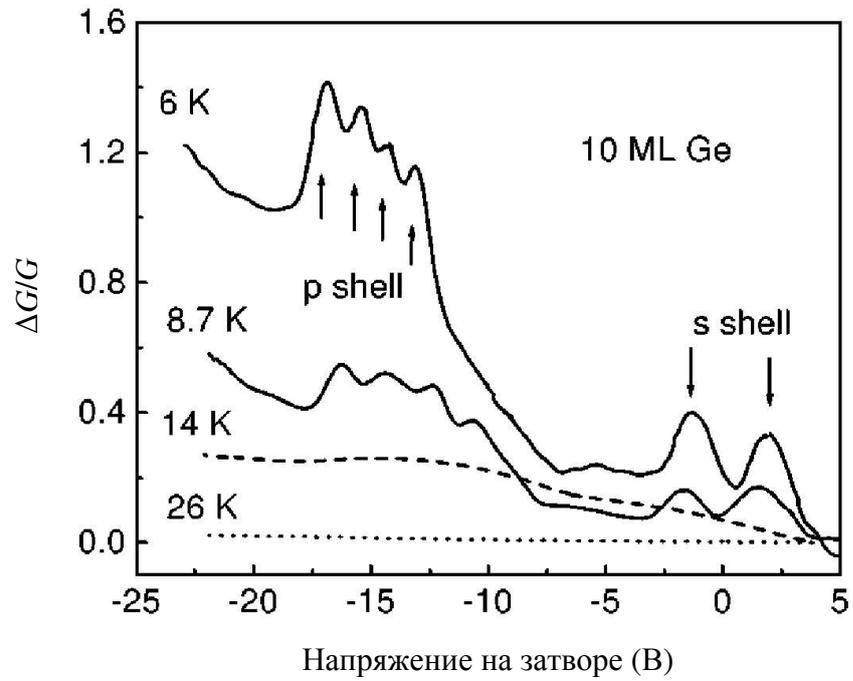


Рис. 1.5. Относительное изменение проводимости G канала полевого транзистора, содержащего слой Ge квантовых точек, как функция напряжения на затворе (эффект поля) при разных температурах – из работы A.I. Yakimov *et al.* [50].

принципе впоследствии был создан полевой транзистор, демонстрирующий осциллирующую зависимость проводимости от затворного напряжения вплоть до температур, близких к комнатной [51].

Зависимость прыжковой проводимости G вдоль слоя квантовых точек от температуры T имеет следующий вид:

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\left(T_0/T\right)^x\right), \quad (1.1)$$

где G_0, T_0, x — параметры. В эксперименте с Ge точками наблюдались значения показателя степени $x=1/3$ и $x=1/2$ [49]. Зависимость (1.1) с $x=1/3$ известна как закон Мотта (для двумерного случая) и соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [52]. Значение $x=1/2$ (закон Эфроса-Шкловского) возникает тогда, когда становятся существенными эффекты кулоновского взаимодействия (кулоновская щель) [52]. Предэкспоненциальный множитель G_0 в режиме Шкловского-Эфроса оказался равным фундаментальной константе e^2/h [49] или кратным ей [53], что было интерпретировано как проявление бесфононного механизма прыжковой проводимости [54] в массиве квантовых точек.

Перейдём к рассмотрению явлений, в которых главную роль играют *оптические переходы* в квантовых точках. Рассмотрим сначала *межуровневые* оптические переходы, которые могут быть зафиксированы двумя методами: исследование *фотолюминесценции* и *поглощения* света в ближнем инфракрасном диапазоне.

Фотолюминесценция является одним из основных методов характеристики низкоразмерных структур. Энергия фотона, соответствующая линии фотолюминесценции, несёт информацию о положении основного состояния дырки в Ge нанокластерах. Причём, хотя объёмные кремний и германий являются непрямозонными материалами, и бесфононная рекомбинация электрона и дырки в них запрещена законом сохранения квазиимпульса, в низкоразмерных Ge/Si структурах этот запрет ослабляется и фотолюминесценция без участия фононов становится возможной.

Рис. 1.6 (из обзора [42]) демонстрирует, что с помощью фотолюминесценции можно подтвердить факт формирования Ge трёхмерных кластеров в исследуемых эпитаксиальных структурах. Набор спектров люминесценции на этом рисунке относится к слоям Ge в Si, выращенным в одинаковых условиях и отличающихся только толщиной Ge. При толщине Ge слоя 3.3 монослоя (ML) трёхмерные островки не образуются, и в результате спектр имеет вид, характерный для квантовой ямы. Отметим наличие пиков люминесценции без испускания фонона (no phonon, NP) и с испусканием ТО-фонона. При 5 монослоях Ge спектр видоизменяется, что указывает на образование трёхмерных кластеров Ge. При дальнейшем увеличении количества осаждённого германия кривая фотолюминесценции смещается в длинноволновую область, что легко интерпретируется как эффект размерного квантования: увеличение размеров Ge островков сопровождается увеличением энергии связи дырок, а следовательно, уменьшением энергии оптического перехода между основным уровне дырок и зоной проводимости. Спектры люминесценции при наличии Ge кластеров значительно уширены по сравнению со спектром от смачивающего слоя, что вызвано неоднородностью по размерам нанокластеров.

Межзонное поглощение света Ge квантовыми точками детектировалось как оптическими [55], так и электрическими [22] методами.

В работе [55] для регистрации поглощения применялся метод модуляции электронного заполнения. Были обнаружены два пика поглощения, один из которых (~760 мэВ) соответствует переходу из основного дырочного состояния в Ge квантовой точке в основное состояние электрона, удерживаемого вблизи гетерограницы Ge-Si; второй пик в районе 860 мэВ соответствует переходу из возбужденного состояния дырки в возбужденное состояние электрона. Было обнаружено, что добавление дырки или электрон-дырочной пары в квантовую точку приводит к синему смещению линий оптических переходов, что означает *положительную* энергию взаимодействия экситона, рождающегося при поглощении фотона, с дыркой и с электрон-дырочной парой. В квантовых точках 1-го типа InAs/GaAs аналогичные энергии взаимодействия *отрицательны* [56].

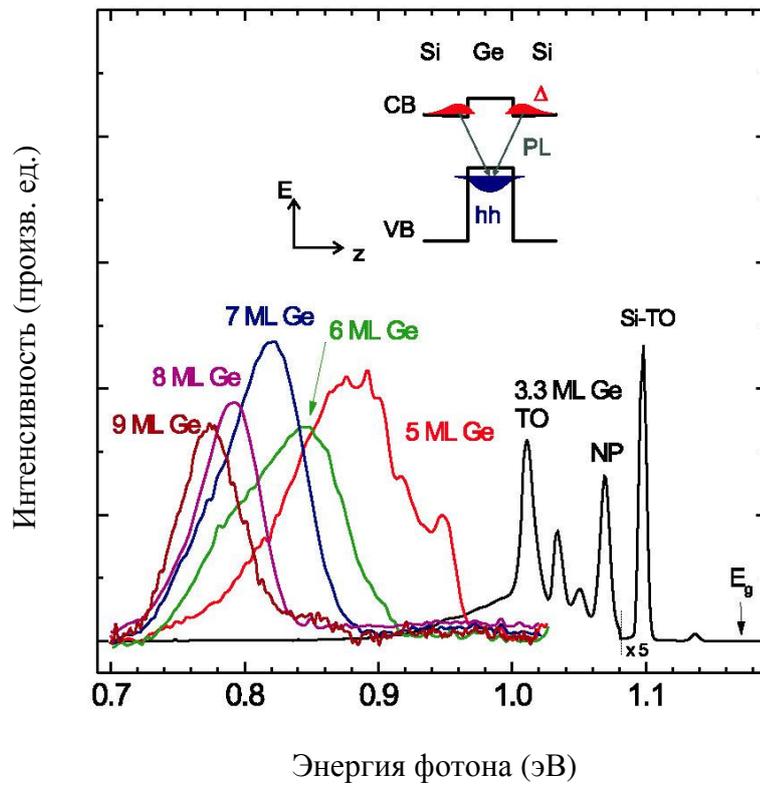


Рис. 1.6. Спектры фотолюминесценции слоёв Ge квантовых точек, встроенных в кремний при 510°C для разных толщин осаждённого Ge. На вставке показана схема выравнивания зон и непрямого оптического перехода – из обзора К.Вrunner [42].

В работе [22] регистрировался фототок в обратно-смещённом кремниевом p-i-n диоде со слоем Ge квантовых точек, встроенном в базу диода. В зависимости от приложенного напряжения, спектры фототока содержали пик T_1 на энергии ≈ 450 мэВ или пик T_2 на энергии ≈ 750 мэВ. Пик T_1 интерпретировался как переход дырок из основного состояния в квантовой точке в состояния непрерывного спектра валентной зоны кремния, а пик T_2 — как поглощение фотона с рождением электрона и дырки в квантовой точке. Полученные результаты могут послужить основой для создания перестраиваемого фотоприемника инфракрасного диапазона.

Межуровневые переходы в Ge точках так же можно детектировать двумя способами: прямой регистрацией поглощения [57], и регистрацией фототока [44]). В работе [44] в качестве исследуемой структуры использовался транзистор с плавающей базой со встроенными слоями квантовых точек (10 слоёв). Фотовозбуждение дырок в квантовых точках приводило к понижению барьера для прохождения тока. То есть такая структура работала как фототранзистор. Инфракрасный фототранзистор на квантовых точках предложил V.Ryzhii в 1996 г. [58] Аналогичные фототранзисторные p-i-n-структуры с Ge квантовыми точками изучались и другими авторами [42] (в этой работе изучался фототок не только в вертикальном, но и в латеральном направлении). Но поскольку здесь исследовались структуры с достаточно большими точками (~ 70 нм), то в полученных спектрах не наблюдалось отдельных линий, соответствующих переходы между дискретными уровнями. А вот в работе [44] для меньших размеров точек (1.5 нм высота, 15 нм латеральный размер) дискретность спектра хорошо выражена. Наблюдались два перехода (при нормальном падении света) — один в диапазоне 58–83 мэВ, и другой — при 132–147 мэВ. Они связаны с переходами дырки из основного в первое и второе возбуждённые состояния. Наблюдалось также такое явление, как смещение энергий переходов при изменении заселённости квантовых точек: при увеличении заселённости происходит синее смещение. Величина смещения — около 20 мэВ. Оно было интерпретировано как проявление *деполяризованного*

сдвига [57]: когда концентрация дырок в слое квантовых точек мала, то они поглощают свет независимо друг от друга, а при увеличении концентрации они влияют друг на друга, и в результате поглощают не отдельные точки, а возникают коллективные возмущения. От этого энергия перехода увеличивается.

Таким образом, на сегодняшний день существует большое количество экспериментальных работ, посвящённых изучению электрических и оптических свойств квантовых точек. Как правило, для понимания результатов эксперимента требуются знания о спектре, электронной структуре, волновых функциях и т. д. Поэтому многие экспериментальные работы являются стимулом к дополнительным теоретическим исследованиям в этой области.

1.3. Методы компьютерного моделирования свойств квантовых точек

Как правило, каждая работа, посвящённая моделированию электронной структуры квантовых точек, самоорганизующихся в рассогласованных по постоянной решётки гетеросистемах, начинается с расчёта распределения упругой деформации. Это связано с тем, что деформация вызывает изменение (искажение) зонной структуры полупроводниковых материалов, и поэтому влияет на форму потенциальной ямы для электронов и дырок в полупроводниках. Также деформация влияет на эффективные массы электронов и дырок, когда величина деформационных искажений зон становится сравнимой с шириной запрещённой зоны или с другими энергетическими зазорами в зонной структуре. Кроме того, в полупроводниках без центра инверсии деформация индуцирует встроенное электрическое поле (пьезоэффект). Знание распределения деформации важно также для понимания процесса формирования и роста массивов островков (квантовых точек), а также для понимания эффекта вертикального упорядочения, когда в многослойных структурах островки в следующем слое растут преимущественно над островками в предыдущем слое.

Наибольшее количество работ по моделированию электронной структуры и распределения деформации в самоформирующихся квантовых точках относится к системе InAs/GaAs [59–70], но есть работы и по квантовым точкам Ge/Si [70–76], InGaN/GaN [77], InP [78], CdSe [79] и др. На момент начала данной работы не существовало никаких данных по расчету электронной структуры в самоорганизующихся квантовых точках Ge в Si матрице.

В существующих работах рассматривались различные модели геометрии островков (квантовых точек): от самых простых: шары, кубы, до более сложных, в частности: разнообразные пирамиды, в некоторых работах — усечённые пирамиды. Под пирамидой, как правило, учитывается существование смачивающего слоя от 1 до 4 монослоёв. Обычно рассматривается пирамида, закрытая сверху материалом подложки (т. е. в бесконечной полупроводниковой матрице), но рассматривались также незакрытые пирамиды [66,71] и

пирамиды, встроенные на некоторой глубине в полубесконечную матрицу [72,80]. Чаще всего изучались пирамидальные кластеры с квадратным основанием (001) и боковыми гранями {101}, т. е. отношение высоты к стороне основания составляло 1:2 [59,64]. Также рассматривались более плоские пирамиды — вплоть до отношения высоты к основанию 1:12 [75], — а также пирамиды с ромбическим основанием и боковыми гранями {136}. Для квантовых точек InGaN в гексагональной матрице GaN принималась форма призмы и усечённой пирамиды с шестиугольным основанием [77].

1.3.1. Распределение упругой деформации

Существуют два основных подхода к описанию упругой деформации твёрдых тел: *макроскопический* и *микроскопический*. Макроскопический подход, или приближение сплошной среды, оперирует величинами, усреднёнными по масштабу, большому по сравнению с постоянной решётки. Эти усреднённые величины (вектор смещения, тензор деформации и др.) рассматриваются как непрерывные функции координат. Микроскопические же модели, наоборот, оперируют величинами, связанными с конкретными атомами.

Макроскопический подход, по сути, представляет собой использование уравнений теории упругости [81]. Чтобы решить эти уравнения *численно*, необходима дискретизация, т. е. переход от бесконечного числа переменных (векторов смещения в каждой точке пространства) к конечному набору величин. Для этого используется два метода: метод *конечных разностей* и метод *конечных элементов*.

Для анализа распределения деформаций в квантовых точках применяются как метод конечных разностей, так и метод конечных элементов. Оба этих метода превращают систему дифференциальных уравнений (в частных производных) в конечную (хотя и большую) систему линейных уравнений. Для численного решения такой системы, как правило, используется алгоритм сопряжённого градиента (*conjugate gradient algorithm*) [82].

Метод конечных разностей заключается в замене производных в дифференциальных уравнениях на отношения конечных приращений, при этом вместо значений смещения во всех точках пространства в задаче остаются только значения смещений в узлах сетки. Для кубических кристаллов, очевидно, наиболее подходящей сеткой является простая кубическая, с шагом равным постоянной решетки.

Метод конечных элементов заключается в том, что всё пространство разбивается на элементарные объёмы (обычно в форме тетраэдров), и деформация каждого такого тетраэдра считается зависящей от конечного числа параметров — смещений вершин тетраэдра. После чего минимизируется упругая энергия системы как функция смещений всех вершин тетраэдров.

Недавно получил развитие *аналитический* метод нахождения распределения деформации [83], основанный на использовании *функции Грина (тензора Грина) основной задачи теории упругости*. Оказалось, что с некоторыми упрощающими предположениями (изотропность упругих свойств среды, одинаковость модулей упругости материала матрицы и материала включения) можно получить аналитическое выражение для деформации в бесконечном кристалле, содержащем включение в виде пирамиды [84]. Такое решение удалось найти, рассматривая вектор смещения упругой среды в виде свёртки тензора Грина с некоторой вспомогательной функцией. Тензор Грина в данном случае определяется как смещение бесконечной упругой среды под действием единичной силы, приложенной в одной из точек среды (в начале координат). Тензор Грина для изотропной среды [81] был получен ещё в XIX веке, а для случая анизотропной кристаллической среды — в 1947 г. в работе И.М.Лифшица и Л.Н.Розенцвейга [85]. С помощью формул Лифшица и Розенцвейга авторы работы [86] в 1999 г. обобщили метод нахождения распределения деформации в квантовых точках на случай анизотропных сред. Правда, в этой «анизотропной» версии решение выражается не в виде замкнутой формулы, а в виде бесконечного ряда (ряда Фурье). Другое обобщение метода функций Грина было сделано в 2002 г. в работе [80] — для квантовых

точек и проволок в полубесконечной среде. В работе [87] в 2000 г. проанализировано влияние анизотропии кристалла на упругую деформацию в модельной структуре с квантовой точкой в виде параллелепипеда на основе приближенного выражения для тензора Грина (более простого, чем выражение Лифшица и Розенцвейга).

Область применимости этих аналитических результатов ограничена приближением сплошной среды. Кроме того, они получены в предположении, что модули упругости обеих сред одинаковы. Чтобы выйти за пределы приближения сплошной среды, необходимо обратиться к численным методам.

Из *микроскопических* методов описания деформации в структурах с квантовыми точками наиболее часто применяется модель поля валентных сил (valence force field (VFF) model) [88]. В этой модели предполагается, что упругая энергия зависит только от положений атомных ядер составляющих решётку атомов, причём учитываются только взаимодействия между соседними атомами в решётке. Наиболее простая форма потенциала взаимодействия в модели VFF (для решётки типа алмаза) была предложена П.Н.Китингом в 1966 г. [89]. Потенциал Китинга (см. § 2.1) содержит только два независимых параметра. Один параметр определяет «жесткость» решетки по отношению к удлинению/укорочению межатомных связей; второй параметр определяет сопротивляемость решётки по отношению к отклонению углов между связями от равновесного (тетраэдрического) угла. Модель Китинга довольно хорошо воспроизводит упругие свойства кубических полупроводников (особенно Si и Ge), несмотря на то, что в кубических кристаллах имеются три независимых модуля упругости, а модель Китинга располагает только двумя подгоночными параметрами.

Среди работ, в которых деформация в квантовых точках вычисляется на основе микроскопических методов, большинство использует потенциал Китинга. Нахождение положений атомов, минимизирующих упругую энергию, сводится к решению системы $3N$ уравнений, где N — число атомов; для численного решения обычно используют алгоритм сопряжённого градиента, хотя в некоторых работах просто последовательно смещали атомы

в направлении действующей на них упругой силы, до тех пор, пока силы не станут пренебрежимо малыми. В работе [60] использовался более сложный потенциал VFF-типа, содержащий пять независимых параметров. В работе [77] применена модель Китинга для решётки вюрцита при расчёте деформации в InGaN квантовых точках. В работе [72] в 1999 г. использован метод молекулярной динамики для получения распределения упругих напряжений по свободной поверхности в структурах Ge/Si с квантовыми точками. В работе [73] в 2001 г. выполнен расчёт деформации в структуре с пирамидальной Ge квантовой точкой в Si для двух видов потенциала: потенциал Китинга и потенциал Стилинджера-Вебера (обычно используемый в моделировании методом молекулярной динамики).

Результаты расчёта деформации зависят от того, используется ли приближение сплошной среды или модель VFF. Сопоставление этих двух моделей проведено в работе [64]. Отмечено, что вблизи гетерограниц модель VFF и приближение сплошной среды дают существенно различающиеся результаты. Для остальных областей различие между двумя моделями вызвано главным образом тем, что модель Китинга неточно описывает упругие свойства среды. Для гетероструктур Ge/Si эта неточность значительно меньше, чем для InAs/GaAs. Ошибки подгонки упругих свойств параметрами модели Китинга составляют 1% и 7% соответственно для Si и Ge и 13% и 22% соответственно для GaAs и InAs [64].

Другое различие между двумя моделями, отмеченное в [64], состоит в том, что симметрия поля деформации (C_{4v} в модели сплошной среды) при использовании модели VFF понижается до C_{2v} . Добавим ещё, что в рамках модели сплошной среды распределение деформации зависит только от формы включения, но не от размера [59]. Опираясь на модель VFF, можно говорить о зависимости деформации от размера.

1.3.2. Электронная структура

Задачу определения электронной структуры квантовых точек можно разделить на две части: *одночастичная* задача (энергетический спектр электронов и дырок, волновые

функции, переходы между энергетическими уровнями, g -фактор и т. п.) и *многочастичная* задача (состояния нескольких электронов/дырок в квантовой точке, экситоны и экситонные комплексы). Обсуждение можно начать с одночастичной задачи. Как и для расчёта деформации, нахождение энергетического спектра может быть выполнено либо *макроскопическими* (приближение эффективной массы), либо *микроскопическими* (приближение сильной связи, эмпирический или *ab initio* псевдопотенциал) методами.

К первым относятся разные варианты метода эффективной массы [59–65,74,75], основанные на $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -методе [90] и включающие в рассмотрение от одной до восьми зон. В методе эффективной массы гамильтониан является дифференциальным оператором, действующим на однокомпонентную или многокомпонентную огибающую волновую функцию — непрерывную функцию координат, мало меняющуюся на масштабе постоянной решётки. Однозонная модель использовалась в ранних расчётах спектра квантовых точек в системе InAs/GaAs [59]; в ней учитывались только зона проводимости (для определения электронных уровней) и подзона тяжёлых дырок (для дырочных уровней). В более поздних работах [60,61,62,64] использовались гамильтониан 4×4 , описывающий две ветви валентной зоны, или 8×8 , в котором рассматриваются три ветви валентной зоны и зона проводимости. Влияние деформации в рамках метода эффективной массы может быть учтено с помощью констант деформационного потенциала; но существуют и более сложные варианты, включающие в рассмотрение градиент тензора деформации и влияние деформации на эффективные массы [91].

Уравнение Шрёдингера, возникающее в методе эффективной массы, обычно решается численно с применением конечных разностей; шаг сетки, на которой производится дискретизация, обычно выбирается равным постоянной решётки, и затем гамильтониан диагоналізується с помощью современных численных методов для разреженных матриц, таких как, например, алгоритм Ланцоша [92]. В работах [60, 65, 75, 76], однако, для решения уравнения Шрёдингера использовались не конечные разности, а разложение огибающей

волновой функции по плоским волнам; для получения приемлемой точности требовалось порядка $1 \div 7 \cdot 10^3$ плоских волн. J.H.Seok и J.Y.Kim [75] в 2001 г. впервые рассчитали спектр дырок и электронов в Ge/Si пирамидальной квантовой точке; однако они допустили, на наш взгляд, серьёзную ошибку, из-за которой их расчёты далеки от действительности: в их модели использовались *изотропные* эффективные массы для электронов и дырок, между тем как известно, что для электронов в кремнии продольная и поперечная массы отличаются в 5 раз, а у дырок в Ge масса в направлении $\langle 100 \rangle$ в 2.5 раза меньше, чем в направлении $\langle 111 \rangle$. (По поводу выбора эффективных масс см. § 4.1.)

В работе [62] проведено сравнение разных вариантов метода эффективной массы, отличающихся количеством учтённых зон, при расчёте энергетического спектра в InAs пирамидальных квантовых точках. Так, для зоны проводимости сравнивался однозонный подход (учитывающий только зону проводимости в Γ -долине) с 8-зонным (т. е. наиболее полным, учитывающим все близлежащие зоны). Разница оказалась довольно заметной, но ошибка 1-зонного метода может быть компенсирована увеличением модельного размера пирамиды на 1.5 нм (с 12.5 до 14 нм). Для состояний валентной зоны сопоставлялись 4-, 6- и 8-зонный варианты. Оказалось, что 6-зонная модель даёт завышенные (по сравнению с более полной 8-зонной) значения энергий дискретного спектра, а при переходе к ещё менее точной 4-зонной модели эта ошибка почти пропадает! Объясняется это тем, что в 4-зонной модели две ошибки компенсируют друг друга: одна, связанная с неучётом состояний зоны проводимости, и другая, связанная с неучётом состояний отщеплённой зоны дырок. (В 6-зонной модели не учитываются только состояния зоны проводимости.) В работе [64] проведено сравнение результатов расчётов электронных и оптических свойств в аналогичных InAs/GaAs точках, выполненных с помощью двух разных моделей упругой деформации: макроскопической (приближение сплошной упругой среды) и микроскопической (модель Китинга). Различия оказались незначительными. Отметим, что в упомянутой работе [64] содержится наиболее полное теоретическое исследование по InAs

квантовым точкам, включая энергию кулоновского взаимодействия двух электронов в точке, связи экситонов, энергию связи экситона, энергии и силы осциллятора оптических переходов (межзонных и межуровневых).

Применимость метода эффективной массы ограничивается следующими обстоятельствами. Во-первых, величины, входящие в гамильтониан — внешние поля, деформации, — должны быть достаточно «плавными», т. е. их изменение на расстояниях порядка постоянной решётки должно быть малым. Во-вторых, рассматриваемый энергетический уровень должен быть достаточно удалённым от зон, не включенных в модель (по сравнению с расстоянием до учтённых зон), — это ограничение связано с использованием $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -метода.

Чтобы выйти за рамки первого ограничения, нужно обратиться к атомно-масштабным (микроскопическим) методам. Среди них для расчёта спектра квантовых точек применялись полуэмпирический метод сильной связи [66,68,77] и метод псевдопотенциала [67].

Метод сильной связи, или метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), широко применяется для моделирования зонной структуры как объёмных полупроводников [93–99], так и наноструктур [100–103]. Суть метода состоит в том, что волновая функция ищется в виде суперпозиции некоторого фиксированного набора исходных функций — атомных орбиталей. Диагональные матричные элементы гамильтониана равны энергиям соответствующих орбиталей, а недиагональные элементы — энергетическим интегралам перекрытия между орбиталями. Как правило, энергии орбиталей и интегралы перекрытия рассматриваются как подгоночные параметры, и их значения подбираются так, чтобы вычисленная с этими значениями параметров зонная структура рассматриваемого вещества имела правильный вид.

В методе псевдопотенциала (см. [67]) решается уравнение Шрёдингера обычного вида:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi = E\psi. \text{ Здесь } \psi \text{ — «настоящая» волновая функция (а не огибающая функция,}$$

как в методе эффективной массы). Потенциал U представляет собой сумму псевдопотенциалов, связанных с отдельными атомами и зависящих от типа атома и от деформации в его окружении. Так как потенциал U и волновая функция ψ сильно изменяются (осциллируют) в пределах элементарной ячейки кристалла, то для численного решения уравнения Шрёдингера (методом конечных разностей) нужно вводить сетку с периодом, малым по сравнению с периодом кристаллической решётки. Так, в работе [67] для расчёта энергетического спектра квантовой точки InAs/GaAs методом псевдопотенциала использовалась сетка с шагом $\frac{1}{16}$ постоянной решётки, т. е. на элементарную ячейку приходилось 16^3 узлов сетки.

Методы сильной связи и псевдопотенциала применялись главным образом к таким квантовым точкам, которые *не соединены* с полупроводниковой матрицей. Это связано с тем, что микроскопические методы требуют, как правило, больших затрат машинного времени и памяти, чем макроскопические, и поэтому применение их к точкам, встроенным в матрицу (некоторый объём которой тоже попадает в расчётную область), оказывается довольно трудоёмкой задачей. Не привязанные к подложке (*free-standing*) квантовые точки обычно моделировались кластерами в форме шара или куба. Большинство работ по моделированию таких квантовых точек относится к кластерам Si [100,102,104,105] (эти работы стимулированы, в основном, экспериментальными результатами по люминесценции пористого кремния), но есть работы и по Ge [103], InP [78] и CdSe [79] *free-standing* квантовым точкам. (В эксперименте нанокластеры Ge в SiO₂ получают с помощью магнетронного со-распыления (*cosputtering*) Ge и SiO₂ и другими методами; кластеры InP и CdSe — посредством химического синтеза.) В работе [79] метод сильной связи использован для вычисления g -фактора в нанокристаллах CdSe.

Метод псевдопотенциала в расчётах квантовых точек применяется в двух разновидностях: как эмпирический (с параметрами, подогнанными под экспериментальные параметры зонной структуры объёмного полупроводника) [67], так и *ab initio* (с

параметрами, найденными «из первых принципов») [78]. Тогда как метод сильной связи используется только как эмпирический (следуя Дж.К.Слэтеру и Г.Ф.Костеру, которые в своей классической работе [93] предложили использовать метод сильной связи как интерполяционную схему для расчётов зонной структуры).

К пирамидальным квантовым точкам, самоформирующимся при эпитаксии, метод сильной связи был впервые применён в 1998 г. Т.Saito и др. [66], метод псевдопотенциала — в 1999 г. L.-W. Wang и др. [67] для расчёта квантовых точек InAs. Использованная в работе [66] модель, однако, была не вполне реалистичной, так как не учитывалось проникновение волновой функции в материал подложки и, кроме того, при расчёте деформации подложка рассматривалась как абсолютно жёсткая. Вычисление спектра квантовых точек методом сильной связи, использующее корректную модель деформации и включающее в расчёт атомы матрицы, было выполнено теми же авторами в системе InGaN/GaN в 2002 г. [77] и R.Santoprete и др. в системе InAs/GaAs в 2003 г. [68].

Перейдём теперь к рассмотрению методов решения *многочастичных задач* в квантовых точках. Эта область весьма обширна, поэтому в настоящем обзоре будет представлена только фрагментарно. Основным отличием данных методов является учет различных типов взаимодействия между частицами.

Простейшая модель, описывающая состояния нескольких электронов в квантовой точке, — это *модель постоянного взаимодействия* (constant-interaction model) [106]. Данная модель довольно хорошо воспроизводит зависимость электрохимического потенциала от числа электронов и величины магнитного поля в квантовых точках, сформированных на основе двумерного электронного газа и содержащих порядка 10 электронов. В этой модели принимается, что кулоновское взаимодействие электрона в точке со всеми остальными электронами описывается одним параметром — постоянной ёмкостью C . Тогда энергия $U(N)$ основного состояния системы N электронов в квантовой точке выражается в виде

$$U(N) = [e(N - N_0)]^2 / 2C + \sum_{n=1}^N E_n,$$

где e — заряд электрона, E_n — одночастичная энергия n -го электрона. Электрохимический потенциал квантовой точки $\mu_{dot}(N)$ равен $U(N) - U(N-1)$, а энергия добавления (addition energy) электрона равна $\mu_{dot}(N+1) - \mu_{dot}(N)$. Одночастичные энергии электронов в параболическом потенциале в магнитном поле определяются решением Фока-Дарвина [106,107] и описываются двумя квантовыми числами n, l (радиальное и угловое). Обменное взаимодействие учитывается в виде отрицательной добавки к полной энергии, пропорциональной количеству пар взаимодействующих частиц, причём для простоты учитывается обменное взаимодействие только между электронами с одинаковыми n и противоположными l . Такая модель воспроизводит экспериментально наблюдаемую схему заполнения двумерных электронных оболочек и правило Хунда (если введена поправка на обменное взаимодействие), а также зависимость электрохимического потенциала от магнитного поля.

Модель постоянного взаимодействия справедлива при таких параметрах квантовых точек, что электрон-электронное взаимодействие не приводит к существенным изменениям одночастичных волновых функций. В противном случае применяются методы самосогласованного поля.

А.В. Чаплик в 1989 г. [108] применил метод Хартри-Фока к расчёту спектров гелие- и литиеподобных квантовых точек ($N=2, 3$) с параболическим двумерным удерживающим потенциалом, а также получил решение (в аналитическом виде) модели Томаса-Ферми для случая $N \gg 1$. Полученные результаты позволили правильно проинтерпретировать экспериментальные результаты по поглощению инфракрасного излучения системой квантовых точек на основе двумерного газа.

В работе [64] методом Хартри определена энергия связи экситона и энергия взаимодействия двух электронов в квантовой точке 1-го типа InAs в матрице GaAs.

Полученная зависимость от размеров квантовой точки демонстрировала монотонный характер (уменьшение обеих энергий с увеличением размера).

В работе [109] решена задача нахождения состояния экситона в сферической квантовой точке в два этапа. На первом этапе были рассмотрены одночастичные задачи и получены волновые функции электрона ($\psi_e(\mathbf{r}_e)$) и дырки ($\psi_h(\mathbf{r}_h)$). На втором этапе вариационным методом была найдена волновая функция экситона ($\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$), в качестве пробной функции была использована функция вида $\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_e(\mathbf{r}_e) \cdot \psi_h(\mathbf{r}_h) \cdot e^{-\alpha|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}$ с варьируемым параметром α . На основе полученных результатов авторы интерпретируют экспериментальные данные по фотолюминесценции для Si и Ge наноструктур. В частности, данные результаты позволили косвенно определить диапазон размеров формирующихся квантовых точек.

В работе [110] был использован метод точной диагонализации для определения энергий и интенсивностей фотолюминесценции состояний N электронов ($N=1\div 9$) и одной дырки в квантовой точке с параболическим удерживающим потенциалом. Были изучены эффекты электрон-электронного взаимодействия на спектр фотолюминесценции, и показано, что из данных фотолюминесценции можно получить информацию о количестве электронов в квантовой точке, магнитном поле и поляризации света.

В работе [111] исследовалось заполнение электронных оболочек в квантовой точке, распределение электронной плотности и парная корреляционная функция в зависимости от температуры с помощью квантового метода Монте-Карло. Получено хорошее соответствие между вычисленными энергиями добавления (addition energy) электронов в квантовую точку и экспериментальными значениями этих величин.

В последнее время для расчёта свойств многоэлектронных квантовых точек широко применяются методы теории функционала плотности [112] и функционала спиновой плотности [113]. С ростом числа частиц, рассматриваемых в задаче, растут недостатки других методов расчета. Точная диагонализация полного гамильтониана ограничена малым

числом электронов (дырок). Методы Томаса-Ферми, Хартри, Хартри-Фока страдают от значительных ошибок, связанных с корреляционными и обменными взаимодействиями. Метод теории функционала плотности и функционала спиновой плотности позволяют преодолеть данные трудности и решить задачу с учетом корреляций и обменного взаимодействия.

ГЛАВА 2. УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ Ge/Si С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

2.1. Постановка задачи

Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками при определённых условиях роста являются *когерентными*, т. е. кристаллическая решётка Ge включения является продолжением решётки Si матрицы без каких-либо структурных дефектов на границе раздела. Из-за того, что постоянная решётки Ge отличается от постоянной решётки Si, в таких гетероструктурах имеется встроенное поле упругой деформации. Эта деформация неоднородна, так как границы раздела Si-Ge имеют сложную форму. Характерная величина деформации (т. е. типичные значения компонент тензора деформации) — порядка величины относительного рассогласования постоянных решёток двух материалов. Для системы Ge/Si это рассогласование равно $\frac{A_{Ge} - A_{Si}}{A_{Si}} = 4.2 \cdot 10^{-2}$, где A_{Ge} и A_{Si} — постоянные решёток.

Влияние деформации кристаллической решётки на электроны и дырки обусловлено следующими тремя обстоятельствами:

1. изменение объёма элементарной ячейки приводит к смещению положений экстремумов зоны Бриллюэна по энергетической шкале;
2. искажение формы элементарной ячейки, т. е. понижение симметрии кристаллической решётки, приводит к расщеплению вырожденных ветвей закона дисперсии;
3. деформация может приводить к появлению встроенного электрического поля вследствие пьезоэффекта.

Так как кремний и германий не являются пьезоэлектриками, то последнее обстоятельство для нашей задачи не существенно. Учёт деформационных эффектов, не связанных с пьезоэффектом, в рамках метода эффективной массы сводится к тому, что к

гамильтониану, описывающему движение электрона или дырки, добавляются слагаемые, пропорциональные компонентам тензора деформации. Коэффициенты, с которыми компоненты тензора деформации входят в гамильтониан, называются "*константами деформационного потенциала*" (или, для краткости, "*деформационными потенциалами*").

Типичные значения констант деформационного потенциала — порядка $1 \div 10$ эВ. Поэтому для того, чтобы обеспечить точность вычисления энергетических уровней носителей заряда в квантовых точках не хуже 1 мэВ, необходимо знать значения компонент тензора деформации с точностью порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$. Таким образом, деформационные эффекты, связанные с рассогласованием решёток Ge и Si, не являются пренебрежимо малыми, и учёт упругой деформации необходим для анализа электронных свойств квантовых точек Ge в Si.

В литературном обзоре были рассмотрены два основных подхода для расчета деформации твердых тел: *макроскопический* и *микроскопический*.

Для выбора подхода к решению нашей задачи важны некоторые особенности исследуемой структуры:

- 1) размеры структуры сравнимы с постоянной решётки;
- 2) заметная часть атомов лежит на границе Si-Ge;
- 3) она в некотором приближении «плоская», т.е. характерные размеры по горизонтали существенно больше, чем по вертикали.

Рассмотрим, к чему они приводят.

1. Если все характерные размеры велики по сравнению с постоянной решётки, то получаем типичную задачу макроскопической теории упругости. Она формулируется в терминах тензора деформации, тензора напряжений — непрерывных функций координат; они удовлетворяют дифференциальным уравнениям теории упругости и граничным условиям на границе раздела и на бесконечности. Такой подход связан с возможностью усреднения входящих в задачу величин по большому числу элементарных ячеек.

Сопоставимость размеров структуры с постоянной решётки приводит к необходимости выхода за рамки приближения сплошной среды. Таким образом, математическая постановка задачи должна быть не в терминах усреднённых по большому числу атомов величин, а в терминах величин, относящихся к конкретным атомам, т.е. координат отдельных атомов. Другими словами, нужно воспользоваться атомно-масштабной моделью. В нашем случае, для кристаллической решётки типа алмаза, такой моделью является модель Китинга [89]; эта модель и будет использована в данной работе.

2. То обстоятельство, что заметная часть атомов КТ находится на границе раздела, тоже говорит в пользу отказа от континуального приближения. Дело в том, что для описания атомов, находящихся на границе двух сред, вообще говоря, неприменимо описание, пригодное для первой или второй среды — мы не можем усреднять, т.к. в область усреднения попадают атомы разной природы, т.е. окрестность граничного атома не однородна ни на каком масштабе.

3. Тот факт, что структура довольно «плоская», может рассматриваться как источник возможного упрощения задачи. В первом приближении можно её рассматривать как «абсолютно плоский» объект, т.е. двумерный слой, а для такого объекта наша задача решается весьма просто — в приближении сплошной среды получается однородная деформация в Ge и отсутствие деформации в Si, и практически то же самое получается в микроскопической модели (см. § 2.2).

Возникает вопрос: можем ли мы ограничиться этим «плоским приближением», или поправки всё-таки будут существенными. Считаем, что «плоского приближения» для нас недостаточно и надо решать задачу точно, потому что:

а) эти поправки, как можно видеть на простом примере включения в форме эллипсоида вращения и изотропной среды, пропорциональны отношению высота/латеральный размер. (Для этого примера можно получить аналитическое решение, если воспользоваться результатом задачи 8 из § 7 и формулой из § 9 в [81]. Этот пример интересен тем, что

деформация внутри включения однородна.) Таким образом, можно ожидать, что в нашем случае поправка составит $\sim 1/5$ от «плоского приближения», — а это для нас существенно, т. к. влияет на расщепление валентной зоны.

б) такой подход неприменим в окрестности «ступеней» на боковых гранях; а боковые грани, можно сказать, состоят из таких окрестностей.

Итак, из вышеперечисленных обстоятельств следует, что задачу нахождения упругой деформации КТ надо решать в атомно-масштабной модели, а точнее, в модели Китинга. Окончательная формулировка такова:

Дана бесконечная решётка типа алмаза, составленная из двух типов атомов: Si и Ge, причём атомы Ge образуют бесконечный двумерный слой (смачивающий слой) плюс включение конечных размеров (КТ). Упругая энергия решётки записывается в виде:

$$E_{\text{упр}} = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{\alpha_{ij}}{d_{ij}^2} \cdot ((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d_{ij}^2)^2 + \frac{3}{8} \sum_i \sum_{j>k} \frac{\beta_{ijk}}{d_{ij} \cdot d_{ik}} \cdot \left((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{d_{ij} \cdot d_{ik}}{3} \right)^2, \quad (2.1)$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -го узла, α_{ij} , β_{ijk} и d_{ij} — параметры, зависящие от сорта атомов i, j и k ; индекс i пробегает по всем узлам решётки, а индексы j и k — по ближайшим соседям i -го узла. Параметры α_{ij} и β_{ijk} играют роль силовых констант, а d_{ij} — равновесной длины связи между атомами.

Требуется найти положения узлов решётки, при которых достигается минимум упругой энергии. (Уточним, что нас интересуют только узлы, принадлежащие КТ и её окружению.)

Упомянем о двух подробностях, связанных с постановкой задачи:

1. Значения α_{ij} , β_{ijk} и d_{ij} . В случае, когда i, j и k — атомы одного сорта (Si или Ge), α и β можно получить из c_{11} , c_{12} и c_{44} — упругих констант соответствующего материала; в настоящей работе взяты значения из [89]: $\alpha=48.5$ (Si), 38 (Ge) Н/м, $\beta=13.8$ (Si), 12 (Ge) Н/м; d получается из постоянной решётки: $d=A\sqrt{3}/4$. Если же i, j и k — разные атомы, то выбор α , β и d неоднозначен. Учитывая, что упругие константы Si и Ge близки друг к другу, а также

что постоянная решётки твёрдого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ зависит от x линейно [114], α_{ij} , β_{ijk} и d_{ij} для атомов разных сортов взяты как средние арифметические: $d_{\text{SiGe}}=(d_{\text{SiSi}}+d_{\text{GeGe}})/2$; $\alpha_{\text{SiGe}}=(\alpha_{\text{SiSi}}+\alpha_{\text{GeGe}})/2$; $\beta_{ijk}=(\beta_{iij}+\beta_{jji})+(\beta_{iik}+\beta_{kik})/4$.

2. Требуемая точность. Понятно, что точность результатов не может превышать точность модели. Точность модели Китинга ограничена двумя обстоятельствами:

а) при получении выражения для упругой энергии были отброшены члены следующего порядка малости по смещению атомов (в формуле (3) в [89]). Их относительная величина $\sim(\text{смещение атомов})/(\text{межатомное расстояние})$, т.е. для нашей задачи порядка относительного рассогласования решёток двух материалов — порядка нескольких процентов;

б) то, что в модели Китинга учтено взаимодействие только с четырьмя ближайшими соседями, также ограничивает её точность. Это сказывается в том, что макроскопические упругие константы предсказываются моделью Китинга с точностью $\sim 3\text{--}5\%$ (для Ge) — см. [89].

Таким образом, не имеет смысла требовать точности ответа большей, чем $\sim 1\%$ (относительная точность) или 10^{-4} постоянных решётки (абсолютная точность). Для расчёта электронного спектра такой точности достаточно, т. к. получается погрешность $\sim 10^{-4} \times (\text{конст. деформационного потенциала})$, что не превосходит 10^{-3} эВ (значения констант деформационного потенциала — порядка нескольких эВ [114,115]).

В качестве критерия точности ответа можно использовать величину силы, действующей на атом со стороны всех остальных атомов, т. е. $-\partial E_{\text{упр}}/\partial \mathbf{r}$, где \mathbf{r} — радиус-вектор данного атома. В равновесном положении эта сила равна нулю, а если атом смещён из равновесия, то она пропорциональна смещению. Итак, потребуем, чтобы значения сил для всех атомов не превосходили силу, соответствующую смещению в 10^{-4} постоянных решётки.

2.2. Метод, основанный на функции Грина

Задача, поставленная в п. 2.1, содержит бесконечное число неизвестных и поэтому не может быть непосредственно решена численными методами. Надо каким-то образом ограничить их число.

Стандартный способ такого ограничения состоит в том, чтобы исключить из рассмотрения все атомы, кроме принадлежащих некоторому конечному объёму (как правило, в форме параллелепипеда). При этом необходимо видоизменить те члены в выражении для упругой энергии, которые связаны с атомами, лежащими на границе этого объёма, и содержат зависимость от исключённых атомов; другими словами, необходимо наложить граничные условия.

Простейший вариант граничных условий состоит в том, чтобы зафиксировать граничные атомы в их несмещённых положениях. Но обычно в подобных задачах используются периодические граничные условия — смещения атомов на противоположных гранях рассматриваемого объёма приравниваются друг к другу, т. е. противоположные грани как бы «отождествляются».

Однако периодические или какие-либо иные граничные условия для нашей задачи неприемлемы. Дело в том, что введение границы неизбежно вносит искажение в результат. Отодвигая границу всё дальше, мы устремим искажение к нулю. Таким образом, когда расстояние до границы велико по сравнению с характерными размерами структуры, искажение можно считать малым. Но при этом число атомов, попадающих внутрь границы, оказывается большим. Например, в кубе со стороной 50 нм содержится $6 \cdot 10^6$ атомов; учитывая, что характерный размер КТ в нашем случае ~ 15 нм, даже такого количества атомов может оказаться недостаточно. Чем большее число атомов попадает в рассмотрение, тем больше требуемые ресурсы компьютера — оперативная память и быстродействие. Поэтому увеличение размеров расчётной области не решает проблему устранения искажений.

Итак, необходимо переформулировать поставленную задачу так, чтобы она содержала конечное число переменных, не вводя при этом граничных условий, вносящих искажения. В следующем пункте будет рассмотрен подход, позволяющий это сделать.

Оказывается, что можно выразить бесконечное число переменных нашей задачи через конечное число параметров, если записать решение с помощью функции Грина основной задачи теории упругости.

Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим более простую задачу, аналогичную нашей: в бесконечном пространстве задано распределение электрического заряда $\rho(\mathbf{r})$, локализованное в конечной области, и требуется найти потенциал, создаваемый этими зарядами. Вместо того, чтобы решать уравнение Пуассона $\Delta\varphi = -4\pi\rho$ во всём бесконечном пространстве, можно записать решение сразу:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \cdot \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.2)$$

причём интеграл берётся только по конечной области пространства, в которой $\rho(\mathbf{r})$ отлично от нуля. Если же в той области, где находятся заряды, диэлектрическая проницаемость отличается от окружающего пространства, то всё равно можно записать решение в виде (2.2), но вместо $\rho(\mathbf{r})$ нужно взять $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ — плотность с учётом связанных зарядов. Конечно, в этом случае формула (2.2) не позволяет получить сразу решение, т. к. $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ неизвестно, но даёт возможность выразить его через переменные, относящиеся к конечной области пространства. Это стало возможным благодаря использованию функции Грина уравнения Пуассона: $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$. Функция Грина уравнения Пуассона есть решение этого уравнения с δ -функциональной правой частью: $\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, и с надлежащими граничными условиями: $\varphi \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, т. е. потенциал, создаваемый единичным зарядом, сосредоточенным в точке \mathbf{r}' .

Аналогично вводится функция Грина, или тензор Грина, в теории упругости [81]: тензор Грина $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — это α -я компонента смещения точки \mathbf{r} под действием единичной силы, приложенной в точке \mathbf{r}' в направлении β . Он является решением уравнения [85] $\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot \partial^2 G_{\gamma\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \partial x_\beta \partial x_\delta = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\alpha\epsilon}$ с граничными условиями $G \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$; здесь $\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — тензор модулей упругости среды. Для вычислений в рамках модели Китинга нам понадобится «атомистический» тензор Грина $G_{ij,\alpha\beta}$, определяемый как α -я компонента смещения i -го атома под действием единичной силы, приложенной к j -му атому в направлении β .

A.D.Andreev, J.R.Downes, D.A.Faux, E.P.O'Reilly и G.S.Pearson [83,84,86], используя аппарат функций Грина, получили следующие результаты, относящиеся к задаче нахождения распределения упругой деформации в рассогласованных по постоянной решётки гетероструктурах:

1) аналитическое выражение (в замкнутом виде) для распределения деформации; при этом предполагалось, что граница раздела двух сред имеет вид многогранника с плоскими гранями и что обе среды изотропны по своим упругим свойствам;

2) аналитическое выражение (в виде бесконечного ряда) для распределения деформации с учётом анизотропии кристалла; при этом, однако, накладывались периодические граничные условия.

Область применимости этих аналитических результатов ограничена приближением сплошной среды. Кроме того, они получены в предположении, что модули упругости обеих сред одинаковы. Чтобы выйти за пределы приближения сплошной среды, необходимо обратиться к численным методам.

В работе [116] нами предложен численный метод получения распределения деформации в когерентно напряжённых наноструктурах с квантовыми точками, учитывающий атомную структуру вещества, различие упругих свойств двух сред и их анизотропию. Предлагаемый метод основан на применении аппарата функций Грина.

Вычисление распределения деформации представляет собой итерационный процесс, выполнение которого требует $O(N^2)$ операций, где N — число атомов, принадлежащих квантовой точке. Объём памяти, необходимый для проведения расчёта, составляет порядка $O(N)$, поскольку вычислительный алгоритм требует хранения в памяти только переменных, относящихся к атомам островка. Атомы матрицы (за исключением непосредственно примыкающих к островку) не фигурируют в явном виде в процессе расчёта; тем не менее, использование функции Грина позволяет корректно учесть влияние матрицы.

Описание метода расчёта распределения деформации начнём с более простого случая, когда нет двумерного (смачивающего) слоя, а структура состоит только из островка одного вещества конечных размеров, встроенного в бесконечную матрицу другого вещества. Учёт смачивающего слоя будет рассмотрен в конце параграфа.

Пусть индексы i, k нумеруют атомы; \mathbf{r}_i обозначает радиус-вектор i -го атома; $\mathbf{r}_i^{(0)}$ — радиус-вектор узла, соответствующего i -му атому в идеальной (недеформированной) кристаллической решётке вещества матрицы; $\mathbf{u}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)}$ — вектор смещения i -го атома из узла недеформированной решётки.

В начале итерационного процесса положим $\mathbf{u}_i = 0$ для всех атомов. Шаг итерации состоит из двух этапов:

а) Для каждого атома вычисляется действующая на него со стороны всех остальных атомов сила $\mathbf{f}_i = -\frac{\partial E_{упр}}{\partial \mathbf{u}_i}$. Упругая энергия $E_{упр}$ задаётся выражением (2.1).

б) Положение каждого атома изменяется на величину, зависящую от сил, действующих на все атомы:

$$\mathbf{u}_i \rightarrow \mathbf{u}_i + \sum_j \vec{G}_{ij}^M \mathbf{f}_j. \quad (2.3)$$

Здесь \vec{G}_{ij}^M — тензор Грина уравнения теории упругости для неограниченной среды, представляющей собой чистый кристалл матрицы. (Индекс “ M ” у тензора Грина означает, что он относится к веществу матрицы.) Вычисление тензора Грина рассматривается в § 2.3.

Для того чтобы указанный итерационный процесс можно было использовать для расчёта распределения деформации, должны выполняться следующие три условия:

1) Итерационный процесс должен сходиться, т. е. смещения атомов \mathbf{u}_i в результате итераций должны устремиться к некоторым предельным значениям $\mathbf{u}_i^{(\infty)}$.

2) Предельные значения смещений атомов $\mathbf{u}_i^{(\infty)}$ дают положения атомов, при которых достигается минимум упругой энергии.

3) Для выполнения одного шага итерации требуется конечное число математических операций.

Покажем, что эти условия выполняются.

Проверка условия 1. Силы, действующие на атомы, являются функциями набора смещений атомов: $\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \dots)$. Разложим эти функции в ряд до линейных членов:

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^{(0)} + \sum_j \vec{A}_{ij} \mathbf{u}_j + \delta \mathbf{f}_i. \quad (2.4)$$

Здесь $\mathbf{f}_i^{(0)}$ — силы, соответствующие нулевым смещениям атомов, \vec{A}_{ij} — набор коэффициентов при линейных членах разложения, $\delta \mathbf{f}_i = o(\mathbf{u})$ — нелинейный остаток разложения.

Пусть $\mathbf{u}_i^{(n)}$ обозначает величину смещения i -го атома после выполнения n итераций, $\mathbf{f}_i^{(n)}$ обозначает соответствующую силу, действующую на i -й атом. Тогда с учётом (2.3) и (2.4) получим для любого n :

$$\mathbf{f}_i^{(n)} = \mathbf{f}_i^{(0)} + \sum_j \vec{A}_{ij} \mathbf{u}_j^{(n)} + \delta \mathbf{f}_i^{(n)}, \quad (*)$$

$$\mathbf{u}_i^{(n+1)} = \mathbf{u}_i^{(n)} + \sum_j \vec{G}_{ij}^M \mathbf{f}_j^{(n)}, \quad (**)$$

$$\mathbf{f}_i^{(n+1)} = \mathbf{f}_i^{(0)} + \sum_j \vec{A}_{ij} \mathbf{u}_j^{(n+1)} + \delta \mathbf{f}_i^{(n+1)}. \quad (***)$$

Здесь $\delta \mathbf{f}_i^{(n)}$ и $\delta \mathbf{f}_i^{(n+1)}$ обозначают нелинейные члены разложения \mathbf{f} по \mathbf{u} на n -м и $(n+1)$ -м шаге итерации, соответственно. Подставляя (**) в (***), получим с учётом (*):

$$\begin{aligned}
\mathbf{f}_i^{(n+1)} &= \mathbf{f}_i^{(0)} + \sum_j \tilde{A}_{ij} \mathbf{u}_j^{(n)} + \sum_{j,k} \tilde{A}_{ij} \tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}_k^{(n)} + \delta \mathbf{f}_i^{(n+1)} = \\
&= \mathbf{f}_i^{(n)} + \sum_{j,k} \tilde{A}_{ij} \tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}_k^{(n)} + \delta \mathbf{f}_i^{(n+1)} - \delta \mathbf{f}_i^{(n)} = \\
&= \sum_k \left(\delta_{ik} + \sum_j \tilde{A}_{ij} \tilde{G}_{jk}^M \right) \mathbf{f}_k^{(n)} + \left(\delta \mathbf{f}_i^{(n+1)} - \delta \mathbf{f}_i^{(n)} \right).
\end{aligned}$$

Далее, обозначим через \tilde{A}_{ij}^M линейные члены в формуле (2.4) для случая, когда кристалл состоит полностью из атомов одного и того же вещества (матрицы). Величины \tilde{A}_{ij}^M и \tilde{G}_{ij}^M связаны соотношением

$$\sum_j \tilde{A}_{ij}^M \tilde{G}_{jk}^M = -\delta_{ik}, \quad (2.5)$$

справедливым для любых i и k . Действительно, если приложить силу \mathbf{f} к некоторому атому k кристалла матрицы, то смещение j -го атома, согласно определению тензора Грина, равно $\tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}$ (предполагая, что \mathbf{f} достаточно мало, чтобы не учитывать нелинейные члены). Сила, действующая на i -й атом со стороны всех остальных атомов, равна $-\delta_{ik} \mathbf{f}$ (т. е. $-\mathbf{f}$, если $i = k$, и нулю, если $i \neq k$). С другой стороны, согласно (2.4) эта сила равна $\sum_j \tilde{A}_{ij}^M \tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}$. Отсюда и следует формула (2.5).

Для сил $\mathbf{f}_i^{(n+1)}$ получим тогда с учётом (2.5):

$$\mathbf{f}_i^{(n+1)} = \sum_{j,k} \left(\tilde{A}_{ij} - \tilde{A}_{ij}^M \right) \tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}_k^{(n)} + \left(\delta \mathbf{f}_i^{(n+1)} - \delta \mathbf{f}_i^{(n)} \right). \quad (2.6)$$

Отсюда видно, что если упругие свойства рассматриваемой структуры совпадают со свойствами чистого кристалла матрицы (т. е. $\tilde{A}_{ij} = \tilde{A}_{ij}^M$ для всех i, j) и если пренебречь нелинейностью, то $\mathbf{f}_i^{(n+1)} = 0$ при любых значениях $\mathbf{f}_i^{(n)}$. Это означает, что при сделанных здесь предположениях достаточно выполнить только одну итерацию, чтобы атомы попали в равновесное положение. Начиная с нулевых смещений атомов ($\mathbf{u}_i^{(0)} = 0$ для всех i), получим после 1-й итерации:

$$\mathbf{u}_i = \sum_j \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{f}_j^{(0)}. \quad (2.7)$$

Формула (2.7) даёт решение упругой задачи в предположении об одинаковости упругих свойств всех веществ, входящих в состав исследуемой гетероструктуры. Она представляет собой обобщение подхода, использованного в работах [83,84,86], на атомистические модели упругой среды.

Предположим теперь, что упругие константы всех веществ в составе гетероструктуры различаются, но это различие невелико. Тогда коэффициенты \tilde{A}_{ij} отличаются от \tilde{A}_{ij}^M , но $|\tilde{A}_{ij} - \tilde{A}_{ij}^M| \ll |\tilde{A}_{ij}^M|$. Для $\mathbf{f}_i^{(n+1)}$ тогда получим (без учёта нелинейных членов):

$$\|\mathbf{f}_i^{(n+1)}\| = \left\| \sum_{j,k} (\tilde{A}_{ij} - \tilde{A}_{ij}^M) \tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}_k^{(n)} \right\| \ll \left\| \sum_{j,k} \tilde{A}_{ij}^M \tilde{G}_{jk}^M \mathbf{f}_k^{(n)} \right\| = \left\| \sum_k \delta_{ik} \mathbf{f}_k^{(n)} \right\| = \|\mathbf{f}_i^{(n)}\|.$$

Таким образом, значения сил $\mathbf{f}_i^{(n+1)}$ малы по сравнению с $\mathbf{f}_i^{(n)}$. Этот вывод сохраняется и с учётом нелинейных слагаемых $(\delta \mathbf{f}_i^{(n+1)} - \delta \mathbf{f}_i^{(n)})$, так как они тоже малы по сравнению с $\mathbf{f}_i^{(n)}$. Это значит, что последовательность $\mathbf{f}_i^{(0)}, \mathbf{f}_i^{(1)}, \mathbf{f}_i^{(2)}, \dots, \mathbf{f}_i^{(n)}, \dots$ стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$. А так как силы являются взаимно однозначными функциями положений атомов, то и последовательность смещений атомов $\mathbf{u}_i^{(0)}, \mathbf{u}_i^{(1)}, \mathbf{u}_i^{(2)}, \dots$ сходится к некоторому пределу $\mathbf{u}_i^{(\infty)}$.

Мы показали, что итерационный процесс, введённый в этом параграфе, сходится при условии, что упругие свойства всех материалов, составляющих рассматриваемую структуру, близки друг к другу. Относительная величина разницы упругих констант разных веществ является малым параметром, обеспечивающим быструю сходимость итераций. В частности, разница между модулями упругости Si и Ge не превышает 15 %, поэтому для гетероструктуры Ge/Si указанный итерационный процесс сходится достаточно быстро — за ~5 итераций.

Проверка условия 2. Пусть $\mathbf{u}_i^{(\infty)}$ — значение смещения i -го атома в пределе последовательности итераций. Согласно (2.3) имеем

$$\mathbf{u}_i^{(\infty)} = \mathbf{u}_i^{(\infty)} + \sum_j \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{f}_j^{(\infty)}. \quad (2.8)$$

Здесь $\mathbf{f}_j^{(\infty)} = \left. \frac{\partial E_{\text{упр}}}{\partial \mathbf{u}_i} \right|_{\mathbf{u}=\mathbf{u}^{(\infty)}}$ — силы, соответствующие смещениям атомов $\mathbf{u}_i^{(\infty)}$. Так как матрица, образованная из коэффициентов \tilde{G}_{ij}^M , невырождена, то из (2.8) следует, что $\mathbf{f}_j^{(\infty)} = 0$ для всех j . А это и означает, что упругая энергия $E_{\text{упр}}$ достигает экстремума (минимума) при $\mathbf{u} = \mathbf{u}^{(\infty)}$.

Проверка условия 3. Если пренебречь нелинейными членами, то, как следует из (2.6), сила $\mathbf{f}_i^{(n+1)}$, действующая на i -й атом на $(n+1)$ -м шаге итерации, может быть отлична от нуля только в том случае, если хотя бы для одного атома j $\vec{A}_{ij} \neq \vec{A}_{ij}^M$. Для выполнения неравенства $\vec{A}_{ij} \neq \vec{A}_{ij}^M$ необходимы два условия:

- а) Расстояние между атомами i и j не должно превышать некоторой величины d , зависящей от используемой модели. В модели Китинга d равно расстоянию между вторыми соседями в кристаллической решётке.
- б) Либо атом i , либо атом j , либо какой-нибудь атом, находящийся между ними, должен отличаться от атомов матрицы.

Происхождение этих условий можно понять, опираясь на наглядное представление кристалла как множества атомов, соединённых «пружинками». Коэффициенты \vec{A}_{ij} пропорциональны изменению силы, действующей на i -й атом, при малом смещении j -го атома. Если расстояние между атомами i и j превышает d , то нет «пружинки», соединяющей эти атомы, а значит, $\vec{A}_{ij} = \vec{A}_{ij}^M = 0$. Если же атомы i и j и атомы, находящиеся между ними, являются атомами вещества матрицы, то все «пружинки», соединяющие i с j , не изменятся при переходе к кристаллу, состоящему только из атомов матрицы; следовательно, в этом случае $\vec{A}_{ij} = \vec{A}_{ij}^M$.

Введём три множества A , B , C (рис. 2.1): множество A состоит из атомов, отличающихся от атомов матрицы; множество B состоит из атомов, расстояние от которых

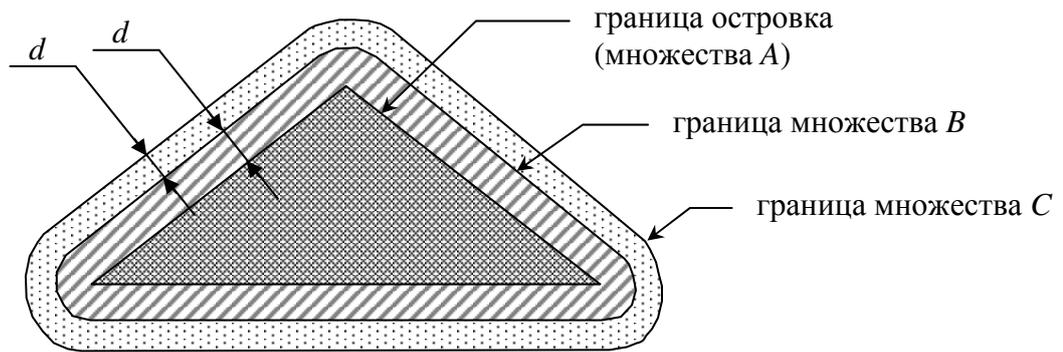


Рис. 2.1. Схема взаимоотношения трёх множеств:
множество A состоит из атомов островка;
множество B состоит из атомов, для которых $\mathbf{f}^{(n)} \neq 0$;
множество C содержит все атомы, рассмотрение которых необходимо для расчёта деформации.

до множества A не превышает d ; множество C состоит из атомов, расстояние от которых до множества B не превышает d . Пусть N , N_B и N_C обозначают число атомов, содержащихся в множествах A , B и C , соответственно. Можно считать, что $N_B \approx N$ и $N_C \approx N$. Для любого атома $i \notin B$ и для любого $n \geq 0$ $\mathbf{f}_i^{(n+1)} = 0$, так как не существует атома j такого, чтобы условия (а) и (б) были выполнены. Сила $\mathbf{f}_i^{(0)}$ тоже обращается в нуль для $i \notin B$.

Рассмотрим теперь число операций, необходимых для выполнения одного шага итерации. На этапе (а), когда вычисляются силы \mathbf{f}_i , действующие на атомы, достаточно провести вычисления только для атомов, принадлежащих B , так как для атомов вне B силы обращаются в нуль. Число математических операций на этом этапе составляет $O(N_B)$. Для вычисления сил необходимо знать величины смещений только для атомов из множества C , поскольку сила, действующая на некоторый атом i , зависит только от положений атомов, находящихся на расстоянии $\leq d$ от атома i . На этапе (б), таким образом, нужно выполнить вычисление смещений \mathbf{u}_i для всех атомов, принадлежащих C . Сумма по j в формуле (2.3) содержит N_B ненулевых слагаемых, так как для всех j , не принадлежащих множеству B , $\mathbf{f}_j = 0$. Следовательно, число операций, требуемых на этапе (б), составляет $O(N_B N_C)$, или $O(N^2)$. При необходимости учёта нелинейных слагаемых в (2.6) может понадобиться несколько увеличить расстояние между границами множеств A и B ; это, однако, не изменит приведённые здесь оценки.

Итак, мы показали, что выполнение одного шага итерации требует конечного числа математических операций (порядка N^2 , где N — число атомов включения). Хранение промежуточных данных — массивов смещений атомов \mathbf{u}_i и сил \mathbf{f}_i — потребует $O(N)$ ячеек памяти. На этом завершено рассмотрение условий, сформулированных на стр. 60, и показано, что рассматриваемый здесь итерационный процесс может быть использован для вычисления распределения деформации в когерентно напряжённых гетероструктурах.

В процессе итераций вычисляется деформация (смещения атомов) для области кристалла, принадлежащей множеству C . Покажем, как можно распространить полученное распределение деформации на большой объём, в принципе — на весь бесконечный кристалл.

Смещения атомов после n -й итерации равны

$$\mathbf{u}_i^{(n)} = \sum_{j \in B} \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{f}_j^{(0)} + \dots + \sum_{j \in B} \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{f}_j^{(n-1)} \equiv \sum_{j \in B} \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{g}_j^{(n)},$$

где $\mathbf{g}_j^{(n)} = \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{f}_j^{(m)}$. При $n \rightarrow \infty$ величины $\mathbf{g}_j^{(n)}$ стремятся к предельным значениям $\mathbf{g}_j^{(\infty)}$, и

смещения атомов $\mathbf{u}_i^{(\infty)}$ для всех атомов в кристалле выражаются через набор величин $\mathbf{g}_j^{(\infty)}$,

относящихся к атомам из множества B :

$$\mathbf{u}_i^{(\infty)} = \sum_{j \in B} \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{g}_j^{(\infty)}.$$

Таким образом, чтобы иметь возможность распространить полученное распределение деформации на весь кристалл, нужно в процессе итерации вычислять величины \mathbf{g} . Окончательная формулировка метода расчёта деформации такова:

- 1) В памяти компьютера хранятся значения смещений атомов \mathbf{u}_i для атомов, принадлежащих множеству C , и значения \mathbf{g}_i для всех атомов, принадлежащих множеству B . Множества B и C определены на стр. 63-65. Начальные значения \mathbf{u}_i и \mathbf{g}_i равны нулю для всех i .
- 2) Выполняются последовательно несколько шагов итерации. Каждый итерационный шаг включает в себя следующие действия:

- Для каждого атома $i \in B$ вычисляется действующая на него со стороны всех остальных атомов сила $\mathbf{f}_i = -\frac{\partial E_{\text{упр}}}{\partial \mathbf{u}_i}$.
- Для каждого атома $i \in B$ вычисляется новое значение \mathbf{g}_i : $\mathbf{g}_i^{(\text{новое})} = \mathbf{g}_i^{(\text{старое})} + \mathbf{f}_i$.
- Для каждого атома $i \in C$ вычисляется смещение \mathbf{u}_i : $\mathbf{u}_i = \sum_{j \in B} \tilde{G}_{ij}^M \mathbf{g}_j$. Здесь \tilde{G}_{ij}^M — тензор Грина для бесконечного кристалла матрицы.

3) Выполнение итераций прекращается, когда все силы \mathbf{f}_i станут меньше некоторого заданного значения f_{max} .

4) После завершения итерационного процесса можно получить смещение любого атома i в бесконечном кристалле по формуле $\mathbf{u}_i = \sum_{j \in B} \vec{G}_{ij}^M \mathbf{g}_j$.

Значение f_{max} зависит от точности, с которой требуется найти смещения атомов. Можно положить $f_{max} = \kappa \cdot \delta$, где δ — требуемая точность, $\kappa = \frac{\partial^2 E_{упр}}{\partial u_i^2}$ — величина, играющая роль «коэффициента жёсткости» решётки. В модели Китинга $\kappa = 4\alpha + 5\beta$. В большинстве случаев можно выбрать δ равной $10^{-4}A$, где A — постоянная решётки.

Перейдём теперь к рассмотрению структуры, содержащей, кроме островка, также двумерный (смачивающий) слой того же вещества, из которого состоит островок. Наличие смачивающего слоя существенно видоизменяет задачу — число атомов, отличных от атомов матрицы, становится бесконечным. Изложенный выше метод, тем не менее, можно применять и к структурам, содержащим смачивающий слой. Единственное отличие от рассмотренного выше случая состоит в том, что смещения атомов \mathbf{u}_i отсчитываются не от положений атомов в идеальной решётке матрицы, а от равновесных положений атомов в кристалле матрицы, содержащем двумерный слой, но не содержащем островка. Множество A включает в себя атомы, принадлежащие островку, но не включает атомы, принадлежащие смачивающему слою. Строго говоря, при этом нужно использовать тензор Грина \vec{G}_{ij}^{M+2D} структуры, содержащей двумерный слой, а не тензор Грина \vec{G}_{ij}^M чистого кристалла матрицы. Однако, как правило, можно пренебречь разницей между \vec{G}_{ij}^{M+2D} и \vec{G}_{ij}^M , благодаря малой толщине смачивающего слоя и малой разнице между упругими константами двух сред.

Определение равновесных положений атомов в кристалле, содержащем только двумерный слой, не представляет труда. Рассмотрим случай, когда двумерный слой

параллелен плоскости (001) (рис. 2.2). Определение положений атомов в этом случае сводится к нахождению расстояний между атомными плоскостями (001). В приближении сплошной среды деформация в псевдоморфном слое равна $u_{xx} = u_{yy} = -\varepsilon$ в плоскости слоя и $u_{zz} = 2\varepsilon\lambda_{xyy} / \lambda_{xxx}$ в направлении, перпендикулярном плоскости слоя. Здесь $\varepsilon = \frac{A_2}{A_1} - 1$ — величина рассогласования решёток, A_1 и A_2 — постоянные решётки матрицы и двумерного слоя, λ_{xxx} и λ_{xyy} — модули упругости двумерного слоя. Матрица в приближении сплошной среды не деформирована. Отсюда расстояние между атомными плоскостями матрицы $d_1 = A_1/4$, между атомными плоскостями двумерного слоя $d_2 = \frac{A_2}{4} \left(1 + 2\varepsilon\lambda_{xyy} / \lambda_{xxx}\right)$. Расстояние d_{12} между плоскостями матрицы и двумерного слоя возьмём как среднее арифметическое между d_1 и d_2 : $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$.

Эти значения расстояний между атомными слоями дают решение задачи о нахождении положений атомов в кристалле, содержащем двумерный слой, в рамках приближения сплошной среды. Это же решение с приемлемой точностью справедливо и в модели Китинга. Чтобы проверить это, нужно вычислить силы, действующие на атомы в модели Китинга, при полученных здесь положениях атомов. В случае слоя Ge в матрице Si эти силы не превышают величины, соответствующей смещениям атомов $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ Å. Эта величина и определяет точность решения.

2.3. Вычисление функции Грина

Задача этого параграфа — найти тензор Грина \vec{G}_{ij}^M для бесконечного кристалла вещества матрицы. Пусть α, β обозначают тензорные индексы, пробегающие значения x, y, z . Тогда $(\alpha\beta)$ -я компонента тензора Грина, $G_{ij,\alpha\beta}^M$, представляет собой α -ю компоненту

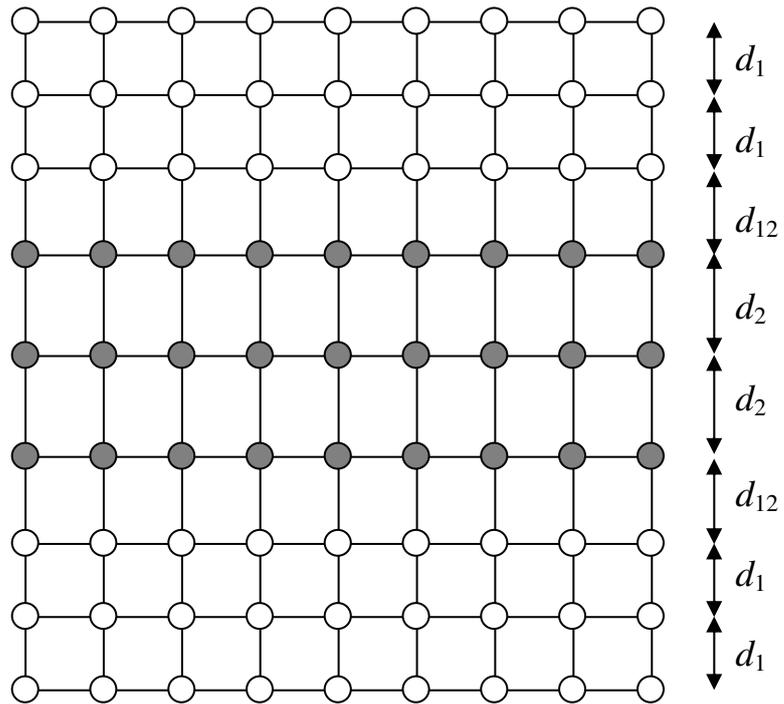


Рис. 2.2. Схематическое изображение кристалла, содержащего включение в виде псевдоморфной плёнки

смещения i -го атома под действием единичной силы, приложенной к j -му атому в направлении β . При этом подразумевается, что сила достаточно мала, чтобы выполнялся закон Гука.

Из-за симметрии задачи некоторые из величин $G_{ij,\alpha\beta}^M$ могут быть выражены через другие. Выясним, каков набор независимых величин, из которых могут быть получены все составляющие тензора Грина.

Во-первых, тензор Грина $G_{ij,\alpha\beta}^M$ инвариантен относительно переноса на вектор, совмещающий решётку с собой: если узлы i и j при переносе переходят в узлы k и l , то $G_{ij,\alpha\beta}^M = G_{kl,\alpha\beta}^M$. Кроме того, тензор Грина инвариантен относительно инверсии, совмещающей решётку саму с собой, т. к. при инверсии сила и вектор смещения меняют знак, а тензор Грина представляет собой коэффициент пропорциональности между ними. Поскольку любой узел решётки типа алмаза может быть переведён в любой другой преобразованием переноса либо инверсии, оставляющим решётку инвариантной, то все $G_{ij,\alpha\beta}^M$ можно выразить через набор величин $G_{io,\alpha\beta}^M$, где o — некоторый произвольно взятый узел, который мы поместим в начало координат. В дальнейшем вместо $G_{io,\alpha\beta}^M$ будем писать $G_{i,\alpha\beta}$, опуская для краткости индексы “ o ” и “ M ”.

Во-вторых, решётка типа алмаза инвариантна относительно поворота на 120° вокруг оси $x=y=z$, т. е. относительно циклической перестановки координатных осей. Поэтому все величины $G_{i,\alpha\beta}$ можно выразить через $G_{i,\alpha\gamma}$: например, для любого узла i выполняется равенство $G_{i,xy} = G_{j,yz}$, где j — узел решётки, в который переходит i при повороте, преобразующем координаты $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$.

В-третьих, зеркальный поворот на 90° вокруг оси z также совмещает решётку с собой; применяя это преобразование, можно любой узел решётки перевести в область $(x \geq 0; y > 0)$, при этом компоненты $G_{i,\alpha\gamma}$ преобразуются друг через друга.

Итак, достаточно найти значения $G_{i,\alpha\zeta}$ для узлов, лежащих в квадранте ($x \geq 0; y > 0$); через них можно выразить все $G_{ij,\alpha\beta}^M$.

В качестве исходного приближения для получения «атомистического» тензора Грина $G_{i,\alpha\beta}$ можно использовать тензор Грина в приближении сплошной среды $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — вектор, соединяющий узел o с узлом i . Верхний индекс “C” мы ввели, чтобы подчеркнуть, что эта величина относится к приближению сплошной среды. Величина $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r})$ определяется как α -я компонента смещения точки \mathbf{r} бесконечной упругой сплошной среды под действием единичной силы, приложенной к началу координат в направлении β . Задача нахождения $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r})$ решена в работе [85]. Приведём ответ для кристалла кубической сингонии и для $\beta=z$:

$$G_{\alpha\zeta}^C(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{r} \int_0^{2\pi} v_\alpha(\mathbf{e}) \cdot d\varphi_{\mathbf{e}}. \quad (2.9)$$

Здесь интегрирование производится по всем направлениям единичного вектора \mathbf{e} , перпендикулярным \mathbf{r} ; $\varphi_{\mathbf{e}}$ — угол между вектором \mathbf{e} и некоторым фиксированным направлением, перпендикулярным \mathbf{r} ;

$$\begin{aligned} v_x(\mathbf{e}) &= -\frac{1}{(2\pi)^3 \Delta(\mathbf{e})} (a+b)e_x e_z (b + \mu e_y^2); \\ v_y(\mathbf{e}) &= -\frac{1}{(2\pi)^3 \Delta(\mathbf{e})} (a+b)e_y e_z (b + \mu e_x^2); \\ v_z(\mathbf{e}) &= \frac{1}{(2\pi)^3 \Delta(\mathbf{e})} \left((a+b)e_x^2 (b + \mu e_y^2) + (a+b)(b + \mu e_x^2)e_y^2 + (b + \mu e_x^2)(b + \mu e_y^2) \right); \\ \Delta(\mathbf{e}) &= (b + \mu e_x^2)(b + \mu e_y^2)(b + \mu e_z^2) + \\ &+ (a+b) \cdot \left(e_x^2 (b + \mu e_y^2)(b + \mu e_z^2) + (b + \mu e_x^2)e_y^2 (b + \mu e_z^2) + (b + \mu e_x^2)(b + \mu e_y^2)e_z^2 \right); \\ a &= \lambda_{xxyy}; \quad b = \lambda_{xyxy}; \quad \mu = \lambda_{xxxx} - a - 2b. \end{aligned}$$

(Отметим, что в случае изотропной среды ответ очень упрощается — см. задачу к §8 в [81].)

Значения модулей упругости λ_{xxxx} , λ_{xxyy} и λ_{xyxy} (или, что то же самое, c_{11} , c_{12} и c_{44}) в модели Китинга выражаются через параметры α , β атомов вещества матрицы и постоянную решётки A [89]:

$$\lambda_{xxxx} = \frac{\alpha + 3\beta}{A}, \quad \lambda_{xyxy} = \frac{\alpha - \beta}{A}, \quad \lambda_{xyyx} = \frac{4\alpha\beta}{(\alpha + \beta)A}.$$

Тензор $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r})$ убывает с расстоянием пропорционально r^{-1} . Чтобы получить поправку к нему, убывающую пропорционально r^{-2} , рассмотрим смещение двух подрешёток в кристалле типа алмаза относительно друг друга при деформации. Это смещение возникает при наличии деформации сдвига и пропорционально недиагональным компонентам ε_{xy} , ε_{xz} , ε_{yz} тензора деформации. Происхождение смещения подрешёток можно проиллюстрировать следующим образом (рис. 2.3). В недеформированном кристалле каждый атом находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя ближайшими соседями. Деформация сдвига, соответствующая компоненте ε_{xy} тензора деформации, приводит к удалению атомов 1 и 2 друг от друга и к сближению атомов 3 и 4. В результате атом 0 «выталкивается» в направлении z из центра тетраэдра, образованного атомами 1, 2, 3, 4. Переходя к рассмотрению всего кристалла, это означает, что подрешётка, к которой принадлежит атом 0, смещается относительно подрешётки атомов 1, 2, 3, 4 вдоль оси z . Компоненты вектора смещения \mathbf{a} одной подрешётки относительно другой равны [89]

$$a_x = -A\xi\varepsilon_{yz}/2, \quad a_y = -A\xi\varepsilon_{xz}/2, \quad a_z = -A\xi\varepsilon_{xy}/2, \quad (2.10)$$

где A — постоянная решётки, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — тензор деформации, $\xi = (\alpha - \beta)/(\alpha + \beta)$ — параметр относительных смещений ([117], с. 258).

При приложении к началу координат единичной силы в направлении оси z вектор смещения упругой среды, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, в первом приближении равен $u_\alpha(\mathbf{r}) = G_{\alpha z}^C(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}$. Тензор деформации, соответствующий этому смещению, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, равен

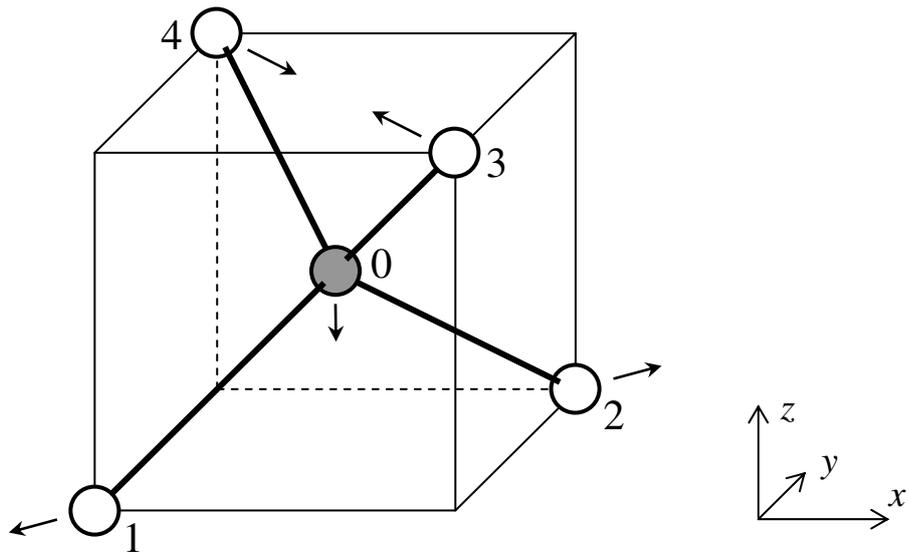


Рис. 2.3. Происхождение относительного смещения подрешёток при деформации сдвига

$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\alpha z}^C}{\partial x_\beta} + \frac{\partial G_{\beta z}^C}{\partial x_\alpha} \right)$. Эта деформация вызывает относительное смещение

подрешёток, согласно (2.10). Естественно предположить, что это смещение распределяется равномерно на обе подрешётки, т. е. одна смещается на вектор $+\mathbf{a}/2$, а другая — на $-\mathbf{a}/2$.

Таким образом, к смещению атомов, равному $G_{\alpha z}^C(\mathbf{r})$, добавляется слагаемое $G_{\alpha z}^{(2)}(\mathbf{r})$, зависящее от подрешётки:

$$\begin{aligned} G_{xz}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \pm \frac{A\xi}{8} \left(\frac{\partial G_{yz}^C}{\partial z} + \frac{\partial G_{zz}^C}{\partial y} \right), \\ G_{yz}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \pm \frac{A\xi}{8} \left(\frac{\partial G_{xz}^C}{\partial z} + \frac{\partial G_{zz}^C}{\partial x} \right), \\ G_{zz}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \pm \frac{A\xi}{8} \left(\frac{\partial G_{xz}^C}{\partial y} + \frac{\partial G_{yz}^C}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Знак “+” в формулах (2.11) соответствует той подрешётке, которая переходит в другую при переносе на вектор $(\frac{A}{4}, \frac{A}{4}, \frac{A}{4})$, а знак “-” — другой подрешётке. Величины $G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r})$ и представляют собой искомую поправку порядка $\sim r^{-2}$ к тензору Грина $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r})$.

Для достаточно больших r можно принять, что

$$G_{i,\alpha\beta} \approx G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r}) + G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

где $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r})$ определяется выражением (2.9), а $G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r})$ — выражением (2.11). Чтобы оценить точность этого приближения, нужно вычислить силы, действующие на атомы, при смещениях атомов, равных $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r}) + G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r})$. Расчёт показывает, что эти силы убывают с ростом r пропорционально r^{-4} и для $r=10\text{А}$ не превышают $2 \cdot 10^{-6} \text{А} \cdot \kappa$ (для Si). Здесь $\kappa = 4\alpha + 5\beta$ — «коэффициент жёсткости» кристаллической решётки (см. стр. 67). Это значит, что для $r \geq 10\text{А}$ равенство (2.12) выполняется с приемлемой точностью. (Если не учитывать поправку $G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r})$, то точность существенно снижается: силы в этом случае убывают с ростом r как r^{-2} и для $r=10\text{А}$ достигают значения $3 \cdot 10^{-4} \text{А} \cdot \kappa$.)

Для получения тензора Грина $G_{i,\alpha\beta}$ на малых расстояниях от начала координат ($r < 10\text{Å}$) необходимо привлечение численных методов. Эту задачу можно сформулировать так: дан фрагмент кристаллической решётки, состоящий из тех атомов, расстояние от которых до начала координат не превышает 10Å . Атомы, находящиеся на его границе (2 атомных слоя), зафиксированы в положениях, смещённых относительно узлов недеформированной решётки на величины $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r}) + G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — радиус-вектор атома, α — тензорный индекс. Требуется определить смещения атомов внутри этого фрагмента решётки при условии, что к атому, находящемуся в начале координат, приложена единичная сила в направлении оси z .

Для решения этой задачи положим вначале смещения всех атомов равными $G_{\alpha\beta}^C(\mathbf{r}) + G_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r})$. Затем для каждого атома i внутри выбранного фрагмента решётки находим из модели Китинга упругую силу \mathbf{f}_i , действующую на него. После вычисления сил изменяем смещения \mathbf{u}_i всех атомов (кроме тех, положения которых зафиксированы) на величины, пропорциональные силам: $\mathbf{u}_i \rightarrow \mathbf{u}_i + \tau \cdot \mathbf{f}_i$; для атома o , находящегося в начале координат, $\mathbf{u}_o \rightarrow \mathbf{u}_o + \tau \cdot (\mathbf{f}_o + \mathbf{e}_z)$, где \mathbf{e}_z — единичный вектор в направлении z . Этот процесс повторяем до тех пор, пока значения сил не станут пренебрежимо малыми ($10^{-8} \text{Å} \cdot \kappa$ в наших расчётах). Наилучшая сходимость достигается, если выбрать τ равным $1/\kappa$, где $\kappa = 4\alpha + 5\beta$. Компоненты $G_{i,\alpha\beta}$ искомого тензора Грина равны полученным смещениям атомов $u_{i,\alpha}$.

Таким образом, тензор Грина $G_{i,\alpha\beta}$ вычисляется численно для всех атомов i , удалённых от начала координат не более чем на 10 постоянных решётки. Для остальных атомов используется выражение (2.12).

Будучи один раз вычислен, тензор Грина для некоторого вещества может быть использован многократно для расчёта деформации в любых структурах ограниченных размеров, когерентно включённых в бесконечный кристалл этого вещества.

2.4. Пространственное распределение деформации в Ge островке и в его окружении

С помощью описанного в § 2.2 метода нами было найдено пространственное распределение упругих деформаций в квантовых точках Ge, захороненных в матрице Si [116].

Исходная структура, характерные форма и размеры квантовых точек Ge в Si показаны на рис. 2.4. Квантовые точки имеют форму квадратной пирамиды с основанием (001) и боковыми гранями {105} и располагаются поверх тонкой сплошной плёнки Ge. Отношение высоты островка к длине стороны основания равно 1:10.

Область кристалла, вовлечённая в вычислительный процесс (рабочая область), имела форму прямоугольного параллелепипеда, содержащего Ge островок. С целью апробации метода вычисления деформаций мы выполнили расчёт дважды: с размером рабочей области $32 \times 32 \times 8$ и $40 \times 40 \times 16$ постоянных решётки, так чтобы меньшая область располагалась внутри большей. Размеры островка составляли приблизительно $28 \times 28 \times 3$ постоянных решётки. Сопоставление результатов показало, что положения атомов, вычисленные с использованием меньшей рабочей области, отличаются от положений, полученных с большей рабочей областью, не более чем на $5 \cdot 10^{-4}$ постоянных решётки. Таким образом, ошибка вычисления деформации, связанная с конечными размерами рабочей области, не превышает $5 \cdot 10^{-4}$, т. е. на два порядка меньше характерной величины деформации. Поэтому можно констатировать, что результаты расчёта упругой деформации с помощью метода, изложенного в § 2.2, практически не зависят от размеров рабочей области. Должно выполняться лишь следующее условие: расстояние от Ge островка до границ рабочей области должно быть не менее 4 монослоёв (см. рис. 2.1).

Процедура расчёта деформации даёт на выходе набор положений (радиус-векторов) всех атомов в рассматриваемом фрагменте кристалла. Однако набор положений атомов сам по себе не даёт ясной физической картины распределения деформации. Поэтому для представления

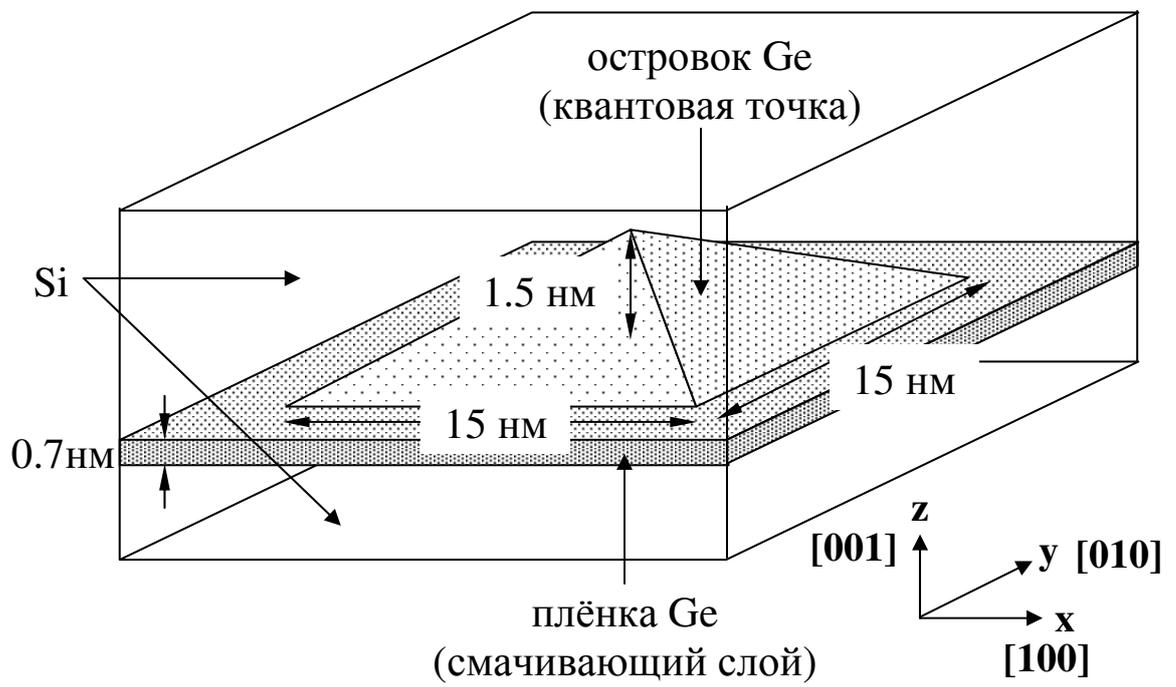


Рис. 2.4. Схематическое изображение типичной квантовой точки Ge в Si

полученных результатов необходима процедура преобразования положений атомов в более физически осмысленные величины, а именно, в локальные значения тензора деформации и плотности упругой энергии.

В случае, когда деформация существенно неоднородна на масштабе порядка размера элементарной ячейки кристалла, строго говоря, нельзя ввести тензор деформации. Можно, однако, с некоторой долей условности определить тензор деформации для данного атома по положениям четырёх его ближайших соседей. Для этого рассмотрим тетраэдр, в вершинах которого расположены ближайшие соседи данного атома. Форма тетраэдра определяется шестью параметрами — например, длинами рёбер. Таким образом, деформация этого тетраэдра однозначно определяет шесть компонент тензора деформации, связанного с рассматриваемым атомом. Существенно, что все ближайшие соседи любого атома принадлежат одной подрешётке, — если бы мы определяли тензор деформации по положениям атомов, принадлежащих различным подрешёткам, то пришлось бы вводить поправку, учитывающую относительное смещение подрешёток (см. § 2.3).

Способ пересчёта координат четырёх ближайших соседей атома в компоненты тензора деформации был предложен в работе [69]. Нами использован аналогичный способ, заключающийся в следующем:

В качестве вершин недеформированного тетраэдра возьмём 4 точки с координатами

$$\mathbf{r}^{(1)} = \pm \frac{d_1}{\sqrt{3}}(1,1,1), \quad \mathbf{r}^{(2)} = \pm \frac{d_2}{\sqrt{3}}(1,-1,-1), \quad \mathbf{r}^{(3)} = \pm \frac{d_3}{\sqrt{3}}(-1,1,-1), \quad \mathbf{r}^{(4)} = \pm \frac{d_4}{\sqrt{3}}(-1,-1,1),$$

где $d_1 \dots d_4$ — равновесные длины соответствующих атомных связей, знак «+» или «-» выбирается в зависимости от подрешётки. Радиус-векторы вершин деформированного тетраэдра (т. е. положения четырёх атомов в деформированной решётке) обозначим $\mathbf{r}'^{(1)}$, $\mathbf{r}'^{(2)}$, $\mathbf{r}'^{(3)}$, $\mathbf{r}'^{(4)}$. Вектора смещений $\mathbf{u}^{(i)}$ этих атомов равны $\mathbf{u}^{(i)} = \mathbf{r}'^{(i)} - \mathbf{r}^{(i)}$, $1 \leq i \leq 4$. Затем определим девять величин $w_{\alpha\beta}$ следующим образом:

$$w_{\alpha x} = (u_{\alpha}^{(1)} + u_{\alpha}^{(2)} - u_{\alpha}^{(3)} - u_{\alpha}^{(4)})/A,$$

$$w_{\alpha y} = (u_{\alpha}^{(1)} + u_{\alpha}^{(3)} - u_{\alpha}^{(2)} - u_{\alpha}^{(4)})/A,$$

$$w_{\alpha z} = (u_{\alpha}^{(1)} + u_{\alpha}^{(4)} - u_{\alpha}^{(2)} - u_{\alpha}^{(3)})/A,$$

где A — постоянная решётки. Величины $w_{\alpha\beta}$ соответствуют производным $\partial u_{\alpha}/\partial r_{\beta}$ в приближении сплошной среды. Тензор деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$, согласно [81], можно определить как

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha} + w_{\gamma\alpha}w_{\gamma\beta}).$$

Значения тензора деформации, вычисленные приведённым здесь способом и способом, использованным в [69], совпадают с точностью до $O(\varepsilon^2)$.

Можно также ввести (условно) упругую энергию, связанную с данным атомом и определяемую по положению этого атома и его ближайших соседей. Для этого заметим, что выражение (2.1) для полной упругой энергии представляет собой сумму, каждое слагаемое которой связано с определённым атомом и его окружением:

$$E_{\text{упр}} = \sum_i E_i,$$

$$E_i = \frac{3}{16} \sum_j \frac{\alpha_{ij}}{d_{ij}^2} \cdot ((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d_{ij}^2)^2 + \frac{3}{8} \sum_{j>k} \frac{\beta_{ijk}}{d_{ij} \cdot d_{ik}} \cdot \left((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{d_{ij} \cdot d_{ik}}{3} \right)^2.$$

Величину E_i можно интерпретировать как долю упругой энергии, связанную с i -м атомом.

На рис. 2.5 показано изолиниями распределение упругой энергии, приходящейся на один атом, в двух сечениях для КТ со стороной основания 28 постоянных решётки (~15 нм). Толщина сплошной плёнки Ge принята равной 5 монослоям (~0.7 нм) [22]. Видно, что в окружении КТ наиболее напряжённой является окрестность вершины пирамиды. Внутри КТ окрестность вершины наиболее релаксированна. Максимально напряжённый участок расположен по контуру основания пирамиды. В области границы раздела Si-Ge значение упругой энергии, приходящейся на атом, изменяется скачкообразно при переходе к атому

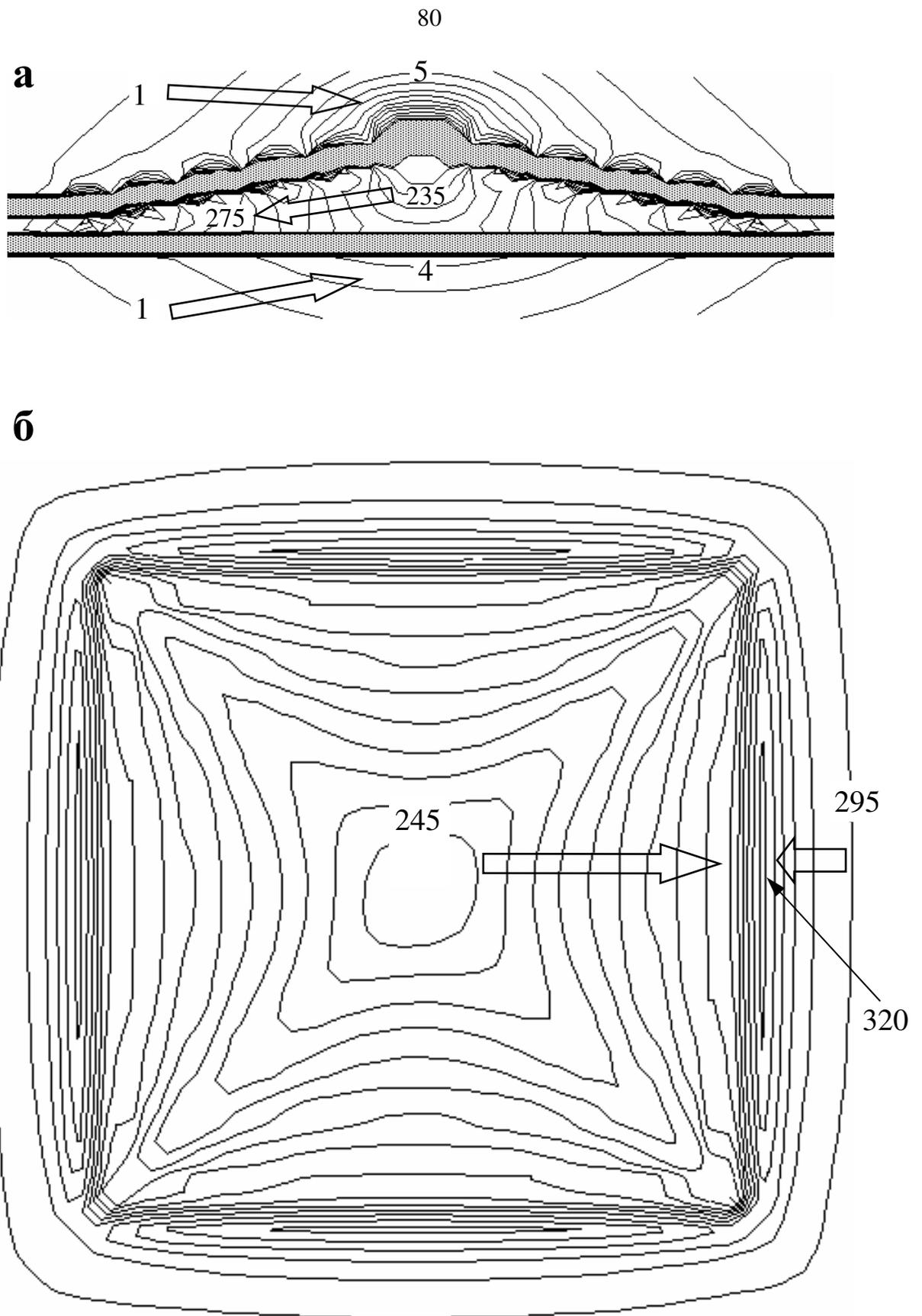


Рис. 2.5. Распределение упругой энергии в квантовой точке Ge/Si со стороны основания 28 постоянных решётки (~15 нм):
 а) в плоскости (100), проходящей через ось пирамиды;
 б) в плоскости (001), проходящей через середину сплошного слоя Ge.
 Цифрами указаны значения энергии в единицах 10^{-4} эВ на один атом; стрелками показано направление возрастания энергии. Шаг изолиний: $5 \cdot 10^{-4}$ эВ внутри пирамиды и 10^{-4} эВ снаружи. В области границы раздела Si-Ge (≈ 4 монослоя) изолинии не показаны.

другого сорта или к атому, имеющему в ближайшем окружении атомы другого сорта. Поэтому вблизи гетерограницы изолинии не показаны. Периодическая «ступенчатая» структура поля упругих напряжений, наблюдаемая на верхних гранях островка, связана с моноатомными ступеньками на границе раздела, параллельной плоскости {105}.

Чтобы показать, как устроено поле деформаций КТ и её окружения, на рис. 2.6 представлен профиль компонент тензора деформации вдоль оси симметрии пирамидального островка. Внутри пирамиды ϵ_{xx} и $\epsilon_{yy} < 0$, а $\epsilon_{zz} > 0$ — это значит, что в латеральном направлении произошло сжатие, а по вертикали — растяжение. Недиagonальные компоненты (ϵ_{xy} , ϵ_{xz} , ϵ_{yz}) на оси пирамиды близки к нулю, как и должно быть по соображениям симметрии. В окружении КТ картина обратная: в латеральном направлении происходит растяжение, а по вертикали — сжатие.

На рис. 2.7 показано распределение компонент тензора деформации в сечении (001), параллельном плоскости xz . Из рисунка видна существенная неоднородность распределения деформации внутри Ge наноструктурки: диапазон изменения компонент ϵ_{xx} и ϵ_{yy} составляет $\approx 25\%$ от среднего значения, а компонента ϵ_{zz} изменяется в 3 раза. В окружающей кремниевой матрице все компоненты тензора $\epsilon_{\alpha\beta}$ являются знакопеременными, и характер деформации вблизи периметра островка и вблизи его вершины различный. Недиagonальные компоненты ϵ_{xy} , ϵ_{xz} и ϵ_{yz} , описывающие деформацию сдвига, и внутри и вне Ge кластера варьируются в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-3}$. Деформация быстро спадает с расстоянием до островка: на расстоянии 2 нм от него диапазон изменения компонент $\epsilon_{\alpha\beta}$ уменьшается в 2 раза.

Неоднородности поля деформации достаточно велики, чтобы влиять на форму «потенциальной ямы», в которой связаны носители заряда: характерная величина неоднородностей ~ 0.01 , что в пересчёте на энергию даёт $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ эВ (учитывая, что константы деформационного потенциала — порядка единиц эВ). Это сравнимо с расстоянием между уровнями в КТ Ge/Si (экспериментальное значение расстояния между

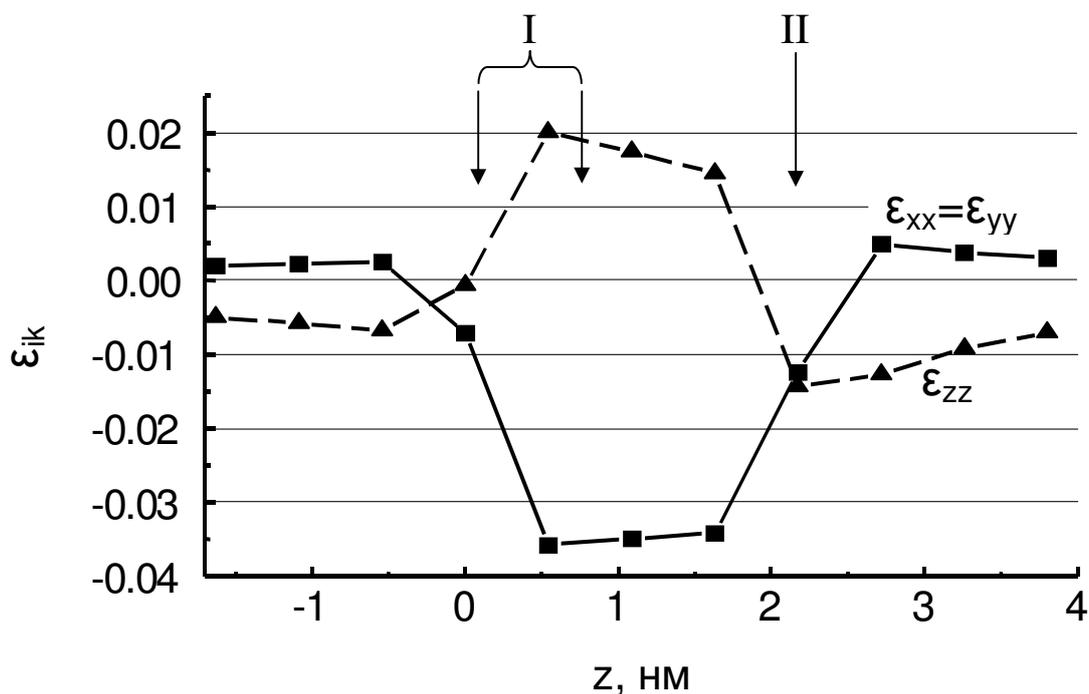


Рис. 2.6. Профиль компонент тензора деформации вдоль оси симметрии квантовой точки.

Цифрой I обозначена область, занимаемая сплошной плёнкой Ge, цифрой II — вершина пирамиды. Координата z отсчитывается от последнего атомного слоя Si подложки.

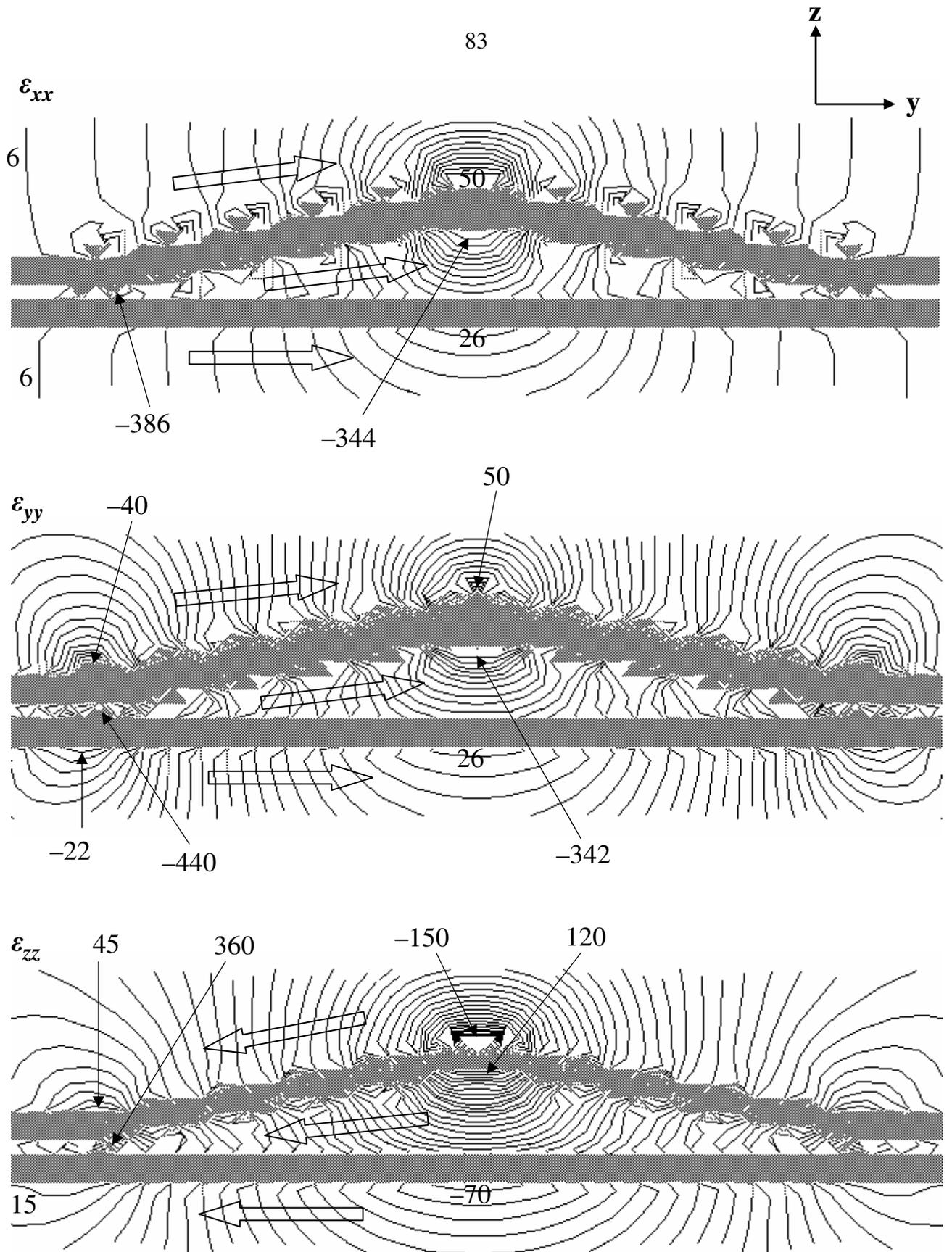


Рис. 2.7. Распределение компонент тензора деформации в сечении (100), проходящем через ось пирамиды. Указанные значения приведены в единицах 10^{-4} ; стрелками показано направление возрастания. Шаг изолиний: $2 \cdot 10^{-4}$ для ϵ_{xx} и ϵ_{yy} , $5 \cdot 10^{-4}$ для ϵ_{zz} .

уровнями ≈ 80 мэВ [50]), а значит, неоднородности деформации оказывают влияние на структуру энергетических уровней и на форму волновых функций локализованных состояний.

Из набора положений атомов, полученного в результате расчёта деформации, можно определить длины межатомных связей. На рис. 2.8 представлено рассчитанное распределение длин связей Ge-Si и Ge-Ge в исследуемой структуре. При построении распределения учитывались только связи между атомами, находящимися внутри контура основания островка, т. е. были исключены атомы окружающего островок двумерного слоя. Средние расстояния Ge-Si и Ge-Ge в островке меньше соответствующих равновесных длин связей на ~ 0.2 Å и ~ 0.45 Å, соответственно.

Прямое экспериментальное определение межатомных расстояний в структуре Ge/Si с квантовыми точками было выполнено в работе С.Б.Эренбурга и др. [26] методом спектроскопии EXAFS (extended X-ray absorption fine structure = протяжённой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения). Метод EXAFS основан на измерении спектра поглощения рентгеновского излучения, соответствующего переходам электронов из глубоких атомных оболочек (в данном случае — из К-оболочки германия). В зависимости поглощения от длины волны наблюдаются характерные осцилляции (тонкая структура), связанные с интерференционными эффектами при рассеянии электронов на соседних атомах. Таким образом, тонкая структура спектра рентгеновского поглощения содержит информацию о межатомных расстояниях и о координационных числах атомов. Были получены значения длин связей: Ge-Si — 2.37 Å, и Ge-Ge — 2.41 Å, в хорошем согласии с данными численного моделирования, показанными на рис. 2.8.

В работе А.Б.Талочкина и др. [118] на основе анализа спектров комбинационного рассеяния света в структуре Ge/Si с квантовыми точками был сделан вывод о том, что непосредственно под вершиной КТ существует область, деформация которой существенно отличается от деформации оставшейся части КТ. Толщина этой области определена как 0.4 нм [118]. Наши

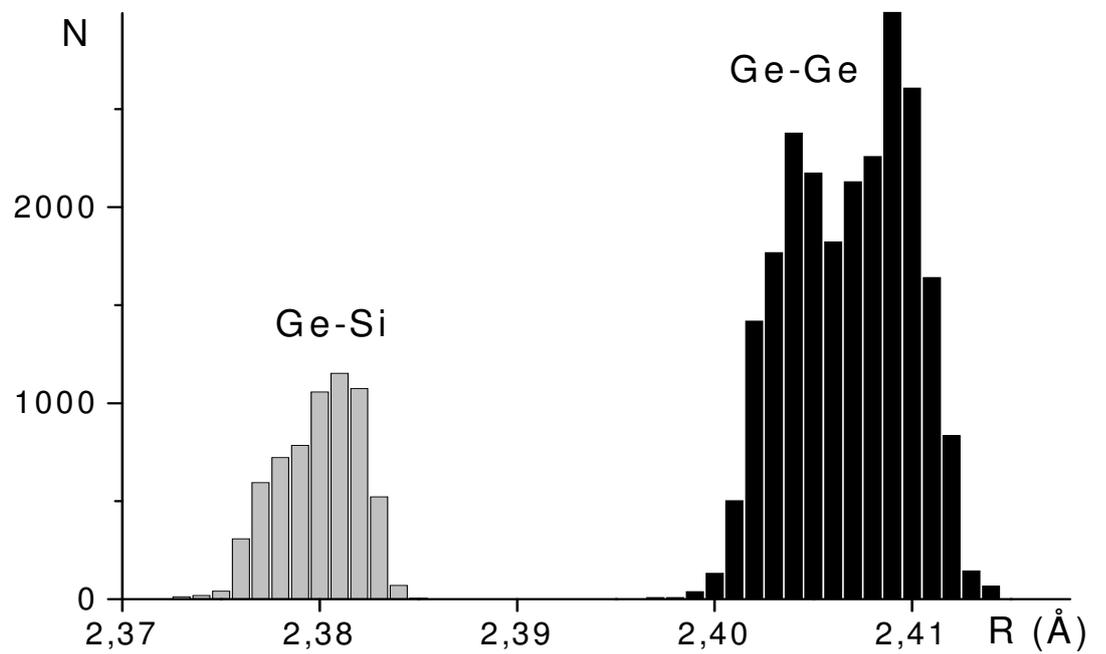


Рис. 2.8. Гистограмма распределения длин связей Ge-Si и Ge-Ge в пирамидальной германиевой квантовой точке, захороненной в кремнии. N – число связей, R межатомные расстояния

результаты (рис. 2.6) также показывают существование области размером около 0.3 нм под вершиной КТ, в которой компонента ϵ_{zz} тензора деформации отрицательна, тогда как в остальной части КТ она положительна.

Полученное пространственное распределение деформации можно сопоставить с результатами подобных расчётов для квантовых точек InAs/GaAs. При этом нужно иметь в виду, что картина распределения деформации существенно зависит от угла наклона боковых граней [119]. Профили компонент тензора деформации, приведённые на рис. 2.6, аналогичны профилям, полученным для квантовых точек InAs/GaAs с боковыми гранями $\{104\}$ [119]. В случае сравнительно большого наклона граней, например, для квантовых точек, ограниченных плоскостями $\{101\}$ [59,61,64,119], появляется качественное отличие от наших результатов: деформация внутри квантовых точек становится сильно неоднородной и даже знакопеременной. В результате возникает область чисто гидростатического сжатия примерно в середине квантовой точки. Это важно, так как от характера деформации зависит зонная картина: при всестороннем сжатии не происходит расщепления подзон лёгких и тяжёлых дырок, а при анизотропной деформации, как на рис. 2.6, подзоны расщепляются на ~ 0.15 эВ (см. [115]).

В последнее время (уже после опубликования наших результатов) в литературе появились расчётные данные по упругой деформации в островках, близких по форме к исследуемым нами. Так, в работе M.Califano и P.Harrison [70] приведены профили компонент тензора деформации для Ge квантовой точки в Si, вычисленные методом функций Грина в приближении сплошной среды. Эти данные показывают такую же картину деформации в островке и в его окружении, что и наши результаты. Напротив, результаты, приведённые в работе J.H.Seok и J.Y.Kim [75] качественно отличаются от наших. Эти авторы вычисляли распределение деформации в структуре Ge/Si с пирамидальным островком Ge, ограниченным плоскостями (001) и $\{106\}$, с помощью атомистической модели Китинга и периодических граничных условий. В отличие от наших результатов, в работе [75] получено значение ϵ_{zz}

внутри Ge островка, близкое к нулю (в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-3}$), тогда как по нашим данным оно составляет ≈ 0.02 . Заметим, что изучаемая структура близка к двумерному псевдоморфному слою Ge в Si, так что следует ожидать значений деформации, близких к тем, которые имеют место в случае двумерного слоя ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = 0$ в Si, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \approx -0.04$ и $\epsilon_{zz} \approx 0.03$ в Ge — см. [120]). Также Kim и Seok получили довольно большое отрицательное значение $\epsilon_{zz} \approx -0.03$ в кремниевой матрице вблизи островка и очень быстрое уменьшение деформации при удалении от островка: на расстоянии, равном высоте островка, ϵ_{xx} и ϵ_{zz} уменьшаются на порядок. Мы полагаем, что эти особенности связаны с неоправданным использованием периодических граничных условий в работе [75]. Действительно, размеры моделируемого в этой работе Ge островка составляли $60 \times 60 \times 5$ постоянных решётки, а размеры повторяющейся области кристалла — $76 \times 76 \times 26$ постоянных решётки. Хотя размер рассчитываемой области по направлению z выбран большим по сравнению с высотой островка, он меньше размеров островка в плоскости xy . Однако для корректного моделирования деформации размеры расчётной области по всем трём координатам должны быть, по-видимому, велики по сравнению с наибольшим размером островка. Это условие следует из того, что в данной задаче теории упругости переменные не разделяются, а значит, характерные масштабы изменения деформации по всем координатам, скорее всего, будут сравнимы друг с другом. Во всяком случае, необходимо определить зависимость результатов от размера рассчитываемой области кристалла; в работе [75] такая зависимость не приведена. Таким образом, использование в этой работе периодических граничных условий, по нашему мнению, снижает достоверность результатов выполненного там расчёта деформации, а также опирающегося на него расчёта энергетического спектра электронов и дырок в Ge/Si квантовых точках. Эти результаты, однако, могут иметь смысл при рассмотрении «сверхрешёток», составленных из вертикально упорядоченных слоёв квантовых точек, в случае, когда область кристалла, приходящаяся на одну точку, совпадает с повторяющейся областью, использованной при расчёте деформации.

2.5. Зависимость деформации от размеров островка

В макроскопическом пределе гетероструктуры одинаковой формы, но разных размеров должны быть деформированы одинаково. Это ясно из соображений размерности. Действительно, тензор деформации, будучи величиной безразмерной, может зависеть только от безразмерных комбинаций входящих в задачу величин — параметров веществ, из которых состоит рассматриваемая структура, и её размеров. Поэтому если бы тензор деформации $\hat{\varepsilon}$ зависел от какого-либо размера структуры l , то величина l входила бы в эту зависимость вместе с некоторой величиной l_1 , имеющей размерность длины: $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}\left(\frac{l}{l_1}\right)$. Но из макроскопических параметров двух сред (т. е. модулей упругости, относительной величины рассогласования решёток) нельзя составить величину размерности длины, поэтому в роли l_1 может выступать только некоторый размер изучаемой структуры. Таким образом, тензор деформации не может зависеть от размеров гетеросистемы самих по себе, но только от отношения размеров, т. е. от её формы.

В связи с тем, что деформация в изучаемых структурах неоднородна, последнее утверждение нуждается в уточнении. Пусть имеется ряд кластеров одинаковой формы и состава, но разных размеров, когерентно встроенных в кристалл вещества с другой постоянной решётки. Будем называть эквивалентными друг другу точки внутри кластеров разного размера, переходящие друг в друга при преобразовании, совмещающем один кластер с другим. Тогда значения тензора деформации в эквивалентных друг другу точках в макроскопическом приближении равны.

Если теперь выйти за рамки приближения сплошной среды и обратиться к атомистической модели деформации, то появится новый параметр с размерностью длины — межатомное расстояние d . Поэтому величина деформации может зависеть от отношения l/d , где l — характерный размер структуры, и утверждение о том, что деформация не

зависит от l , справедливо только в случае $l \gg d$. Возникает вопрос: зависит ли распределение деформации в реальных островках Ge в кремнии от размеров островков?

Для ответа на этот вопрос нами был выполнен расчёт распределения упругой деформации в пирамидальных кластерах Ge одинаковой формы, но разного размера, встроенных в матрицу Si [116]. Основания пирамидальных островков имели ориентацию (001), четыре боковые грани — ориентацию {105}. Островки располагались на сплошном слое Ge (смачивающем слое) толщиной в 5 монослоёв.

Сопоставление распределений упругой энергии в структурах с островками разных размеров приведено на рис. 2.9. Размеры островков по координате x составляли 28 постоянных решётки (≈ 15 нм) и 18 постоянных решётки (≈ 10 нм). (Верхняя часть рисунка 2.9 повторяет рис. 2.5 а; мы повторили этот рисунок для удобства сравнения). Видно, что как числовые значения, так и общая картина распределения деформации практически одинаковы для двух островков. Мы предполагаем, что для размера островков $10 \div 15$ нм макроскопическое приближение уже хорошо описывает как величины деформаций, так и крупномасштабную картину их распределения. Однако на более мелком масштабе наблюдаются отклонения от гладкости распределения, связанные со «ступенчатой» структурой боковых граней пирамиды, — эти детали, как и поведение атомов, лежащих на границе Si–Ge, конечно, не описываются макроскопическим приближением.

При увеличении размера нанокластера тензор деформации в эквивалентных точках пирамид разного размера, как правило, будет стремиться к некоторой константе, соответствующей приближению сплошной среды. Наши результаты показывают, что выход упругой деформации на константу раньше всего происходит вблизи середины основания пирамиды (кривая 1 на рис. 2.10). В целом в центральной области пирамиды Ge отклонение тензора деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$ от предельного макроскопического значения не превышает 10^{-3} в диапазоне размеров пирамиды 10–15 нм. Так, значения недиагональных компонент на оси

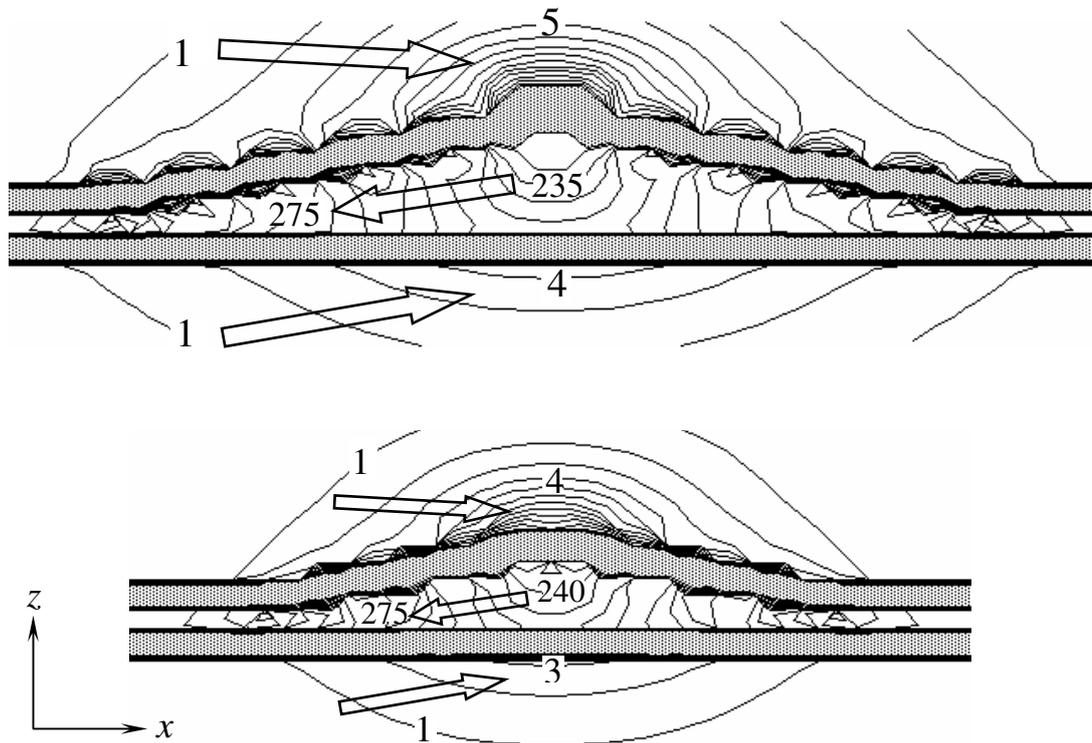


Рис. 2.9. Распределение упругой энергии в квантовой точке Ge/Si со стороны основания 28 (вверху) и 18 (внизу) постоянных решётки — сечение (100). Обозначения те же, что и на рис. 2.5

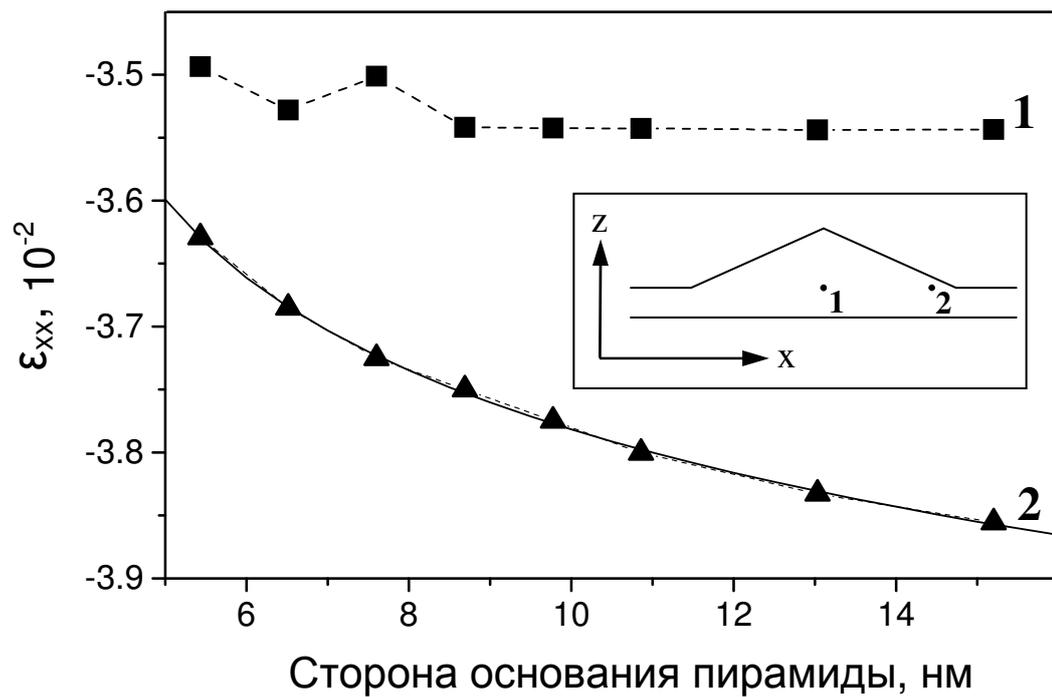


Рис. 2.10. Зависимость компоненты ϵ_{xx} тензора деформации от размера островка:
 1 — в середине основания пирамиды;
 2 — на расстоянии 1.5 постоянной решётки от середины ребра основания пирамиды (см. вставку).
 Сплошная линия — результат подгонки кривой 2 зависимостью вида $A+B \cdot \ln(a+C)$, где a — размер островка

пирамиды в указанном диапазоне размеров пирамид находятся в пределах $\pm 0.5 \cdot 10^{-3}$, что соответствует нулевому макроскопическому значению.

Другая картина поведения деформации при изменении размера наноостровка наблюдается вблизи ребра основания пирамиды. Мы привели для иллюстрации зависимость компоненты ε_{xx} в точке, находящейся на расстоянии 1.5 постоянных решётки от середины ребра пирамиды в сторону середины основания пирамиды (кривая 2 на рис. 2.10). Отступ на 1.5 постоянных решётки сделан для того, чтобы исследуемые атомы находились в окружении атомов Ge. При увеличении размера кластера Ge упругая деформация вблизи ребра пирамиды возрастает по абсолютной величине, не стремясь к какой-либо константе. Зависимость ε_{xx} от размера островка a описывается логарифмическим законом: $\varepsilon_{xx}(a) = A + B \ln(a + C)$, где A , B , C — подгоночные константы.

Такой характер зависимости ε_{xx} от a вблизи ребра можно интерпретировать с точки зрения макроскопической теории упругости. Пусть b — расстояние от ребра пирамиды до точки, в которой мы определяем деформацию. Согласно соображениям размерности (см. выше), деформация может зависеть только от отношения a/b , но не от величин a и b порознь. Поэтому логарифмическое возрастание деформации при увеличении a и при постоянном b эквивалентно такому же возрастанию деформации при уменьшении b и постоянном a . То есть при приближении к ребру пирамиды деформация возрастает по логарифмическому закону и, следовательно, на самом ребре обращается в бесконечность. Такое поведение деформации является типичным для рассогласованных по постоянной решётки гетероструктур с границей раздела в форме многогранника. Например, для островка кубической формы аналитическое решение [83] уравнений теории упругости показывает логарифмическое возрастание ε_{xy} при приближении к ребру куба, параллельному оси z . Конечно, в реальных гетероструктурах деформация всюду конечна, так как расстояние до ребра не может быть произвольно малым (во всяком случае, оно не меньше чем межатомное расстояние).

Полученные результаты были использованы при расчёте энергетического спектра дырок в Ge/Si квантовых точках. Размеры этих квантовых точек настолько малы, что исходно нельзя гарантировать применимость метода эффективной массы для описания движения носителей заряда в них. Поэтому, следуя [66], для получения энергетического спектра был выбран метод сильной связи. Таким образом, хотя расчёт деформации можно было бы провести и в приближении сплошной среды, атомистический подход, дающий непосредственно информацию о конкретных атомных связях, всё-таки предпочтительнее. Кроме того, заметная часть атомов квантовой точки лежит на гетерогранице Si-Ge, и для таких атомов непригодно описание в терминах приближения сплошной среды.

Выводы к главе 2

Предложен численный метод получения распределения деформации в когерентно напряжённых наноструктурах с квантовыми точками, учитывающий атомную структуру вещества, различие упругих свойств двух сред и их анизотропию. Предлагаемый метод основан на применении аппарата функций Грина.

На основе атомистической модели Китинга получено пространственное распределение упругой деформации в пирамидальном кластере Ge в Si (квантовой точке) и в его окружении. Внутри Ge nanoостровка деформация имеет характер сжатия в латеральном направлении (в плоскости основания пирамиды) и растяжения по вертикали (вдоль оси симметрии пирамиды); наиболее напряжённый участок расположен по контуру основания пирамиды, а наиболее релаксированной является область вблизи вершины. В окружении квантовой точки наиболее напряжённый участок находится вблизи вершины пирамиды.

Исследование упругой деформации при разных размерах квантовых точек показало наличие двух типов зависимости деформации в квантовой точке от её размера: 1) в центральной области пирамиды деформация практически не зависит от размера nanoостровка в диапазоне изменения основания пирамиды 10–15 нм; 2) вблизи ребра основания пирамиды деформация возрастает с ростом размеров по логарифмическому закону.

ГЛАВА 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ДЫРОК

3.1. Постановка задачи и возможные методы решения

Островки Ge в кремнии (квантовые точки) представляют собой гетероструктуры 2-го типа. Отличительной чертой гетероструктур 2-го типа является то, что разрывы зон на границе раздела двух полупроводников имеют один и тот же знак для зоны проводимости и для валентной зоны (рис. 3.1). Величина разрыва зон зависит от упругой деформации. В случае псевдоморфного слоя Ge(001), расположенного внутри недеформированной Si матрицы, разрыв зон составляет ~ 0.75 эВ в валентной зоне и ~ 0.3 эВ в зоне проводимости [115,121]. Близкие значения имеют место и для островков Ge в матрице Si. Разница в величинах разрывов зон между случаями сплошного слоя Ge в Si и островков Ge в Si обусловлена разницей в величине упругой деформации и составляет порядка 0.1 эВ.

Таким образом, квантовые точки Ge в Si представляют собой глубокие (глубиной $0.7 \div 0.8$ эВ) потенциальные ямы для дырок и могут эффективно захватывать дырки из валентной зоны кремния. Захваченные квантовой точкой дырки находятся в ограниченной (конечной) области пространства и, следовательно, энергетический спектр дырок в квантовой точке дискретен. Задача данной главы состоит в определении энергетических уровней дискретного спектра дырок в Ge/Si квантовых точках, а также волновых функций, соответствующих этим уровням, методами численного моделирования.

В то же время Ge островок является потенциальным барьером для электронов в зоне проводимости, и поэтому удержание электронов внутри Ge островка невозможно. Тем не менее, возможен захват электронов вблизи островка, в окружающей его области кремниевой матрицы. Две причины обеспечивают возможность захвата электронов: во-первых, неоднородное поле упругой деформации, создающее потенциальную яму для электронов

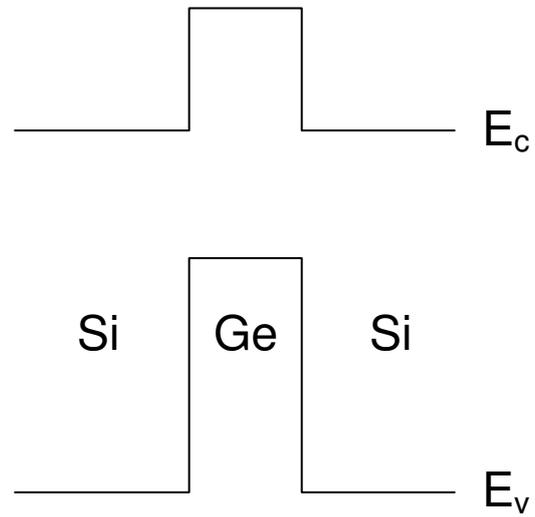


Рис. 3.1. Схема выравнивания зон в гетероструктуре Ge/Si.
 E_c – энергия дна зоны проводимости,
 E_v – энергия потолка валентной зоны

вблизи границы раздела Ge-Si, и, во-вторых, кулоновское притяжение электронов к дыркам, захваченным квантовой точкой. Энергия связи электронов, локализованных вблизи Ge квантовой точки, составляет десятки мэВ и сильно зависит от зарядового состояния квантовой точки, — так, при добавлении дырок в островок энергия связи электрона увеличивается в несколько раз. Поэтому рассмотрение состояний электронов целесообразно провести в контексте свойств экситонов и экситонных комплексов, содержащих различное число электронов и дырок, удерживаемых квантовой точкой. Этому кругу вопросов посвящена глава 4.

Для определения энергетического спектра нужно задать гамильтониан \hat{H} , а затем из уравнения Шрёдингера $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ определить набор значений энергии $\{E\}$ и соответствующих им стационарных состояний $\{|\psi\rangle\}$. Разные способы задания гамильтониана и пространства состояний, в котором он действует, соответствуют разным методам описания электронной структуры рассматриваемой системы. Выше в литературном обзоре были рассмотрены методы, использованные разными авторами для расчёта энергетического спектра в квантовых точках.

Сопоставим три основных метода расчёта электронной структуры: метод эффективной массы, метод сильной связи и метод псевдопотенциала.

Для сопоставления методов эффективной массы и сильной связи, применительно к задаче данной главы, наиболее важным критерием является *область применимости* метода. Основное ограничение области применимости метода эффективной массы — это требование «плавности» огибающей волновой функции: характерный масштаб изменения огибающей должен быть большим по сравнению с размерами элементарной ячейки кристалла. Для рассматриваемых квантовых точек Ge в Si (рис. 2.1) таким характерным масштабом является толщина Ge слоя в том месте, где эта толщина максимальна, — а именно, вблизи оси симметрии пирамидального островка. Действительно, максимальная толщина означает

максимальную неопределённость координаты Z , а значит, минимальную неопределённость z -компоненты импульса и, следовательно, минимальную кинетическую энергию (ось Z перпендикулярна плоскости Ge слоя — см. рис. 2.1). Таким образом, дырке энергетически выгодно находиться в области оси симметрии пирамиды. Максимальная толщина слоя Ge складывается из толщины смачивающего слоя (0.7 нм) и высоты островка (1.5 нм) и составляет 2.1 нм, или 15 монослоёв. В качестве элементарной ячейки решётки типа алмаза обычно выбирают куб размером в 4 монослоя, содержащий 8 атомов; однако наименьшая возможная элементарная ячейка, содержащая 2 атома, имеет высоту 2 монослоя. Таким образом, отношение характерного размера огибающей волновой функции к размеру элементарной ячейки составляет $\approx 7 \div 8$. По нашему мнению, такая величина отношения примерно соответствует границе области применимости метода эффективной массы, то есть использование этого метода для решения нашей задачи в принципе оправданно, но предпочтительнее использовать методы с более широкой областью применимости*.

Метод сильной связи не накладывает ограничений на толщину слоя Ge, — его можно применять, в принципе, для описания сколь угодно малых объектов, вплоть до единичного атома[†].

Сопоставим теперь метод сильной связи и метод псевдопотенциала.

Суть метода сильной связи состоит в том, что волновая функция ищется в виде суперпозиции некоторого фиксированного набора исходных функций — атомных орбиталей. Обычно в задачах физики твёрдого тела предполагается, что все атомные орбитали взаимно ортогональны, — в этом случае набор орбиталей можно рассматривать как полный набор базисных состояний. В представлении, соответствующем этому набору базисных состояний

* Заметим, что в существующих теоретических работах по расчёту спектра квантовых точек InAs [59-62,64,67], как правило, высота островка принимается в ~ 5 раз большей, чем в нашей модели. В этих работах, следовательно, применимость метода эффективной массы не вызывает сомнений.

[†] Для таких чрезвычайно малых структур, однако, нужно иметь в виду, что характеристики атомных орбиталей (их энергии и интегралы перекрытия) могут отличаться от соответствующих объёмных значений, так как они определяются не только атомом, которому «принадлежит» орбиталь, но и окружающими атомами (см. [93]). Для нашей задачи, впрочем, это обстоятельство не существенно.

(или в «представлении атомных орбиталей») гамильтониан имеет вид матрицы $a \cdot N \times a \cdot N$, где N — число атомов в рассматриваемой структуре, a — число орбиталей, приходящихся на один атом. Каждая строка и столбец матрицы гамильтониана соответствует некоторой орбитали.

В методе псевдопотенциала потенциал U и волновая функция ψ сильно изменяются (осциллируют) в пределах элементарной ячейки кристалла, и для численного решения уравнения Шрёдингера (методом конечных разностей) нужно вводить сетку с периодом, малым по сравнению с периодом кристаллической решётки. Так, в одной из работ по расчёту энергетического спектра методом псевдопотенциала использовалась сетка с шагом $\frac{1}{16}$ постоянной решётки, т. е. на элементарную ячейку приходилось 16^3 узлов сетки.

Мы полагаем, что метод псевдопотенциала не является оптимальным для решения поставленной здесь задачи из-за трудоёмкости вычислений, требуемых для реализации этого метода. Действительно, если принять шаг сетки равным $\frac{1}{16}$ постоянной решётки, то на один атом приходится 512 узлов сетки, т. е. с учётом спина $\sim 10^3$ независимых переменных. В то же время метод сильной связи требует порядка 10 переменных на каждый атом. Таким образом, с точки зрения скорости счёта метод псевдопотенциала менее эффективен, чем метод сильной связи, и для расчёта структуры, содержащей $10^4 \div 10^5$ атомов, требует чрезвычайно мощной вычислительной техники. Так, расчёт энергетического спектра квантовой точки методом псевдопотенциала в работе [67] проводился на суперкомпьютере Cray, а аналогичный расчёт методом сильной связи может быть выполнен на персональном компьютере IBM PC. Тем не менее, метод сильной связи корректно учитывает основные особенности задачи — удержание дырок в потенциальной яме, созданной гетеробарьером, неоднородное распределение деформации, атомную структуру вещества, — и таким образом даёт физически разумные результаты.

Итак, из трёх рассмотренных здесь методов расчёта электронной структуры наиболее подходящим для задачи настоящей главы является метод сильной связи. Отметим также, что, в отличие от метода эффективной массы, метод сильной связи автоматически обеспечивает приемлемые граничные условия на границе раздела двух сред и правильную симметрию волновых функций.

Метод эффективной массы, тем не менее, тоже обладает некоторыми привлекательными особенностями. Он требует меньшего числа входных параметров, зависящих от вещества, по сравнению с атомистическими методами. Причём параметры, фигурирующие в методе эффективной массы (например, эффективные массы, параметры Латтинжера, константы деформационного потенциала), могут быть определены непосредственно из экспериментальных данных или из *ab initio* расчётов зонной структуры. Параметры метода сильной связи — энергии орбиталей и энергетические интегралы перекрытия между орбиталями — определяются путём подгонки зонной структуры вещества, и поэтому возможны неточная подгонка или неоднозначное определение параметров. Ещё одно преимущество метода эффективной массы заключается в его большей гибкости — так, для описания состояний валентной зоны в окрестности Γ -точки зоны Бриллюэна этим методом можно использовать однозонную, четырёх-, шести- или восьмизонную модели, тогда как метод сильной связи требует по меньшей мере набора орбиталей sp^3 , соответствующего восьмизонной модели (см. § 3.2). Гибкость метода эффективной массы проявляется и в том, что, решая уравнение Шрёдингера с помощью конечных разностей, можно произвольно выбирать шаг сетки, а в методе сильной связи такой возможности нет, потому что в качестве «сетки» выступает кристаллическая решётка. В результате вычисление дырочного спектра Ge/Si квантовых точек методом эффективной массы требует на один-два порядка меньше времени счёта, чем при использовании метода сильной связи. Кроме того, метод эффективной массы допускает возможность приближенных аналитических решений [122].

Расчёт энергетического спектра дырок в квантовых точках выполнялся в настоящей работе методом сильной связи. Кроме того, во вспомогательных целях (например, для изучения зависимости спектра от формы островка) применялся метод эффективной массы.

В рамках метода сильной связи гамильтониан электронной системы можно записать следующим образом:

$$\hat{H}_e = \sum_{i,\alpha} \epsilon_{i\alpha} \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{i\alpha} + \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} I_{i\alpha,j\beta} \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{j\beta}, \quad (3.1)$$

где индексы i, j пробегает по всем атомам, α, β — по всем типам орбиталей; $\hat{a}_{i\alpha}^+, \hat{a}_{i\alpha}$ — операторы рождения и уничтожения электрона на α -й орбитали i -го атома; $\epsilon_{i\alpha}$ — энергия этой орбитали; $I_{i\alpha,j\beta}$ — энергетический интеграл перекрытия между α -й орбиталью i -го атома и β -й орбиталью j -го атома (если $i=j$ и $\alpha=\beta$, то $I_{i\alpha,j\beta} = 0$). Для простоты мы опустили здесь слагаемые, ответственные за электрон-электронное взаимодействие. Из эрмитовости гамильтониана следует, что $I_{i\alpha,j\beta} = I_{j\beta,i\alpha}^*$. Фермионные операторы рождения и уничтожения удовлетворяют соотношениям $\hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{j\beta} + \hat{a}_{j\beta} \hat{a}_{i\alpha}^+ = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$, где δ — символ Кронеккера. Число электронов N_e определяется оператором $\hat{N}_e = \sum_{i,\alpha} \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{i\alpha}$.

В одноэлектронном случае ($N_e = 1$) гамильтониан (3.1) сводится к матрице $aN \times aN$, где a — число разных типов орбиталей, N — число атомов. Коэффициенты этой одноэлектронной матрицы связаны с коэффициентами выражения (3.1) следующим образом: матричный элемент, находящийся на пересечении строки $i\alpha$ и столбца $j\beta$ в одноэлектронном гамильтониане, равен коэффициенту при члене $\hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{j\beta}$ в формуле (3.1). Собственные значения одноэлектронного гамильтониана дают значения энергии электрона, а собственные векторы представляют собой наборы коэффициентов разложения волновых функций по атомным орбиталям (иначе говоря, наборы амплитуд вероятностей нахождения электрона на различных орбиталях).

В дальнейших параграфах мы будем иметь дело только с одноэлектронным гамильтонианом*. Здесь же остановимся ещё на связи между электронным и дырочным представлениями.

Чтобы перейти от электронного представления к дырочному, нужно каждый из операторов рождения электрона $a_{i\alpha}^+$ заменить на оператор уничтожения дырки $\hat{b}_{i\alpha}$, и наоборот, оператор уничтожения электрона $a_{i\alpha}$ — на оператор рождения дырки $\hat{b}_{i\alpha}^+$. Тогда гамильтониан (3.1) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \sum_{i,\alpha} \epsilon_{i\alpha} \hat{b}_{i\alpha} \hat{b}_{i\alpha}^+ + \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} I_{i\alpha,j\beta} \hat{b}_{i\alpha} \hat{b}_{j\beta}^+ = \\ &= \sum_{i,\alpha} \epsilon_{i\alpha} (1 - \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha}) - \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} I_{i\alpha,j\beta} \hat{b}_{j\beta}^+ \hat{b}_{i\alpha} = \\ &= \sum_{i,\alpha} \epsilon_{i\alpha} - \sum_{i,\alpha} \epsilon_{i\alpha} \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha} - \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} I_{i\alpha,j\beta}^* \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{j\beta} = E_{\max} + \hat{H}_h,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}E_{\max} &= \sum_{i,\alpha} \epsilon_{i\alpha}, \\ \hat{H}_h &= \sum_{i,\alpha} (-\epsilon_{i\alpha}) \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha} + \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} (-I_{i\alpha,j\beta}^*) \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{j\beta}.\end{aligned}$$

Таким образом, «дырочный» гамильтониан \hat{H}_h отличается от «электронного» \hat{H}_e только противоположным знаком и комплексным сопряжением всех коэффициентов. Такова же связь между одночастичными гамильтонианами в электронном (\hat{H}_{1e}) и дырочном (\hat{H}_{1h}) представлениях: $\hat{H}_{1h} = -(\hat{H}_{1e})^*$. Следовательно, уровни энергии в дырочном представлении отличаются от соответствующих уровней в электронном представлении только знаком, а волновые функции дырочного представления получаются из соответствующих волновых функций электронного представления комплексным сопряжением. Различие в знаке энергии между электронным и дырочным представлениями обычно компенсируют тем, что отсчитывают энергию дырок в обратном направлении на энергетической шкале. Различие

* Представление гамильтониана в виде (3.1) введено здесь, во-первых, для более компактной записи и, во-вторых, для рассмотрения перехода от электронного к дырочному представлению.

между волновыми функциями электронного и дырочного представления также становится несущественным, если интересоваться только вероятностями заполнения орбиталей, а не амплитудами вероятностей.

Итак, с точки зрения решаемой в данной главе задачи, нет никакой разницы — использовать ли электронное или дырочное представление. Из соображений удобства мы будем пользоваться электронным «языком» при рассмотрении модели и алгоритма решения задачи (так как модель содержит состояния, относящиеся как к валентной зоне, так и к зоне проводимости, и поэтому целесообразно рассматривать зону проводимости и валентную зону в рамках одного и того же представления). Однако при обсуждении результатов расчёта будем говорить о состояниях в валентной зоне как о состояниях дырок. Значения энергии будем отсчитывать «по электронной шкале», т. е. энергию электронов отсчитывать в положительном направлении, а энергию дырок — в отрицательном направлении на энергетической шкале.

Дальнейшее содержание главы таково: в § 3.2 будет конкретизирована модель, используемая для расчётов, — выбран набор атомных орбиталей, определены их энергии и значения интегралов перекрытия, рассмотрен учёт спин-орбитального взаимодействия и деформационных эффектов. Энергетический спектр дырочных состояний в Ge/Si квантовых точках представлен в § 3.3, а пространственная структура волновых функций этих состояний — в § 3.4.

3.2. Модель сильной связи

Ближайшая наша задача — установить оптимальный набор атомных орбиталей и значения параметров модели для решения задачи о вычислении спектра Ge/Si квантовых точек.

Атом кремния имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, атом германия — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$. При объединении атомов в кристалл внутренние заполненные оболочки практически не изменяются; они вместе с ядром образуют атомный остов. Электроны внешних оболочек ($3s$ и $3p$ в Si, $4s$ и $4p$ в Ge) претерпевают sp^3 -гибридизацию. Из этих гибридных электронных состояний формируются верхние ветви валентной зоны и нижние ветви зоны проводимости [117], т. е. все те состояния, из которых образованы состояния дискретного спектра в квантовых точках. Поэтому естественным набором орбиталей для моделирования состояний в квантовых точках будет sp^3 , т. е. одна s -орбиталь и три взаимно ортогональные p -орбитали*.

s -Орбиталь описывается сферически симметричной волновой функцией $\psi_s(r)$, где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона в системе координат, связанной с ядром того атома, к которому относится эта орбиталь. Взаимно ортогональные волновые функции p -орбиталей можно выбрать в виде

$$x \cdot \psi_p(r), \quad y \cdot \psi_p(r), \quad z \cdot \psi_p(r), \quad (3.2)$$

где (x, y, z) — компоненты радиус-вектора \mathbf{r} , ψ_p — некоторая функция от r . Орбитали (3.2)

будем обозначать символами p_x, p_y, p_z . Вообще, для любого направления ξ , характеризующегося единичным вектором \mathbf{e}_ξ , можно ввести p -орбиталь (p_ξ), волновая

* Нет принципиальной разницы, принять ли в качестве исходных состояний гибридные или негибридные орбитали, потому что гибридные являются линейными комбинациями негибридных. Мы выбрали негибридные орбитали, так как с ними удобнее обращаться из-за их большей симметрии.

функция которой ориентирована (вытянута) вдоль этого направления и имеет вид $\mathbf{e}_\xi \mathbf{r} \cdot \psi_p(r)$. Состояния p -орбиталей преобразуются как векторы: так, для любых двух направлений ξ и η имеем

$$\langle p_\xi | p_\eta \rangle = \mathbf{e}_\xi \mathbf{e}_\eta;$$

$$|p_\xi\rangle = \mathbf{e}_\xi \mathbf{e}_x \cdot |p_x\rangle + \mathbf{e}_\xi \mathbf{e}_y \cdot |p_y\rangle + \mathbf{e}_\xi \mathbf{e}_z \cdot |p_z\rangle.$$

Векторный характер p -орбиталей можно усмотреть и из того, что это состояния с орбитальным угловым моментом 1.

Рассмотрим интегралы перекрытия ($\langle s^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle$, $\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle$, $\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle$ и т. п.) между орбиталями двух соседних атомов. В обозначениях орбиталей верхний индекс 1 или 2 будет указывать, к какому из двух атомов относится данная орбиталь. Примем для простоты, что направление от 1-го атома ко 2-му совпадает с осью X . Если предположить, что гамильтониан \hat{H} инвариантен относительно преобразований (поворотов и зеркальных отображений), оставляющих оба атома на своих местах*, то 10 из 16-ти интегралов перекрытия обращаются в ноль. А именно, равны нулю интегралы перекрытия между s -орбиталью на одном из атомов и p_x, p_y -орбиталями на другом, а также интегралы вида $\langle p_\alpha^{(1)} | \hat{H} | p_\beta^{(2)} \rangle$, где $\alpha \neq \beta$ (индексы α и β пробегают значения x, y, z). Кроме того,

$$\langle p_y^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle = \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle,$$

$$\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle.$$

(Последнее равенство имеет место, строго говоря, лишь в случае когда атомы 1 и 2 одинаковы.) Таким образом, имеется четыре независимых интеграла: $\langle s^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle$, $\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle$, $\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle$, $\langle p_y^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle$. Следуя Дж.К.Слэтеру и Г.Ф.Костеру [93], мы

* Это предположение справедливо только в рамках двухцентрового приближения [93] и означает, что мы пренебрегаем трёхцентровыми интегралами.

будем обозначать их символами $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ и $pp\pi$, соответственно. На рис. 3.2 наглядно показано, какие орбитали связывает каждый из этих четырёх интегралов. Буквы « σ » и « π » отражают то, что с химической точки зрения эти интегралы перекрытия соответствуют σ -связям и π -связям между атомами.

Все 16 интегралов перекрытия между различными орбиталями 1-го и 2-го атомов выражаются через величины $ss\sigma \dots pp\pi$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle s^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle &= ss\sigma, \\ \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{\alpha}^{(2)} \rangle &= -\langle p_{\alpha}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = \mathbf{e}_{\alpha} \mathbf{e}_{\xi} \cdot sp\sigma, \\ \langle p_{\alpha}^{(1)} | \hat{H} | p_{\beta}^{(2)} \rangle &= (\mathbf{e}_{\alpha} \mathbf{e}_{\xi})(\mathbf{e}_{\beta} \mathbf{e}_{\xi}) \cdot (pp\sigma - pp\pi) + \mathbf{e}_{\alpha} \mathbf{e}_{\beta} \cdot pp\pi, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где вектор \mathbf{e}_{ξ} равен \mathbf{e}_x — единичному вектору вдоль оси X . Здесь вектор \mathbf{e}_x оказался выделенным только потому, что он указывает направление от 1-го атома ко 2-му. Из того, что s -орбитали при поворотах не изменяются, а p -орбитали преобразуются как векторы, следует, что выражения (3.3) останутся в силе и для произвольного направления связи между 1-м и 2-м атомами, если в качестве \mathbf{e}_{ξ} принять единичный вектор в направлении связи. Формулы (3.3), а также аналогичные выражения для d -орбиталей, были получены в [93]*.

Интегралы перекрытия должны быстро убывать с увеличением расстояния между атомами. Поэтому обычно в моделях сильной связи принимается, что отличны от нуля только интегралы перекрытия между соседними атомами в кристаллической решётке [96,97,99], или между атомами в пределах второй [94,95,98] или третьей [102,103] координационной сферы. Выбор одного из этих вариантов зависит от того, насколько большой объём информации о зонной структуре нужно заключить в модель: чем больше

* См. таблицу I в указанной работе. Вместо $(\mathbf{e}_x \mathbf{e}_{\xi})$, $(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_{\xi})$, $(\mathbf{e}_z \mathbf{e}_{\xi})$ в этой работе использованы обозначения l , m , n .

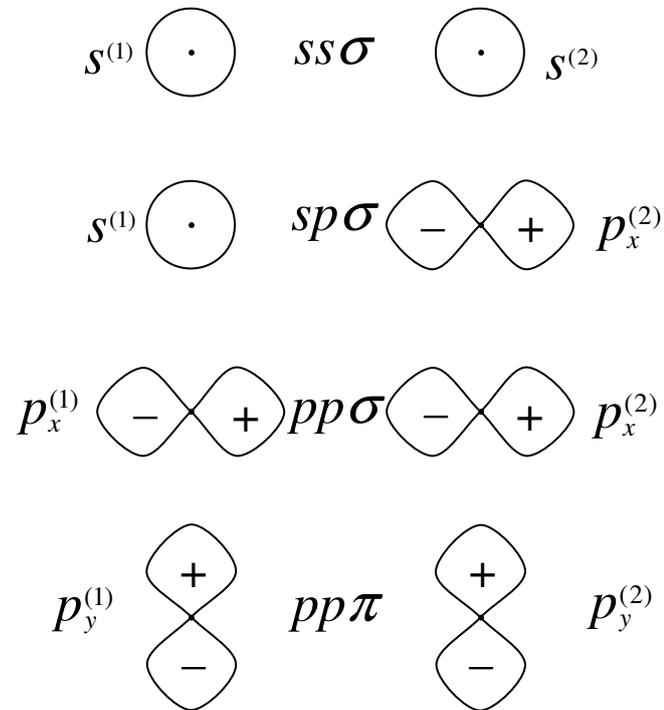


Рис. 3.2. К определению интегралов $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$. Показаны конфигурации орбиталей и обозначения соответствующих интегралов перекрытия.

отличных от нуля интегралов присутствует в модели, тем большее число параметров зонной структуры можно учесть. Для нашей задачи достаточно включить в модель только интегралы перекрытия между ближайшими соседями, или, как принято говорить, «взаимодействие между ближайшими соседями».

В недеформированном кристалле типа алмаза имеется четыре направления межатомных связей, соединяющих ближайших соседей в кристаллической решётке: они описываются единичными векторами $\pm(1,1,1)/\sqrt{3}$, $\pm(1,-1,-1)/\sqrt{3}$, $\pm(-1,1,-1)/\sqrt{3}$, $\pm(-1,-1,1)/\sqrt{3}$ в системе координат, где оси X, Y, Z выбраны вдоль главных кристаллографических направлений. Величины $I_{i\alpha, j\beta}$ в формуле (3.1) теперь определяются следующим образом: если атомы i и j совпадают или находятся друг от друга дальше, чем расстояние между ближайшими соседями, то $I_{i\alpha, j\beta} = 0$. Если же атомы i и j являются ближайшими соседями, то интегралы перекрытия $I_{i\alpha, j\beta}$ определяются формулами (3.3) с вектором \mathbf{e}_ξ , равным единичному вектору в направлении связи $i - j$. Например,

$$I_{ip_x, jp_y} \equiv \langle p_x^{(i)} | \hat{H} | p_y^{(j)} \rangle = \pm(pp\sigma - pp\pi)/3,$$

где знак «+» соответствует направлениям связей $\pm(1,1,1)/\sqrt{3}$ и $\pm(-1,-1,1)/\sqrt{3}$, а знак «-» — остальным направлениям. Энергии орбиталей $\epsilon_{i\alpha}$, входящие в (3.1), зависят только от того, является ли данная орбиталь s -орбиталью или p -орбиталью (и, конечно, от того, атому какого химического элемента она принадлежит). Обозначим энергии s -орбиталей и p -орбиталей как E_s и E_p , соответственно.

Таким образом, мы определили гамильтониан (3.1) для недеформированного кристалла, без учёта спин-орбитального взаимодействия, с точностью до шести независимых параметров: E_s , E_p , $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$.

Приведённый здесь анализ симметрии интегралов перекрытия был выполнен в рамках так называемого *двухцентрового приближения* (two-center approximation) [93], в котором предполагается, что перекрытие орбиталей двух атомов не зависит от всех остальных атомов. Величины $ss\sigma$ и т. п., соответственно, называются *двухцентровыми интегралами*. В действительности же поле окружающих атомов приводит к искажению формы орбиталей, так что, например, s -орбитали в кристалле уже не обладают строгой сферической симметрией.

Мы, однако, будем использовать двухцентровое приближение, так как оно даёт возможность естественного введения деформационных эффектов. Для недеформированного кристалла типа алмаза, как показано в [93], использование двухцентрового приближения не влияет на количество независимых параметров модели и на результаты, если модель содержит взаимодействия только между ближайшими соседями.

Теперь рассмотрим модификацию гамильтониана сильной связи (3.1) под действием деформации. В атомистической модели деформация кристалла означает изменение длин межатомных связей, изменение направлений связей и изменение симметрии кристаллического поля, окружающего атомы. Рассмотрим по отдельности влияние этих трёх факторов.

1. Изменение длин связей приводит к изменению значений интегралов $ss\sigma \dots pp\pi$ по отношению к их значениям в недеформированном кристалле. Наиболее общепринятым законом зависимости интегралов перекрытия от длины связи является обратная квадратичная зависимость, предложенная У.Харрисоном [117]: $I \sim d^{-2}$, где I — интеграл перекрытия, d — длина связи. Однако в ряде случаев оказывается необходимым принять эту зависимость в обобщённом виде: $I \sim d^{-n}$, где n — коэффициент, зависящий от типа интеграла перекрытия. Так как отклонения длины связи d от её равновесного значения d_0 малы, то зависимость $I \sim d^{-n}$ можно представить в линеаризованном виде:

$I \sim (1 - n(d - d_0)/d_0)$. Мы будем использовать такую линеаризованную зависимость. Итак, учёт изменений длин связей сводится к тому, что при вычислении интегралов перекрытия $I_{i\alpha, j\beta}$ по формуле (3.3) вместо значений $ss\sigma \dots pp\pi$, соответствующих недеформированному кристаллу, нужно взять значения $(ss\sigma)_{ij} \dots (pp\pi)_{ij}$, определяемые так:

$$(ss\sigma)_{ij} = ss\sigma \cdot \left(1 - n_{ss\sigma} \frac{d_{ij} - d_0}{d_0} \right),$$

и аналогично для $sp\sigma$, $pr\sigma$, $pp\pi$. Здесь d_{ij} — длина связи $i-j$, $n_{ss\sigma} \dots n_{pp\pi}$ — коэффициенты, определяющие влияние изменения длин связей на двухцентровые интегралы.

2. Изменение направлений связей. Так как направления межатомных связей уже присутствуют в явном виде в выражении (3.3), то для учёта деформационного изменения ориентаций связей нужно просто подставить в (3.3) в качестве e_ξ единичный вектор в направлении деформированной связи.

3. Искажение кристаллического поля. Как уже отмечалось, окружающие атомы влияют на форму орбиталей, а значит, и на их энергию. В недеформированном кристалле имеется вырождение p -состояний: орбитали p_x, p_y, p_z имеют одинаковые энергии. Под действием деформации симметрия кристаллической решётки понижается, что может привести к снятию вырождения. Изменение поля окружающих атомов вследствие деформации можно рассматривать как возмущение, которое при малых деформациях должно быть пропорционально тензору деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Возмущение такого рода рассматривалось, например, в работе [99] для d -орбиталей. Вид возмущающего гамильтониана легко определить из требования его инвариантности по отношению к преобразованиям, совмещающим решётку саму с собой и оставляющим на месте рассматриваемый атом (эти преобразования составляют группу T_d). В представлении, определяемом базисными векторами $|p_x^{(i)}\rangle$, $|p_y^{(i)}\rangle$, $|p_z^{(i)}\rangle$ для некоторого атома i , возмущающий гамильтониан выглядит следующим образом:

$$\hat{H}_\varepsilon^{(i)} = \alpha \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} + \beta \cdot \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & 0 & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & 0 \end{pmatrix} + \gamma \cdot \begin{pmatrix} v_x & 0 & 0 \\ 0 & v_y & 0 \\ 0 & 0 & v_z \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

где α , β , γ — некоторые (произвольные) константы; $\varepsilon = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$; $v_x = 2\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}$ и аналогично для v_y , v_z . Таким образом, влияние деформационного искажения кристаллического поля в нашей модели учитывается тем, что к энергии каждой p -орбитали добавляется слагаемое, пропорциональное значению тензора деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$ в окружении атома, которому принадлежит орбиталь, например:

$$\epsilon_{ip_x} = E_p + \alpha \cdot (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + \gamma \cdot (2\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz});$$

а также вводятся интегралы перекрытия между p -орбиталями одного и того же атома, например:

$$I_{ip_x, ip_y} = \beta \cdot \varepsilon_{xy}.$$

Влияние деформации на гамильтониан нашей модели, как видно из предыдущего, определяется параметрами $n_{ss\sigma}$, $n_{sp\sigma}$, $n_{pp\sigma}$, $n_{pp\pi}$, α , β , γ . При подборе значений этих параметров мы будем полагать $\alpha = \beta = \gamma = 0$ «по умолчанию», а $n_{ss\sigma} = n_{sp\sigma} = n_{pp\sigma} = n_{pp\pi} = 2$ в соответствии с правилом Харрисона [117]. Отклонения от значений «по умолчанию» будем допускать только в тех случаях, когда эти отклонения необходимы для моделирования констант деформационного потенциала рассматриваемых веществ (кремния и германия).

И последнее, что нужно заложить в рассматриваемую модель сильной связи, — это *спин-орбитальное взаимодействие*. Это взаимодействие приводит к расщеплению шестикратно вырожденной в точке Γ валентной зоны на четырёхкратно вырожденную (зону лёгких и тяжёлых дырок) и двукратно вырожденную (спин-отщеплённую зону). Величина расщепления составляет ~ 0.3 эВ в германии, — эта величина сопоставима с энергией

размерного квантования дырок в Ge/Si квантовых точках*, а следовательно, учёт спин-орбитального взаимодействия необходим при вычислении дырочного спектра квантовых точек.

Спин-орбитальное взаимодействие появляется в уравнении Шрёдингера-Паули ([123], § 33) в виде добавки к гамильтониану, имеющей следующий вид:

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\nabla U \times \hat{\mathbf{p}}], \quad (3.5)$$

где $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор импульса, U — потенциальная энергия электрона, $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ — вектор, составленный из матриц Паули

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

которые действуют на спиновую переменную. В атоме (в условиях применимости рассельсаундеровского приближения — см. [1], § 72) выражение (3.5) переходит в

$$A\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}, \quad (3.6)$$

где величина A зависит от атомного терма, $\hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathbf{L}}$ — операторы полного спина и полного орбитального момента. Из (3.5), (3.6) видно, что спин-орбитальное взаимодействие перемешивает координатные и спиновую переменные. Поэтому для включения спин-орбитального взаимодействия в нашу модель необходимо, во-первых, ввести спиновую переменную и, во-вторых, добавить к гамильтониану сильной связи (3.1) слагаемое, аналогичное (3.5) или (3.6).

Спиновая переменная принимает два значения, которые мы будем обозначать \uparrow и \downarrow («спин вверх» и «спин вниз»). Введение этой переменной означает, что число орбиталей удваивается: каждая орбиталь помимо номера атома i и типа орбитали α будет характеризоваться одним из двух направлений спина. Вместо каждого слагаемого типа

* Последнюю можно оценить как $E = \pi^2 \hbar^2 / 2m^* a^2$, где m^* — эффективная масса дырки, a — толщина Ge слоя. Принимая $m^* = 0.2m_0 \approx 0.2 \cdot 10^{-30}$ кг, $a = 2.1$ нм, получим $E \approx 0.4$ эВ.

$\epsilon_{i\alpha} \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{i\alpha}$ в (3.1) теперь будет подразумеваться $\epsilon_{i\alpha} (\hat{a}_{i\alpha\uparrow}^+ \hat{a}_{i\alpha\uparrow} + \hat{a}_{i\alpha\downarrow}^+ \hat{a}_{i\alpha\downarrow})$, а вместо слагаемых типа $I_{i\alpha,j\beta} \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{j\beta}$ будет $I_{i\alpha,j\beta} (\hat{a}_{i\alpha\uparrow}^+ \hat{a}_{j\beta\uparrow} + \hat{a}_{i\alpha\downarrow}^+ \hat{a}_{j\beta\downarrow})$.

Добавку \hat{H}_{so} к гамильтониану, ответственную за спин-орбитальное взаимодействие, примем, следуя D.J.Chadi [96], в виде суммы по всем атомам*:

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \hat{H}_{so}^{(i)}, \quad (3.7 \text{ а})$$

где каждое из слагаемых $\hat{H}_{so}^{(i)}$ действует только на p -орбитали i -го атома и в базисе $|p_{x\uparrow}^{(i)}\rangle, |p_{x\downarrow}^{(i)}\rangle, |p_{y\uparrow}^{(i)}\rangle, |p_{y\downarrow}^{(i)}\rangle, |p_{z\uparrow}^{(i)}\rangle, |p_{z\downarrow}^{(i)}\rangle$ равно

$$\hat{H}_{so}^{(i)} = \frac{\Delta}{3} \begin{pmatrix} 0 & -i\hat{\sigma}_z & i\hat{\sigma}_y \\ i\hat{\sigma}_z & 0 & -i\hat{\sigma}_x \\ -i\hat{\sigma}_y & i\hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.7 \text{ б})$$

где Δ — величина расщепления валентной зоны в Γ -точке зоны Бриллюэна. Каждая из σ -матриц имеет размерность 2×2 , так что выражение (3.7 б) на самом деле является матрицей 6×6 , что соответствует шести p -орбиталям (с учётом спина) на каждом атоме.

Выбор выражения для $\hat{H}_{so}^{(i)}$ в виде (3.7 б) можно обосновать следующим образом. s -орбитали обладают нулевым орбитальным моментом и поэтому не принимают участия в спин-орбитальном взаимодействии. Орбитальный момент p -орбиталей равен 1, а оператор орбитального момента $\hat{\mathbf{I}}$ в базисе p_x, p_y, p_z выглядит так ([122], с. 334):

$$\hat{l}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{l}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{l}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Любую матрицу 6×6 , и в том числе $\hat{H}_{so}^{(i)}$, можно представить в виде функции от операторов орбитального момента $\hat{\mathbf{I}}$ и спина $\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Оператор $\hat{H}_{so}^{(i)}$ должен быть эрмитовым и обладать

* Тем самым предполагается, что спин-орбитальное взаимодействие складывается из независимых взаимодействий спина электрона с орбитальными моментами отдельных атомов.

инвариантностью относительно преобразований группы T_d , которая является группой симметрии кристаллического поля в окрестности каждого атома. Единственная функция $\hat{\mathbf{I}}$ и $\hat{\mathbf{s}}$, удовлетворяющая указанным требованиям, — это $A \cdot \hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{s}} + B$, где A и B — константы. Постоянная добавка B для нас не существенна, и её можно отбросить. Остаётся определить константу A . Для этого заметим, что оператор $\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{s}}$ в случае $l=1, s=\frac{1}{2}$ имеет два собственных значения (см. [1], § 31): $\frac{1}{2}$ (4-кратно вырожденное) и -1 (2-кратно вырожденное). Четырёхкратно вырожденное состояние соответствует лёгким и тяжёлым дыркам в Γ -точке зоны Бриллюэна, а двукратно вырожденное — спин-отщеплённой зоне в Γ -точке. Энергетический зазор между этими состояниями равен $A \cdot (\frac{1}{2} - (-1)) = \frac{3}{2}A$; с другой стороны, он равен Δ . Отсюда $A = \frac{2}{3}\Delta$ и $\hat{H}_{so}^{(i)} = \frac{2\Delta}{3}\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{s}}$. Подставляя сюда выражения для $\hat{\mathbf{I}}$ и $\hat{\mathbf{s}}$, получим формулу (3.7 б).

Таким образом, представленная здесь sp^3 -модель содержит 15 независимых параметров: $E_s, E_p, ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi, n_{ss\sigma}, n_{sp\sigma}, n_{pp\sigma}, n_{pp\pi}, \alpha, \beta, \gamma, d_0, \Delta$. Из них только d_0 (равновесная длина связи) и Δ (величина спин-орбитального расщепления) являются экспериментально определяемыми величинами. Остальные представляют собой подгоночные параметры. Значения этих подгоночных параметров модели определяются исходя из известных значений параметров зонной структуры вещества: ширины запрещённой зоны, эффективных масс, констант деформационного потенциала. Для этого нужно получить формулы, выражающие параметры зонной структуры через параметры модели. Затем совокупность этих формул рассматривается как система уравнений, в которой параметры модели выступают в качестве неизвестных. Решение этой системы уравнений даёт значения параметров модели.

Перечислим те параметры зонной структуры, на которые мы будем опираться. Все они относятся к Γ -точке зоны Бриллюэна:

- E'_g — ширина запрещённой зоны в Γ -точке;
- m_{hh}^{100} , m_{hh}^{110} , m_{hh}^{111} — эффективные массы тяжёлой дырки в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle^*$;
- m_{lh}^{100} , m_{lh}^{110} , m_{lh}^{111} — эффективные массы лёгкой дырки;
- m_{so} , m_c — эффективные массы (изотропные) дырок в спин-отщеплённой зоне и электронов в Γ -долине зоны проводимости;
- a_v , b , d — константы деформационного потенциала в валентной зоне;
- a_c — константа деформационного потенциала в Γ -долине зоны проводимости.

Процедура нахождения параметров модели сильной связи заключается в следующем: сначала подбираются значения интегралов sps , pps и ppp , такие, чтобы эффективные массы тяжёлых и лёгких дырок приняли правильные значения. Затем из энергетических зазоров между зонами в Γ -точке зоны Бриллюэна вычисляются энергии орбиталей E_s и E_p и величина $ss\sigma$. И, наконец, из значений деформационных потенциалов a_c , a_v и d определяются параметры $n_{ss\sigma}$, n_{pps} и β ; при этом принимается, что $n_{sps} = n_{pps} = 2$ (что соответствует правилу Харрисона). Список полученных величин для кремния и германия представлен в таблице 3.1. Поправки α и γ , введённые в (3.4), нами не использовались (т. е. принято, что $\alpha = \gamma = 0$).

Энергии орбиталей E_s и E_p , приведённые в таблице 3.1, выбраны таким образом, чтобы потолок валентной зоны кремния соответствовал энергии, равной нулю. К энергиям орбиталей германия добавлена величина +0.55 эВ, отражающая разрыв зон на гетерогранице Ge-Si. Известно, что разрыв валентной зоны на границе между недеформированной подложкой Si(100) и псевдоморфно напряжённой плёнкой Ge составляет около 0.75 эВ [115,121]. Тензор деформации в такой плёнке имеет следующий вид [120]: $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -0.04$, $\epsilon_{zz} = -0.75 \cdot \epsilon_{xx} = 0.03$, $\epsilon_{xy} = \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = 0$. Мы подобрали величину добавки к энергиям орбиталей в Ge таким образом, чтобы при указанной деформации состояния края валентной зоны Ge имели энергию 0.75 эВ.

Приведённые в таблице величины $ss\sigma \dots ppp$ и $n_{ss\sigma} \dots n_{ppp}$ относятся к связям Si-Si и Ge-Ge. Для связи Si-Ge не существует какого-либо однозначного критерия выбора значений

* Если известны эффективные массы для этих трёх направлений, то известна эффективная масса для любого направления.

Таблица 3.1. Параметры модели для Si и Ge, использованные при расчёте энергетического спектра дырок в квантовых точках.

Параметр	Si	Ge
E_s (эВ)	-0.51	-3.32+0.55
E_p (эВ)	0.70	0.89+0.55
$ss\sigma$ (эВ)	-1.03	-1.03
$sp\sigma$ (эВ)	3.01	3.00
$pp\sigma$ (эВ)	1.755	2.42
$pp\pi$ (эВ)	-0.61	-0.84
Δ (эВ)	0.04	0.29
$n_{ss\sigma}$	2.00	2.00
$n_{sp\sigma}$	2.00	2.00
$n_{pp\sigma}$	2.00	1.78
$n_{pp\pi}$	1.37	2.00
β (эВ)	-5.63	-5.89
d (нм)	0.543	0.566

этих параметров. Ясно только, что значения параметров для связи Si-Ge должны быть промежуточными между их значениями для связей Si-Si и Ge-Ge. Мы приняли в качестве параметров связей Si-Ge средние арифметические между параметрами Si-Si и Ge-Ge: $ss\sigma(Si-Ge) = \frac{1}{2}[ss\sigma(Si-Si) + ss\sigma(Ge-Ge)]$ и т. п. Равновесная длина связи Si-Ge также взята как среднее арифметическое длин связей Si-Si и Ge-Ge, в соответствии с главой 2.

Полученный нами набор параметров значительно лучше воспроизводит эффективные массы, чем другие известные из литературы наборы параметров sp^3 -модели с взаимодействием между ближайшими соседями. Так, например, параметры, использованные в работе [96], дают завышенные в ~ 1.5 раза эффективные массы тяжёлых дырок и в ~ 2 раза массы лёгких дырок в Ge, в то время как полученные в настоящей работе параметры модели сильной связи воспроизводят эффективные массы дырок с точностью не хуже 10 %. Причина этого заключается в том, что в [96] и аналогичных работах в основном решалась задача построения структуры энергетических зон в масштабе всей зоны Бриллюэна, а не задача оптимизации параметров сильной связи для расчёта энергетического спектра носителей в наноструктурах. По-видимому, эти две задачи не могут быть решены совместно в рамках sp^3 -модели с взаимодействием между ближайшими соседями. Однако «крупномасштабная» структура энергетических зон не важна для анализа спектра дырок в квантовых точках — важен только закон дисперсии в окрестности Γ -точки зоны Бриллюэна.

Отметим, что имеются и более сложные модели сильной связи для полупроводников со структурой алмаза, содержащие либо дополнительные орбитали (например, $sp^3d^5s^*$ -модель [99] с 20 орбиталями на каждом атоме, с учётом спина), либо взаимодействия со вторыми [98] и третьими [102,103] соседями в кристаллической решётке. Такие модели позволяют получить одновременно и правильные значения эффективных масс, и правильное поведение закона дисперсии во всей зоне Бриллюэна. Но использование этих усложнённых моделей для нахождения спектра дырок в квантовых точках не целесообразно, так как существенно

снижает скорость счёта. Так, добавление новых орбиталей расширяет диапазон значений энергии электронов, что уменьшает сходимость вычислений, а добавление взаимодействий с удалёнными соседями приводит к увеличению числа ненулевых матричных элементов гамильтониана в 4 раза (взаимодействия со вторыми соседями) и в 10 раз (взаимодействия с третьими соседями), — во столько же раз увеличивается затрата машинного времени.

Чтобы полностью охарактеризовать используемую модель, необходимо ещё указать число атомов и размеры области кристалла, вовлечённой в вычислительный процесс, а также граничные условия на границе этой области. Волновая функция локализованной дырки спадает экспоненциально вглубь кремниевой матрицы. Поэтому представляется разумным расположить границы рассматриваемой области кристалла на достаточном удалении от Ge нанокластера, так чтобы волновая функция на границах была экспоненциально мала. В настоящей работе выбрана область кристалла в форме параллелепипеда, ограниченного плоскостями $\{100\}$, внутри которого располагался Ge нанокластер. Чтобы избежать появления поверхности кристалла в нашей модели, мы «замкнули» границы параллелепипеда друг на друга с помощью периодических граничных условий*.

Чем больше размеры параллелепипеда, тем, очевидно, меньше ошибка, возникающая из-за его конечных размеров. Расчёт показал, что ошибка при определении энергетических уровней дырки в Ge/Si квантовой точке составляет ≤ 1 мэВ при размерах параллелепипеда, на ~ 3 нм превышающих размеры Ge кластера. Таким образом, для типичной квантовой точки Ge в Si с размерами $15 \times 15 \times 1.5$ нм можно проводить вычисления в области кристалла размером около $18 \times 18 \times 4.5$ нм, или $32 \times 32 \times 8$ постоянных решётки. Число атомов, вовлечённых в модель, составляет при этом $32 \cdot 32 \cdot 8 \cdot 8 = 65536$, а число атомных орбиталей — порядка $5 \cdot 10^5$ (по 8 орбиталей на каждом атоме).

* Если этого не делать, то, помимо локализованных состояний, связанных с размерным квантованием, могут возникать паразитные «поверхностные состояния» — см. [66]. Другой способ избавиться от поверхностных состояний заключается в размещении атомов водорода на свободных границах структуры. Эти атомы водорода насыщают оборванные связи — см. [103].

Итак, процедура нахождения энергетического спектра дырок в Ge/Si квантовой точке состоит из следующих этапов:

1. Построение геометрической модели квантовой точки в виде фрагмента кристаллической решётки подходящих размеров (около $32 \times 32 \times 8$ постоянных решётки), содержащего включение Ge пирамидальной формы.

2. Вычисление распределения упругой деформации в выбранном фрагменте решётки (методом, описанным в главе 2); определение длин и направлений межатомных связей, а также локальных значений тензора деформации.

3. Построение гамильтониана модели сильной связи для выбранного фрагмента решётки. Гамильтониан включает в себя: энергии s - и p -орбиталей; взаимодействия орбиталей соседних атомов в решётке; спин-орбитальное взаимодействие; поправки вида (3.4), отражающие деформационное искажение кристаллического поля.

4. Нахождение собственных значений и собственных векторов гамильтониана сильной связи, т. е. решение уравнения Шрёдингера.

Для численного решения уравнения Шрёдингера нами выбран *метод свободной релаксации*, описанный, например, в § 7.4 книги [124]. Ранее этот метод применялся при изучении наноструктур в работах [125] (для расчёта электронных состояний в гофрированных квантовых ямах GaAs/AlAs) и [126] (для анализа энергетического спектра системы двух дырок в параболическом потенциале).

И в заключение параграфа опишем более простую модель для изучения электронной структуры квантовой точки, основанную на приближении эффективной массы. Как уже отмечалось (стр. 111-112), энергия размерного квантования дырок в рассматриваемых квантовых точках сравнима с величиной спин-орбитального расщепления валентной зоны. Это значит, что модель должна включать, помимо состояний лёгких и тяжёлых дырок, также и состояния ветви валентной зоны, отщеплённой спин-орбитальным взаимодействием. Этому требованию удовлетворяет 6-зонная $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модель, поэтому мы её и примем. Гамильтониан этой модели имеет вид матрицы 6×6 и действует на 6-компонентную огибающую волновую функцию. Гамильтониан состоит из четырёх слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_k + \hat{H}_{so} + \hat{H}_\varepsilon + U,$$

где \hat{H}_k содержит члены, зависящие от волнового вектора \mathbf{k} , \hat{H}_{so} описывает спин-орбитальное взаимодействие, \hat{H}_ε отражает деформационные эффекты, U — добавка к потенциальной энергии, обеспечивающая разрыв зон на гетерогранице германий-кремний. В базисе $X\alpha, X\beta, Y\alpha, Y\beta, Z\alpha, Z\beta$ эти составляющие гамильтониана имеют следующий вид (см. [122]):

$$\hat{H}_k = \begin{pmatrix} (L\hat{k}_x^2 + M(\hat{k}_y^2 + \hat{k}_z^2)) \cdot I_2 & N\hat{k}_x\hat{k}_y \cdot I_2 & N\hat{k}_x\hat{k}_z \cdot I_2 \\ N\hat{k}_x\hat{k}_y \cdot I_2 & (L\hat{k}_y^2 + M(\hat{k}_x^2 + \hat{k}_z^2)) \cdot I_2 & N\hat{k}_y\hat{k}_z \cdot I_2 \\ N\hat{k}_x\hat{k}_z \cdot I_2 & N\hat{k}_y\hat{k}_z \cdot I_2 & (L\hat{k}_z^2 + M(\hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2)) \cdot I_2 \end{pmatrix},$$

$$\hat{H}_\varepsilon = \begin{pmatrix} (l\varepsilon_{xx} + m(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})) \cdot I_2 & n\varepsilon_{xy} \cdot I_2 & n\varepsilon_{xz} \cdot I_2 \\ n\varepsilon_{xy} \cdot I_2 & (l\varepsilon_{yy} + m(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz})) \cdot I_2 & n\varepsilon_{yz} \cdot I_2 \\ n\varepsilon_{xz} \cdot I_2 & n\varepsilon_{yz} \cdot I_2 & (l\varepsilon_{zz} + m(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx})) \cdot I_2 \end{pmatrix},$$

$$\hat{H}_{so} = \frac{\Delta}{3} (\hat{\sigma}_x \hat{J}_x + \hat{\sigma}_y \hat{J}_y + \hat{\sigma}_z \hat{J}_z - 1) = \frac{\Delta}{3} \cdot \begin{pmatrix} -I_2 & -i\hat{\sigma}_z & i\hat{\sigma}_y \\ i\hat{\sigma}_z & -I_2 & -i\hat{\sigma}_x \\ -i\hat{\sigma}_y & i\hat{\sigma}_x & -I_2 \end{pmatrix},$$

$$U = 0 \quad \text{в Si,}$$

$$U = const \neq 0 \quad \text{в Ge.}$$

Здесь I_2 — единичная матрица 2×2 ; $\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla$ — оператор волнового вектора; $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — тензор деформации; величины L, M, N выражаются через параметры A, B, D закона дисперсии дырок и через параметры Латтинжера $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$:

$$L = A + 2B = -(\gamma_1 + 4\gamma_2) \cdot \hbar^2 / 2m_0,$$

$$M = A - B = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \cdot \hbar^2 / 2m_0,$$

$$N = -\sqrt{3}|D| = -6\gamma_3 \cdot \hbar^2 / 2m_0,$$

m_0 — масса свободного электрона; величины l, m, n связаны с деформационными потенциалами валентной зоны a, b, d :

Таблица 3.2. Параметры модели эффективной массы для Si и Ge. L, M, N даны в единицах $\hbar^2/2m_0$, Δ – в эВ.

Параметр	Si	Ge
L	-6.22	-29.6
M	-3.22	-5.0
N	-8.28	-33.8
Δ	0.044	0.29

через данную поверхность [127]. Чтобы непрерывность потока сохранялась, нужно обеспечить эрмитовость гамильтониана. Это значит, что гамильтониан \hat{H} должен быть таким, чтобы для любых двух волновых функций ψ и φ выполнялось равенство

$$\langle \psi | \hat{H} | \varphi \rangle = (\langle \varphi | \hat{H} | \psi \rangle)^*.$$

Если гамильтониан задан, то тем самым неявно заданы и условия «сшивки» волновых функций*.

Приведённый выше гамильтониан модели эффективной массы является эрмитовым лишь в том случае, когда L , M и N не зависят от координат; на границе Si-Ge, где L , M и N терпят скачок, эрмитовость нарушается из-за того, что здесь перестают коммутировать L и \hat{k}_x^2 , M и $(\hat{k}_y^2 + \hat{k}_z^2)$, N и $\hat{k}_x \hat{k}_y$ и т. д. Существует, вообще говоря, бесконечно много способов видоизменить этот гамильтониан так, чтобы он стал эрмитовым, — здесь имеется произвол, аналогичный произволу в выборе интегралов перекрытия для связей Si-Ge в модели сильной связи. Мы воспользуемся наиболее простым вариантом модификации гамильтониана. Он заключается в замене выражения $L \cdot \hat{k}_x^2$, входящего в \hat{H}_k , на $\frac{1}{2}(L \cdot \hat{k}_x^2 + \hat{k}_x^2 \cdot L)$, выражения $M(\hat{k}_y^2 + \hat{k}_z^2)$ — на $\frac{1}{2}(M(\hat{k}_y^2 + \hat{k}_z^2) + (\hat{k}_y^2 + \hat{k}_z^2)M)$, выражения $N \cdot \hat{k}_x \hat{k}_y$ — на $\frac{1}{2}(N \cdot \hat{k}_x \hat{k}_y + \hat{k}_x \hat{k}_y \cdot N)$, и т. д.[†].

Теперь, чтобы применять численные методы к гамильтониану модели эффективной массы, необходимо воспользоваться методом конечных разностей. Для этого нужно: 1) ввести сетку; 2) вместо непрерывных волновых функций рассматривать набор значений этих функций в узлах сетки; 3) вместо дифференциальных операторов \hat{k}_x^2 , $\hat{k}_x \hat{k}_y$ и т. п.

* В явном виде условия сшивки нам не понадобятся, так как мы перейдём от непрерывной волновой функции к разностной схеме.

[†] Оператор вида $\frac{1}{2}(L \cdot \hat{k}_x^2 + \hat{k}_x^2 \cdot L)$ действует на волновую функцию следующим образом: сначала действуем оператором \hat{k}_x^2 на волновую функцию (т. е. берём вторую производную по x), и результат действия умножаем на L ; потом умножаем волновую функцию на L и действуем оператором \hat{k}_x^2 на произведение; и, наконец, берём полусумму двух полученных результатов.

использовать подходящие разностные схемы. Наиболее удобной является кубическая сетка, построенная на трёх векторах равной длины, направленных вдоль осей x , y , z (т. е. вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$). Шаг сетки должен быть мал по сравнению с характерными размерами гетероструктуры, которые составляют ~ 15 нм по x и y и $\sim 1.5 \div 2$ нм по z . В то же время не имеет смысла делать шаг сетки меньше постоянной решётки, так как огибающая волновая функция теряет смысл на масштабах, меньших чем элементарная ячейка кристалла. Поэтому мы выбрали сетку с шагом, равным постоянной решётки кремния — 0.543 нм. Размеры сетки и граничные условия на её краях можно взять такими же, как в описанной выше модели сильной связи.

Будем нумеровать каждый узел сетки тремя индексами i, j, k , причём первый индекс соответствует координате x , второй индекс — координате y , и третий — координате z . Тогда вместо 6-компонентной огибающей волновой функции $\psi^{(\alpha)}(x, y, z)$ мы получим набор $\{\psi_{i,j,k}^{(\alpha)}\}$ её значений в узлах сетки (здесь индекс α нумерует компоненты волновой функции). Для сетки размером $32 \times 32 \times 8$ узлов будем иметь $32 \cdot 32 \cdot 8 \cdot 6 \approx 5 \cdot 10^4$ значений волновой функции — на порядок меньше, чем число орбиталей в модели сильной связи.

Разностные схемы для операторов \hat{k}_x^2 и $\hat{k}_x \hat{k}_y$ определим таким способом:

$$\left(\hat{k}_x^2 \psi\right)_{i,j,k}^{(\alpha)} = \frac{1}{a^2} \left(2\psi_{i,j,k}^{(\alpha)} - \psi_{i-1,j,k}^{(\alpha)} - \psi_{i+1,j,k}^{(\alpha)}\right),$$

$$\left(\hat{k}_x \hat{k}_y \psi\right)_{i,j,k}^{(\alpha)} = \frac{1}{4a^2} \left(\psi_{i-1,j+1,k}^{(\alpha)} + \psi_{i+1,j-1,k}^{(\alpha)} - \psi_{i-1,j-1,k}^{(\alpha)} - \psi_{i+1,j+1,k}^{(\alpha)}\right),$$

где a — шаг сетки. Разностные схемы для \hat{k}_y^2 , \hat{k}_z^2 , $\hat{k}_x \hat{k}_z$, $\hat{k}_y \hat{k}_z$ строятся аналогичным образом.

Величины $L, M, N, \Delta, U_x, U_y, U_z$ изменяются от узла к узлу, в зависимости от того, относится ли узел к области кристалла, занимаемой кремнием или германием. Чтобы обеспечить «гладкость» границы раздела Si-Ge, мы принимаем промежуточные между

«кремниевыми» и «германиевыми» значения этих параметров для узлов сетки, расположенных вблизи гетерограницы. Для этого сначала каждому узлу присваиваются числа X_{Si} и X_{Ge} — относительные доли содержания кремния и германия в окрестности данного узла (размер окрестности равен шагу сетки), $X_{Si} + X_{Ge} = 1$. Затем в качестве параметра L для каждого узла принимается величина $L_{Si} \cdot X_{Si} + L_{Ge} \cdot X_{Ge}$, и аналогично для M , N и т. д.

3.3. Энергетический спектр дырок в Ge/Si квантовых точках

Прежде чем излагать результаты компьютерных расчётов энергетического спектра, приведём некоторые простые оценки величин, характеризующих этот спектр.

Количество энергетических уровней. Для оценки числа локализованных состояний N рассмотрим Ge пирамиду как изолированную от всего окружающего вещества и воспользуемся квазиклассическим соотношением $N = 2\Omega / (2\pi\hbar)^3$ (см. [1], § 48), где Ω — фазовый объём, а множитель 2 в числителе учитывает спиновую степень свободы. Фазовый объём является произведением «обычного» объёма V той области, которая доступна локализованной частице, на доступный объём в импульсном пространстве V_p . V можно отождествить с объёмом Ge пирамиды, а V_p оценить как объём сферы с радиусом $p_{\max} = \sqrt{2m^*E_{k,\max}}$, где m^* — эффективная масса плотности состояний, $E_{k,\max}$ — максимальная кинетическая энергия локализованной частицы. Принимая $m^* = 0.5 m_0$ (эффективная масса дырок в Ge), $E_{k,\max} = 0.75$ эВ (глубина «потенциальной ямы» для дырок), получим для квадратной пирамиды с высотой 1.5 нм и размером стороны основания 15 нм $N \approx 120$ состояний. Так как каждый энергетический уровень содержит 2 независимых состояния (различающихся направлением спина), то это значение соответствует ≈ 60 уровням дискретного спектра дырок в квантовой точке. Эта оценка справедлива, впрочем, только по порядку величины, так как движение вдоль оси пирамиды не является квазиклассическим.

Максимальное количество дырок, удерживаемых квантовой точкой. Квантовая точка способна «вместить» только конечное число дырок, не превышающее число локализованных состояний. Кулоновское отталкивание также ограничивает число дырок, находящихся в точке. Здесь мы для оценки пренебрежём размерным квантованием (т. е. положим

кинетическую энергию равной нулю) и рассмотрим только ограничение, связанное с электростатикой. В этом приближении квантовую точку можно рассматривать как проводящее включение пирамидальной формы, помещённое в среду (кремний) с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 12$. Емкость C такого включения можно оценить как емкость тонкого проводящего диска, $C = 4\epsilon_0\epsilon d$ в системе единиц СИ (или $C = \epsilon d/\pi$ в системе СГС — см., например, задачу 10 к § 3 в [128]), где d — диаметр диска. Диаметр выберем таким, чтобы диск имел площадь, равную площади основания Ge пирамиды: $\pi d^2/4 = a^2$, где a — длина стороны основания. Помещая N дырок в квантовую точку, получим электростатический потенциал $\varphi = eN/C$, где e — заряд электрона. Максимальное N достигается, когда электростатическая энергия дырки $e\varphi$ сравняется с глубиной потенциальной ямы $U = 0.75$ эВ, откуда $N_{\max} = CU/e^2 = 4\epsilon_0\epsilon dU/e^2$. Для $a = 15$ нм получаем $d \approx 17$ нм и $N_{\max} \approx 35$. Конечно, это число можно рассматривать только как оценку сверху, т. к., во-первых, не учитывалась кинетическая энергия и, во-вторых, дырка может покинуть квантовую точку, переходя в состояния смачивающего слоя, для чего требуется меньшая энергия, чем для выхода дырки в кремний. Более сильную оценку сверху можно получить, подставляя вместо U разницу между энергией дырки в основном состоянии квантовой точки (≈ 0.42 эВ относительно потолка валентной зоны кремния) и границей делокализованных состояний дырки в смачивающем слое (≈ 0.2 эВ)*. Тогда $U \approx 0.22$ эВ, что даёт $N_{\max} \approx 10$.

Границы дискретного спектра. Характерные размеры изучаемой структуры в направлении оси z [†] малы по сравнению с размерами вдоль плоскости xu . Поэтому положения энергетических уровней будут в основном определяться размером по z , т. е. толщиной Ge слоя. В частности, энергия основного состояния дырки в квантовой точке определяется максимальной толщиной d_{\max} , которая достигается в области вершины

* Эти значения энергии приведены по результатам расчёта в модели сильной связи.

† Здесь, как и в главе 2, координатные оси x, y, z выбраны в направлениях $\langle 100 \rangle$, причём ось z совпадает с направлением роста структуры и с осью симметрии Ge пирамиды.

пирамиды и равна сумме высоты пирамиды и толщины смачивающего слоя. Для получения оценки энергии основного состояния дырки нужно рассмотреть одномерную потенциальную яму шириной d_{\max} и глубиной $U = 0.75$ эВ; энергия основного состояния в такой яме и будет оценочным значением энергии основного состояния в квантовой точке. Вычисление спектра одномерной прямоугольной ямы сводится к решению следующего уравнения (см. [1], задача 2 к § 22)*:

$$\arcsin(\gamma\xi) = \frac{n\pi}{2} - \xi, \quad (3.8)$$

где $\gamma = \frac{\hbar}{d} \sqrt{\frac{2}{mU}}$, d — ширина ямы, m — масса частицы, $n = 1, 2, 3, \dots$ — порядковый номер

энергетического уровня. Энергия n -го уровня, отсчитываемая от потенциала вне ямы (т. е. в нашем случае — от потолка валентной зоны кремния), равна

$$E = U - 2\xi^2 \hbar^2 / md^2, \quad (3.9)$$

где ξ определяется из (3.8). Рассмотрим типичную пирамидальную квантовую точку с размерами по x, y 15 нм и высотой 1.5 нм, расположенную поверх смачивающего слоя толщиной 0.7 нм (5 монослоёв). Подставляя в качестве ширины ямы $d_{\max} = 0.7 \text{ нм} + 1.5 \text{ нм} = 2.2 \text{ нм}$, $U = 0.75$ эВ и $m = 0.2 m_0$ (эффективная масса тяжёлой дырки в Ge в направлении [001]), получим $E = 0.57$ эВ для $n = 1^\dagger$. Это значение 0.57 эВ следует рассматривать как несколько завышенную оценку энергии основного состояния дырки (т. к. не учитывалось квантование в плоскости xy). Оно даёт верхнюю границу энергий дискретного спектра в Ge квантовой точке.

Нижняя граница дискретного спектра — это энергия, с которой начинается подзона делокализованных состояний смачивающего слоя. Её также можно определить с помощью

* Мы не можем здесь воспользоваться простейшей формулой для спектра в потенциальной яме с бесконечными стенками, так как энергия размерного квантования в нашем случае не мала по сравнению с глубиной потенциальной ямы.

† Для $n=2$ получим $E=0.13$ эВ — это значение энергии находится в области состояний смачивающего слоя. Для $n=3, 4, \dots$ уравнение (3.8) не имеет решений, т. е. соответствующие уровни отсутствуют. Можно ожидать, следовательно, что все состояния локализованной дырки в квантовой точке соответствуют значению $n=1$, т. е. первому уровню квантования по z .

(3.8) – (3.9), подставляя вместо d толщину смачивающего слоя. Получаем для $d = 0.7$ нм $E = 0.23$ эВ. Таким образом, энергетический спектр локализованных состояний в Ge квантовой точке заключён в интервале энергий от ≈ 0.2 эВ до ≈ 0.55 эВ относительно потолка валентной зоны кремния.

Энергия размерного квантования в плоскости x, y . В «квазидвумерных» структурах, таких как Ge нанокластер с высотой много меньшей чем латеральный размер, возможно приближенное разделение переменных. А именно, волновую функцию $\psi(x, y, z)$, удовлетворяющую уравнению Шрёдингера

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m_x} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_y} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_z} \right) \psi + U(x, y, z) \cdot \psi = E \cdot \psi,$$

можно приближенно представить в виде произведения

$$\psi(x, y, z) \approx \psi_{xy}(x, y) \cdot \psi_z(z; x, y),$$

где ψ_z удовлетворяет одномерному уравнению

$$\frac{\hat{p}_z^2}{2m_z} \psi_z + U(x, y, z) \cdot \psi_z = E_z(x, y) \cdot \psi_z,$$

а для ψ_{xy} получаем двумерное уравнение, в котором $E_z(x, y)$ — энергия квантования по z — играет роль эффективного потенциала:

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m_x} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_y} \right) \psi_{xy} + E_z(x, y) \cdot \psi_{xy} = E \cdot \psi_{xy}.$$

Для квантовой точки Ge в Si в качестве $E_z(x, y)$ фигурирует энергия основного состояния в одномерной потенциальной яме, ширина которой зависит от координат x и y . Как было показано выше, эта величина в типичной Ge квантовой точке варьируется от ≈ 0.55 эВ (вблизи вершины пирамиды) до ≈ 0.2 эВ (вблизи границы нанокластера Ge), где энергия отсчитывается от края валентной зоны кремния. Для простоты аппроксимируем зависимость $E_z(x, y)$ параболическим потенциалом: $E_z(x, y) = E_0 + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)$, где «коэффициент

жёсткости» k будет определяться из условий $E_z(0,0) = 0.55$ эВ, $E_z(0, \pm a/2) = E_z(\pm a/2, 0) = 0.2$ эВ, $a = 15$ нм — размер нанокластера по координатам x, y . В параболическом потенциале энергетические уровни частицы расположены эквидистантно, с интервалами $\Delta E = \hbar \sqrt{|k/m_{xy}|}$ между соседними уровнями, где m_{xy} — эффективная масса для движения в плоскости xy . Принимая $m_{xy} = 0.32 m_0$ (усреднённая по всем направлениям эффективная масса тяжёлой дырки в Ge [129])^{*}, получим $\Delta E = 0.055$ эВ. В частности, отсюда следует, что энергетический зазор между основным и первым возбуждённым уровнями дырки в Ge квантовой точке составляет порядка 50 мэВ.

Теперь можно дать более точную оценку числа энергетических уровней в квантовой точке, не содержащую предположения о квазиклассичности движения по z . Если бы «эффективный потенциал» и закон дисперсии дырок были строго параболическими, то в диапазоне энергий 0.2–0.55 эВ разместилось бы $n \approx (0.55 - 0.2) / \Delta E \approx 6$ уровней с интервалами $\Delta E = 0.055$ эВ. Однако эти уровни имели бы различную кратность вырождения: первый уровень был бы двукратно вырожденным (с учётом спина), второй — 4-кратно вырожденным, затем 6-кратно вырожденный и т. д. В реальной структуре большая часть вырождения снимается — остаётся только двукратное вырождение по спину. В результате каждый i -й «невозмущённый» уровень расщепляется на i двукратно вырожденных. Таким образом, $n = 6$ «невозмущённых» энергетических уровней соответствует $N = 1 + 2 + \dots + n = n(n+1)/2 \approx 20$ реальным энергетическим уровням дырки в Ge квантовой точке.

Волновая функция основного состояния дырки. Основное состояние частицы с массой m в двумерном параболическом потенциале $U(x, y) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2) + const$ описывается гауссовой волновой функцией:

^{*} Возможно, в качестве m_{xy} следует взять поперечную массу в верхней из двух отщепившихся из-за деформации зон, которая равна $m_0/(A+B/2)$ ([122], с. 396), что в Ge составляет $0.057 \cdot m_0$.

$$\psi(x, y) \sim \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right),$$

где $\sigma = \sqrt{\hbar/m\omega}$; $\omega = \sqrt{k/m}$ — частота колебаний в классической механике ([1], § 23). Для введённых выше значений k и m , описывающих движение дырки по координатам x и y в Ge квантовой точке, величина σ составляет 2.1 нм. Распределение вероятностей координат, $\rho(x, y) = |\psi(x, y)|^2$, тоже является гауссовой функцией, причём среднеквадратические флуктуации координат x и y равны $\sigma/\sqrt{2}$. Отсюда легко получить, в частности, вероятность $P(r)$ нахождения дырки в области радиусом r вокруг центра пирамиды:

$$\begin{aligned} P(r) &= \iint_{x^2+y^2 \leq r^2} \rho(x, y) dx dy = \frac{1}{\pi\sigma^2} \iint_{x^2+y^2 \leq r^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right) dx dy = \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^r r dr \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right) = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^r \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right) d(r^2) = \\ &= \int_0^{r^2/\sigma^2} e^{-t} dt = 1 - \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right). \end{aligned}$$

Так, например, вероятность нахождения дырки в области радиусом $0.83 \sigma \approx 1.7$ нм равна 50 %, а в области радиусом $1.52 \sigma \approx 3.2$ нм — 90 %. Отсюда видно, что размеры области («электронного облака»), в которой локализована дырка, по x и y составляют 5–6 нм в диаметре, что примерно в 3 раза больше размера в направлении z (толщины Ge слоя). Это оправдывает применимость «квазидвумерного» подхода к рассмотрению состояний дырки в Ge квантовой точке. Отметим также, что дырка не «размазана» по всему объёму Ge нанокластера, а занимает сравнительно небольшую область вблизи его середины.

Оценим теперь энергию кулоновского взаимодействия V_{hh} двух дырок, находящихся в основном состоянии (с противоположными спинами). Для этого представим её в виде

$$V_{hh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \langle r^{-1} \rangle,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость*; $\langle r^{-1} \rangle$ — усреднённое обратное расстояние

$r^{-1} = \left((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 \right)^{-1/2}$ между дырками; x_1, x_2, y_1, y_2 — координаты 1-й и 2-й дырки.

Здесь мы для простоты пренебрегли разностью координат z двух дырок, поэтому полученная оценка V_{hh} будет несколько завышенной. В первом порядке теории возмущений радиус-вектора дырок будут *независимыми* случайными величинами. Координаты x_1, x_2, y_1, y_2 имеют гауссово распределение с дисперсией $\sigma/\sqrt{2}$; поэтому, согласно известному свойству гауссова распределения, разности координат $X = x_1 - x_2$ и $Y = y_1 - y_2$ будут также распределены по Гауссу, но с дисперсией σ . Зная распределения X и Y , можно непосредственно вычислить $\langle r^{-1} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle r^{-1} \rangle &= \int \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{X^2 + Y^2}{2\sigma^2}\right) dX dY \cdot r^{-1}(X, Y) = \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty r dr \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \cdot r^{-1} = \\ &= \frac{1}{\sigma^2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr = \frac{\sqrt{2}}{\sigma} \int_0^\infty e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{2}}{\sigma} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{\sqrt{\pi/2}}{\sigma}. \end{aligned}$$

Принимая $\sigma = 2.1$ нм (см. выше), $\varepsilon = 16$ (диэлектрическая проницаемость Ge), получим $V_{hh} = 0.054$ эВ. Отсюда видно, что энергия размерного квантования и энергия кулоновского взаимодействия дырок в Ge квантовой точке — одного порядка величины. Поэтому анализ энергетического спектра квантовой точки, содержащей несколько дырок, требует совместного рассмотрения эффектов размерного квантования и кулоновского взаимодействия.

* Строго говоря, эта формула применима только в среде с постоянной диэлектрической проницаемостью, между тем как в реальной гетеросистеме Ge/Si есть небольшая разница между проницаемостью кремния ($\varepsilon=12$) и германия ($\varepsilon=16$). Мы, однако, пренебрежем этой неоднородностью среды и будем использовать для оценки значение ε в Ge.

Приведённые выше оценки дают качественную картину энергетического спектра дырок в квантовой точке. Чтобы получить *количественную* информацию, нами проведено вычисление дырочного спектра с помощью sp^3 -модели сильной связи, описанной в § 3.2 [130,131]. Модельная структура представляла собой кристалл кремния, в котором некоторые из атомов заменены атомами германия. Область, занимаемая германием, состояла из 5 атомных плоскостей (001), составляющих «смачивающий слой» толщиной ≈ 0.7 нм, и примыкающей к этому слою квадратной пирамиды, ограниченной плоскостью (001) и четырьмя плоскостями типа {105}. Латеральный размер a (длина стороны основания) пирамидального кластера варьировался в диапазоне 6÷15 нм; отношение высоты пирамиды к латеральному размеру равно 1:10. Вычисления проводились в области кристалла размером $39 \times 39 \times 11$ постоянных решётки. Количество итераций в вычислительной процедуре выбиралось таким, чтобы погрешность вычисления собственных значений гамильтониана не превышала 0.1 мэВ.

На рис. 3.3 показан энергетический спектр дырки в структуре, содержащей нанокластер Ge с латеральным размером $a = 15$ нм. В качестве начала отсчёта энергии принята граница валентной зоны в объёме кремниевой матрицы. Каждая горизонтальная линия на рис. 3.3 б соответствует двукратно вырожденному (из-за спина) энергетическому уровню. Штриховкой показана область энергий, занимаемая непрерывным спектром состояний дырок в «смачивающем слое» Ge. Граница непрерывного спектра $E_{wl} = 0.19$ эВ определена из рассмотрения структуры, содержащей плёнку Ge толщиной 5 монослоёв, но не содержащей пирамидального нанокластера.

Основное состояние дырки расположено на 414 мэВ выше потолка валентной зоны кремния. Энергетический зазор между основным и первым возбуждённым состояниями составляет 41 мэВ (между основным состоянием и серединой группы первых трёх возбуждённых состояний — 48 мэВ). Из рисунка видно, что интервалы между уровнями размерного квантования в целом уменьшаются по мере возбуждения. «Плотность состояний» дискретного спектра (величина, обратная усреднённому расстоянию между

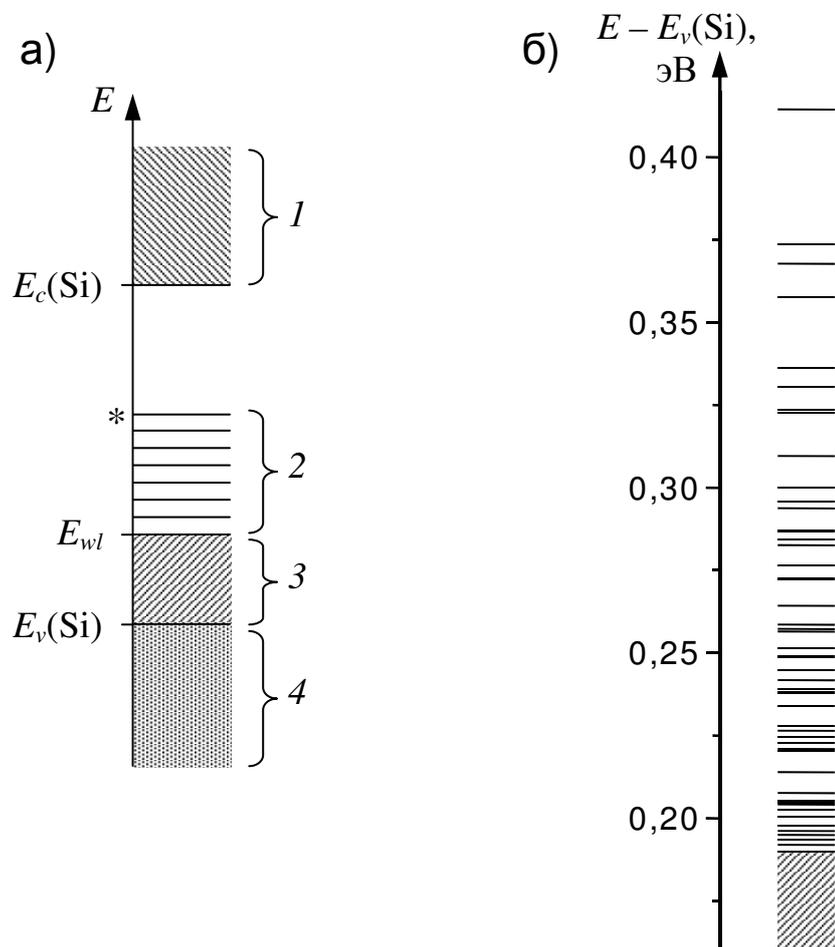


Рис. 3.3. Энергетический спектр носителей заряда в структуре, содержащей пирамидальный нанокластер Ge (квантовую точку) и сплошную плёнку Ge («смачивающий слой») в матрице Si:

а) схематическое изображение структуры спектра. 1 – зона проводимости кремния, 2 – состояния дырок в квантовой точке (дискретный спектр; основное состояние отмечено звёздочкой), 3 – состояния дырок в «смачивающем слое» Ge (непрерывный спектр), 4 – валентная зона кремния.

б) рассчитанные энергетические уровни дырки для латерального размера нанокластера (квантовой точки) $a=15$ нм.

уровнями) возрастает приблизительно линейно с уменьшением энергии*. Характеристики спектра, приведённого на рис. 3.3 б, в целом согласуются с качественными оценками, рассмотренными выше (стр. 127–130). Подчеркнём, что здесь рассматривается *одночастичный* спектр, не содержащий кулоновского взаимодействия дырок.

Зависимость энергетического спектра от размера Ge нанокластера показана на рис. 3.4. По этой зависимости можно судить о разбросе уровней в реальной структуре, содержащей квантовые точки разных размеров. Разброс δa размеров нанокластеров, по данным сканирующей туннельной микроскопии [22], составляет около 20 %, или ≈ 3 нм. Наклон линий на рис. 3.4 равен $dE/da \approx 15$ мэВ/нм при $a \approx 15$ нм, откуда получаем величину разброса энергетических уровней $\delta E = \delta a \cdot dE/da \approx 45$ мэВ. Таким образом, следует ожидать, что спектр дырок в структуре Ge/Si, содержащей массив квантовых точек, будет состоять из довольно широких, перекрывающихся линий.

В большинстве экспериментальных методик, однако, измеряется не одночастичный спектр носителей заряда, а либо многочастичные уровни, складывающиеся из энергии размерного квантования и энергии кулоновского взаимодействия дырок (спектроскопия адмиттанса [40,41], токи, ограниченные пространственным зарядом [44], эффект поля [49,50]), либо энергетические интервалы между уровнями (межуровневые оптические переходы [44,57]). В обоих этих случаях разброс уровней оказывается менее существенным фактором, чем в случае прямого измерения одночастичного спектра (например, методом резонансной туннельной спектроскопии [45]). Действительно, расстояния (по энергетической шкале) между уровнями, наблюдаемые в экспериментах типа эффекта поля, включают в себя электростатическую энергию отталкивания дырок и поэтому оказываются значительно большими, чем расстояния между соответствующими одночастичными уровнями. В то же время ширина линий остаётся той же самой. В экспериментах по

* Такая линейная зависимость плотности состояний от энергии возникает при квазиклассическом рассмотрении спектра частицы в двумерной параболической потенциальной яме.

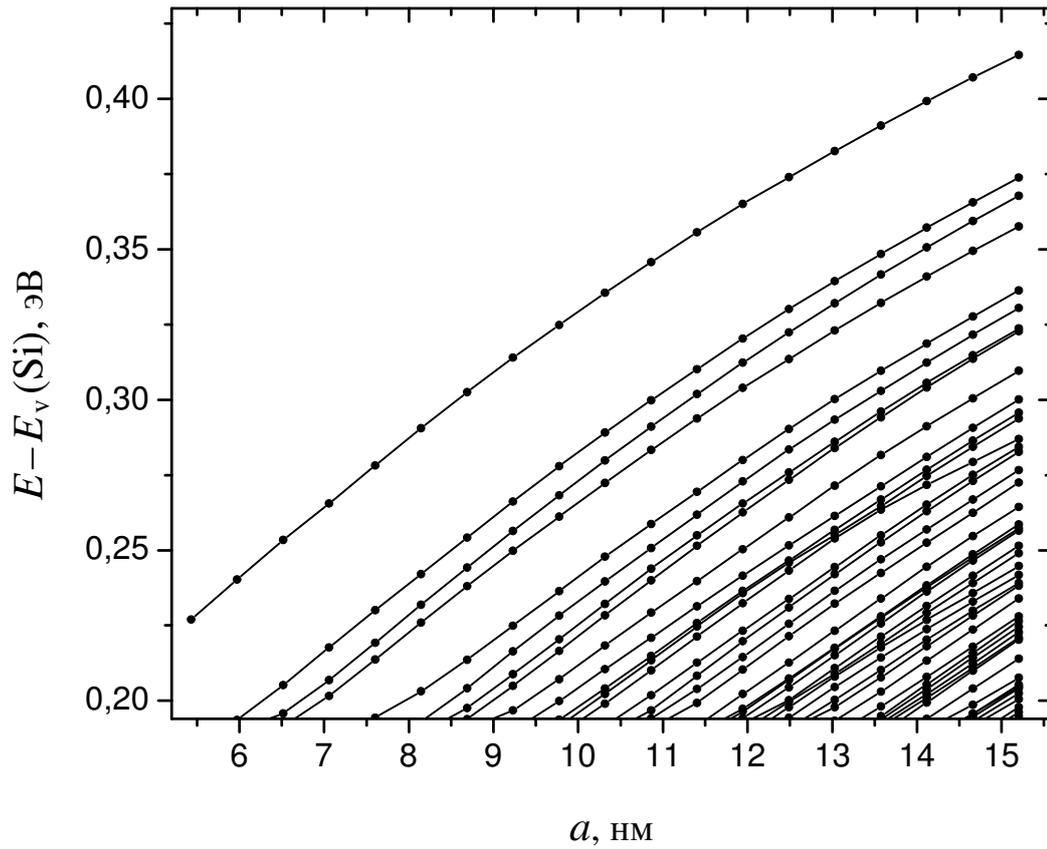


Рис. 3.4. Зависимость энергетических уровней дырки в Ge нанокластере (квантовой точке) от его латерального размера a . Высота нанокластера изменялась пропорционально латеральному размеру.

наблюдению межуровневых оптических переходов, наоборот, расстояния между уровнями соответствуют одночастичному спектру, а ширина линий (например, в спектре поглощения света) оказывается значительно меньшей, чем разброс энергетических уровней в структуре, так как величины зазоров между уровнями гораздо менее чувствительны к размерам нанокластеров, чем положения энергетических уровней (см. рис. 3.4). Например, энергии переходов из основного состояния в первые три возбуждённые состояния изменяются на $4\div 6$ мэВ* при уменьшении латерального размера Ge нанокластера от 15 нм до 12 нм, в то время как энергии самих этих состояний изменяются на $45\div 50$ мэВ. Поэтому можно ожидать, что линии в оптических спектрах, соответствующие межуровневым переходам, будут иметь ширину не более 10 мэВ.

Для подтверждения достоверности полученных результатов важно понять, насколько они чувствительны к особенностям модели. С этой целью было проведено сопоставление результатов расчета энергетического спектра Ge квантовой точки, выполненных с помощью четырех моделей:

- a) модель сильной связи с учетом неоднородного распределения упругой деформации в Ge нанокластере и в его окружении;
- b) модель сильной связи, но без учета неоднородности деформации — в этой модели предполагалось, что деформация внутри нанокластера постоянна и по величине равна деформации двумерного слоя Ge в Si; кремниевая матрица предполагалась ненапряженной;
- c) модель эффективной массы, также в приближении однородной деформации;
- d) модель эффективной массы, без учета деформационных эффектов.

В случаях (c) и (d) использовалась 6-зонная модель, включающая в рассмотрение подзоны легких и тяжелых дырок, а также отщепленную ветвь зоны проводимости; уравнение Шредингера решалось численно с помощью метода конечных разностей на сетке

* Для переходов в следующие шесть возбуждённых состояний аналогичные изменения составляют $7\div 11$ мэВ.

с шагом 0.543 нм (шаг сетки равен постоянной решетки Si). В модели (d) величина разрыва валентных зон Si и Ge выбрана равной 0.75 эВ – такой же, как и в моделях (b) и (c). Результаты расчета показаны на рис. 3.5. Приведены только 10 первых энергетических уровней.

Из рисунка 3.5 видно, что все четыре модели дают качественно схожие результаты: основное состояние (на рисунке — верхнее) отделено от возбужденных состояний сравнительно большим энергетическим зазором 40÷60 мэВ; в спектре четко выделяется группа из трех первых возбужденных состояний. Различие между результатами, полученными в разных моделях, сводятся в основном к сдвигу всего спектра как целого по энергетической шкале и к изменению энергетического зазора между основным и первым возбужденным состояниями.

Сопоставление моделей показывает, что при расчете энергетического спектра дырок в Ge квантовой точке вместо более трудоемкого метода сильной связи можно использовать метод эффективной массы. Также оказалось (из сопоставления случаев а и b), что неоднородность деформации практически не влияет на спектр дырок*. Это связано с тем, что рассматриваемые квантовые точки довольно «плоские» — их высота составляет 1/10 от латерального размера, – поэтому отклонения деформации от среднего значения невелики.

Для моделей (c) и (d) на рис. 3.5 указаны значения вкладов состояний тяжелых дырок[†] в состояния дискретного спектра. Эти величины демонстрируют влияние деформации на состав волновых функций. В модели (c) основное состояние и первые два возбужденных состояния образованы главным образом тяжелыми дырками, а все последующие собственные состояния представляют собой смесь легких и тяжелых дырок со сравнимыми вкладами. Преобладание вклада тяжелых дырок связано, во-первых, с большей эффективной массой тяжелых дырок и, во-вторых, с отщеплением подзоны легких дырок вниз по энергии

* Для состояний *электронов* в рассматриваемых квантовых точках, наоборот, неоднородность деформации является ключевым фактором, формирующим энергетический спектр – см. главу 4.

[†] т. е. состояний с проекцией собственного углового момента $\pm 3/2$ на ось z . Подробнее эти величины будут обсуждаться в § 3.4.

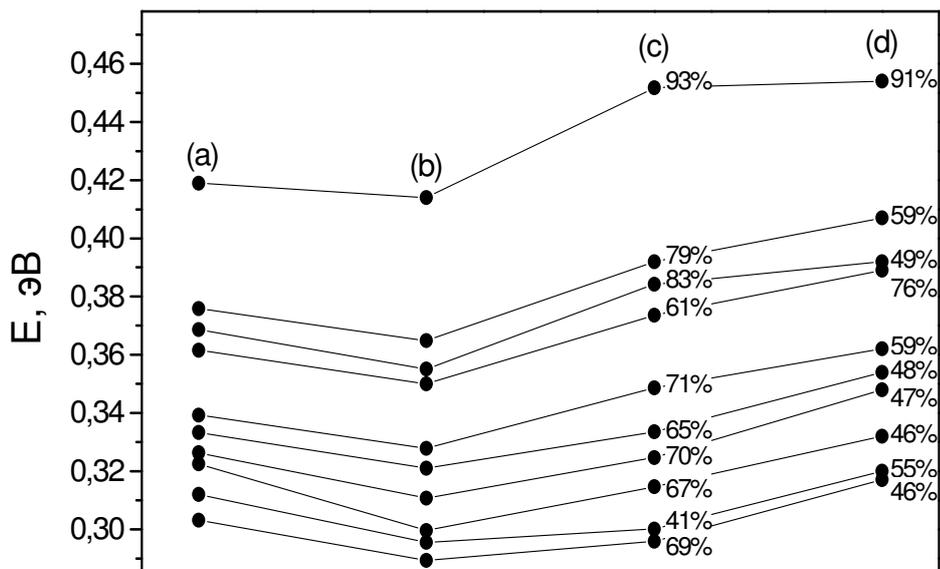


Рис. 3.5. Энергетический спектр пирамидальной квантовой точки Ge, рассчитанный разными методами:

a) методом сильной связи с учетом неоднородного распределения деформации;
b) методом сильной связи в предположении, что деформация внутри Ge нанокластера постоянна;

c) методом эффективной массы в предположении о постоянстве деформации внутри нанокластера;

d) методом эффективной массы без учета деформационных эффектов.

Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны кремния. Цифрами показан вклад состояний тяжелых дырок в состояния дискретного спектра.

из-за деформации. В отсутствие деформации (случай d) подзона легких дырок не отщепляется, и в результате вклад легких дырок становится больше, чем при наличии деформации (случай c). С этим же, по-видимому, связано и уменьшение зазора по энергии между основным и возбужденными состояниями в случае d. Из этого рассмотрения следует, что учёт деформации необходим для анализа волновых функций локализованных состояний дырок в Ge/Si квантовых точках.

Известно, что пирамидальные германиевые островки, сформированные на поверхности кремния, могут претерпевать изменение формы в процессе нанесения поверх них закрывающего слоя кремния [132]. Поэтому представляет интерес зависимость энергетического спектра от формы нанокластеров. Мы рассматривали пять форм Ge кластеров: квадратная пирамида, конус, линза (т.е. область, ограниченная сверху сферической поверхностью и снизу плоской поверхностью), цилиндр и параллелепипед с квадратным основанием. Все эти кластеры располагались поверх слоя Ge толщиной 0.7 нм и имели одинаковый объем и одинаковое отношение высоты к размеру основания. Энергетические спектры (первые 10 уровней), рассчитанные с помощью метода эффективной массы, показаны на рис. 3.6. Величины энергетического зазора между основным и первым возбужденным состояниями у пирамидального и конического кластеров примерно в 1.5 раза больше, чем у цилиндра и параллелепипеда. Это связано с тем, что в случае пирамиды или конуса возбужденные состояния имеют больший радиус, чем основное состояние, и поэтому дырка в возбужденном состоянии оказывается более «зажатой» между основанием и боковой поверхностью пирамиды (конуса), чем в основном состоянии. Линзообразная форма является промежуточной между конусом и цилиндром, и поэтому положения уровней размерного квантования для линзообразного кластера является промежуточным между соответствующими уровнями в коническом и цилиндрическом кластерах. В спектре пирамидального кластера выделяется группа из первых трех возбужденных состояний, отделенная от вышележащего и от нижележащих уровней

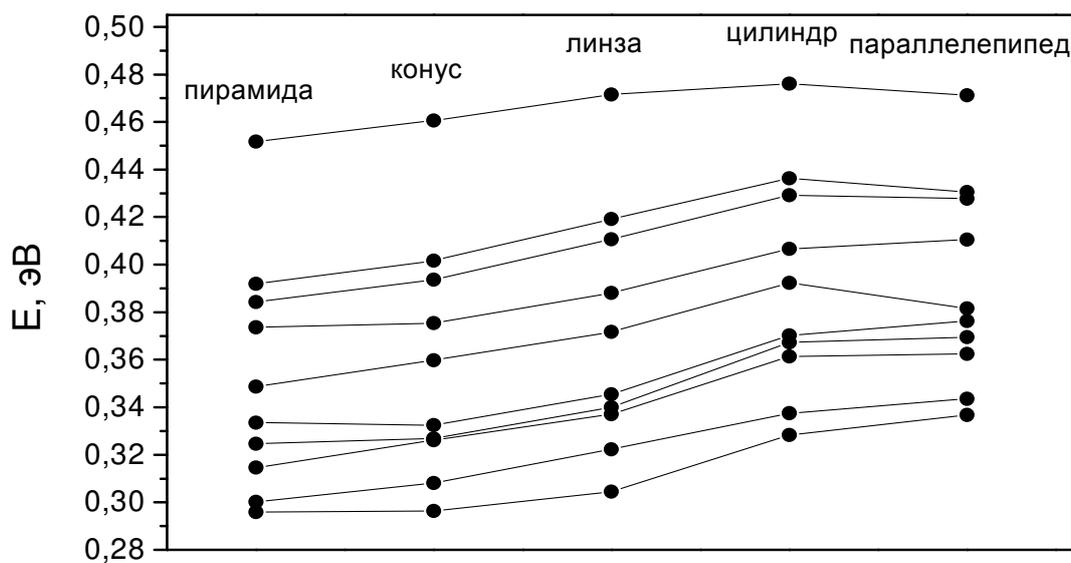


Рис. 3.6. Энергетические спектры дырок в наноклстерах Ge в Si разной формы, рассчитанные с помощью метода эффективной массы. Все кластеры имеют одинаковый объем и одинаковое отношение латерального размера к высоте (10:1). В случае пирамидального кластера латеральный размер равен 15 нм, высота – 1.5 нм. Кластеры располагаются поверх сплошного слоя Ge толщиной 0.7 нм. Деформация предполагалась постоянной внутри кластера и в подстилающем слое Ge. Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны Si матрицы.

большими энергетическими зазорами. Такую же группу можно выделить и в спектре параллелепипеда, имеющего квадратное основание, тогда как в спектрах конуса, линзы и цилиндра, имеющих в основании круг, уровни размерного квантования сгруппированы несколько иначе.

Рассчитана также зависимость спектра дырок в пирамидальном кластере Ge от его высоты при фиксированном размере основания. Обнаружено, что в диапазоне высот кластера $1.5 \div 2.5$ нм при размере основания 15 нм энергетические зазоры между уровнями дискретного спектра остаются постоянными с точностью ± 3 мэВ.

В процессе формирования структуры с квантовыми точками возможно также диффузионное перемешивание слоёв кремния и германия. Чтобы определить влияние этого перемешивания на энергетический спектр, нами была рассмотрена структура с размытой границей раздела германий-кремний со стороны подложки. Для получения размытой гетерограницы каждый атом в последнем монослое кремния с вероятностью $1/3$ заменялся на атом германия; и наоборот, каждый атом в первом монослое германия с вероятностью $1/3$ заменялся атомом кремния. В полученной модельной структуре концентрация Ge плавно изменяется от 0% до 100% на протяжении четырёх атомных слоёв, как показано на рис. 3.7 а.

Сопоставление спектров дырок в структурах с резкой и размытой гетерограницей приведено на рис. 3.7 б. Показан участок спектра, содержащий основное и девять возбуждённых состояний. Для удобства сравнения спектр в структуре с размытой границей смещён на 3.5 мэВ вверх по энергетической шкале.

В случае размытой границы спектр содержит дублеты — пары энергетических уровней, отделённых один от другого зазором $1 \div 3$ мэВ. При переходе от размытой к резкой гетерогранице наблюдается дополнительное расщепление этих дублетов, и энергетические зазоры возрастают до $7 \div 10$ мэВ. Причина этого расщепления заключается в понижении симметрии структуры; она будет подробнее обсуждаться в § 3.4 в связи с пространственной конфигурацией волновых функций.

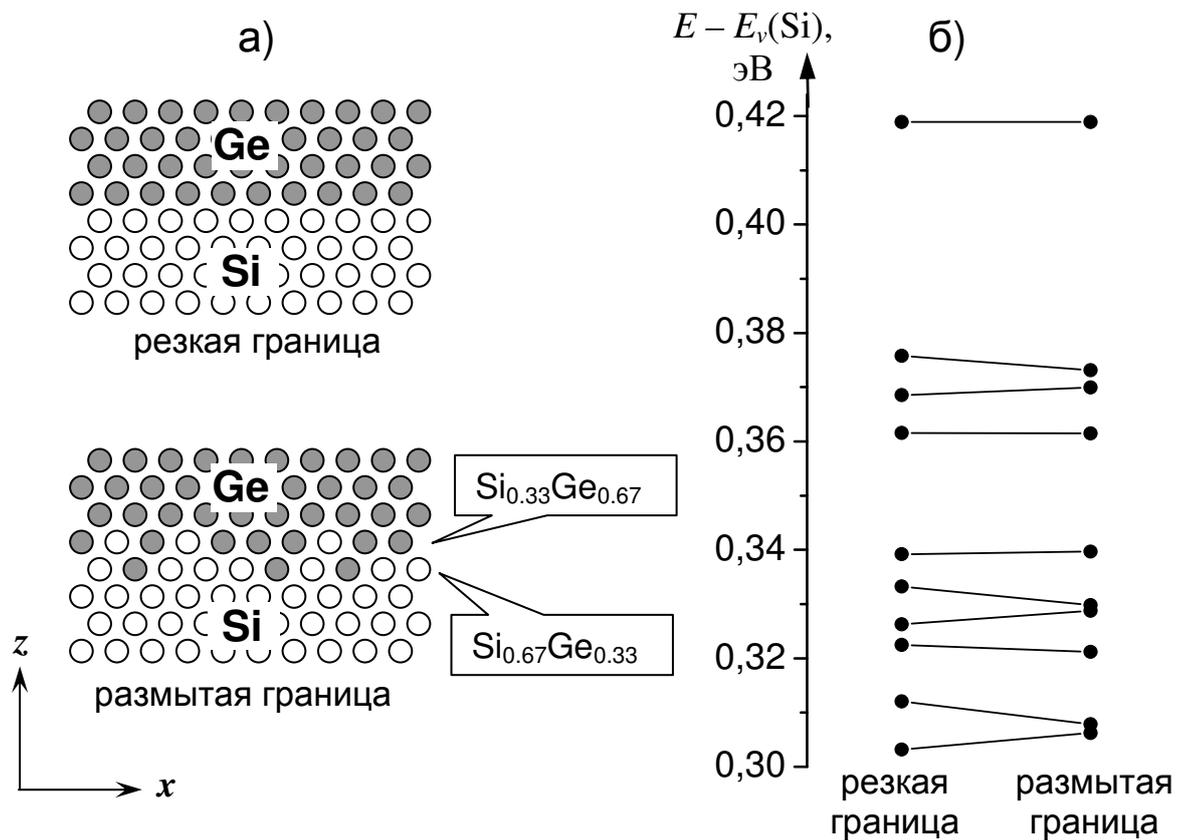


Рис. 3.7. Сопоставление модельных структур, содержащих квантовые точки Ge/Si размером $a=15$ нм, с резкой (*sharp*) и размытой (*diffused*) границей раздела между кремниевой подложкой и слоем Ge:

a) схема, иллюстрирующая размытие гетерограницы на атомном уровне;

б) энергетические спектры дырок в рассматриваемых структурах в области энергий $0.30 \div 0.42$ эВ выше запрещённой зоны кремния. Для удобства сравнения спектр в структуре с размытой границей смещён вверх на 3.5 мэВ.

Все приведённые выше результаты относятся к одночастичному спектру. Расчёт многочастичного спектра требует привлечения более трудоёмких методов. Из «многочастичных» величин приведём только энергию V_{hh} кулоновского взаимодействия двух дырок в основном состоянии. Эта энергия может быть вычислена в первом порядке теории возмущений:

$$V_{hh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \langle r^{-1} \rangle,$$

где $\langle r^{-1} \rangle$ — среднее обратное расстояние между дырками:

$$\langle r^{-1} \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

$\psi(\mathbf{r})$ — волновая функция основного состояния. Расчёт в модели сильной связи дал $\langle r^{-1} \rangle = 0.424 \text{ нм}^{-1}$. Подставляя $\epsilon = 16$ (диэлектрическая проницаемость германия), получим $V_{hh} = 38.2 \text{ мэВ}^*$.

В таблице 3.3 дано сопоставление расчётных значений некоторых величин, характеризующих электронную структуру квантовых точек Ge в Si, с экспериментальными данными. Приведены также оценочные значения, рассмотренные в начале данного параграфа (стр. 126–132). В целом наблюдается хорошее согласие с экспериментом, что говорит об адекватности развитой здесь модели и о возможности предсказания на основе данной модели изменений электронной структуры квантовых точек при варьировании их геометрических параметров. Однако следует отметить заниженное (по сравнению с экспериментальным) значение энергетического зазора между основным и возбуждёнными состояниями. Из приведённой выше зависимости энергетического спектра от формы нанокластера Ge (рис. 3.6) можно заключить, что это расхождение не может объясняться «сглаживанием»

* В первом порядке теории возмущений не учитывается изменение волновых функций из-за кулоновского взаимодействия, а также корреляционные поправки. Однако более строгий расчёт показал, что в данном случае все эти поправки не превышают 1 мэВ.

Таблица 3.3. Сопоставление оценочных, расчётных и экспериментальных значений для величин, характеризующих спектр дырок в Ge квантовых точках.

	Оценка	Расчёт в модели сильной связи	Эксперимент
Энергия основного состояния, мэВ ^(a)	570	414	405 [ТЗП] 414 [ВФХ] 430 [ФП] 417 [СА]
Энергетический зазор, отделяющий основное состояние от возбуждённых, мэВ	55	41–48 ^(c)	75 [РТ] 70–90 [П] 58–83 [ФП] ^(d)
Энергия кулоновского взаимодействия дырок в основном состоянии, мэВ	54 ^(b)	38.2	36 [РТ] 36 [ВФХ] 29 [СА]

Примечания:

^(a) Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны кремния.

^(b) Завышенное оценочное значение объясняется тем, что волновая функция рассматривалась как «абсолютно плоская», т. е. пренебрегая расстоянием между дырками в направлении оси z .

^(c) 41 мэВ для зазора между основным и ближайшим к нему возбуждённым состоянием, 48 мэВ для зазора между основным состоянием и центром группы из трёх ближайших возбуждённых состояний.

^(d) Зависит от заселённости энергетических уровней дырками.

ТЗП – температурная зависимость проводимости [44]

ВФХ – вольт-фарадные характеристики [43,49]

ФП – фотопроводимость [22,44]

СА – спектроскопия адмиттанса [40]

РТ – резонансное туннелирование [45]

П – поглощение света [57]

островков в процессе изготовления экспериментальной структуры. Поэтому необходимо рассмотреть другие факторы, влияющие на энергетический спектр носителей заряда и не учтённые в настоящей модели.

Одним из таких факторов является *потенциал сил зеркального изображения*, возникающих вблизи границы раздела двух сред с различными диэлектрическими проницаемостями. Сила изображения, действующая на заряд e , находящийся на расстоянии h от границы раздела, равна

$$F(h) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1(2h)^2} \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2},$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости двух сред; ϵ_1 относится к среде, в которой расположен заряд (см. задачу 1 к § 7 в [128]). Потенциальная энергия заряда в поле силы изображения равна $U = h \cdot F(h)$. Для случая дырки, находящейся в центре нанокластера германия ($\epsilon_1 = 16$), окружённого кремнием ($\epsilon_2 = 12$) на расстоянии $h = 1$ нм от границы раздела, получим $U = 2h \cdot F(h) \approx 6.5$ мэВ*. В реальности потенциал U будет иметь несколько большее значение, из-за того, что частица не находится строго в центре Ge кластера, а «размазана» по некоторому объёму. U пропорционально среднему значению обратного расстояния до границы раздела, $\langle h^{-1} \rangle$. Эта величина для возбуждённых состояний будет больше, чем для основного состояния, так как в возбуждённом состоянии размер волновой функции больше, а значит, дырка больше «проникает» в область меньших толщин Ge слоя. Таким образом, потенциал, создаваемый силами изображения, в возбуждённых состояниях дырки будет больше, чем в основном состоянии, причём разница, возможно, будет порядка десятка мэВ. Не исключено, что наличие этого потенциала может объяснить расхождение между результатами моделирования и экспериментальными данными. Однако строгий анализ эффектов изображения затруднён тем, что уравнения макроскопической электростатики на таких малых расстояниях, по-видимому, уже неприменимы.

* Множитель 2 возникает вследствие того, что имеются две границы раздела – сверху и снизу.

Другим возможным объяснением большого энергетического зазора между основным и возбуждёнными состояниями является *диффузионное перемешивание* кремния и германия. Естественно предположить, что на периферии Ge кластера перемешивание происходит интенсивнее, чем вблизи его середины. Тогда дырка в возбуждённом состоянии, проводящая больше времени на периферии кластера (по сравнению с дыркой в основном состоянии), будет более чувствительна к перемешиванию, что может привести к увеличению зазора, отделяющего возбуждённые состояния от основного.

Вычисления энергетического спектра носителей заряда в Ge/Si квантовых точках, аналогичные представленным в настоящей работе, были также независимо выполнены в работах [74–76]. Результаты, полученные этими двумя группами исследователей, качественно отличаются как друг от друга, так и от наших результатов. Причина этого заключается в различии используемых моделей: различной геометрии Ge кластера и различном наборе рассматриваемых энергетических зон. В работе М.А.Cusack и др. [74] рассматривались пирамидальные кластеры Ge с отношением высоты (h) к латеральному размеру (a) $h:a=1:2$. Такая форма кластера принимается в большинстве моделей самоформирующихся квантовых точек на основе материалов типа $A_{III}B_V$ [59–62,64,67]. Однако для нанокластеров в системе Ge/Si типичное отношение h/a близко к $1/10^*$ [42,133], а пирамидальные островки с $h/a = 1/2$, видимо, не образуются. Таким образом, несмотря на использование адекватных вычислительных методик (модель поля валентных сил для расчёта деформации и 6-зонное $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -приближение для вычисления энергетического спектра электронов и дырок), результаты работы [74], по-видимому, не имеют отношения к реальным квантовым точкам Ge в Si.

J.H.Seok и J.Y.Kim в работах [75,76] рассматривали пирамидальный кластер Ge с квадратным основанием и «хат»-кластер с прямоугольным основанием; отношение h/a

* Значение $h/a=1/10$ соответствует ориентации боковых граней $\{105\}$ при росте на поверхности (001).

составляло $1/12^*$. Для нахождения деформации использовалась модель поля валентных сил. Расчёт спектра дырок проводился в однозонном приближении — рассматривалась только ветвь тяжёлых дырок, эффективная масса в которой принималась изотропной и равной $0.34 m_0$, т. е. усреднённой по всем направлениям массе тяжёлой дырки в объёмном Ge.

Есть два обстоятельства, вызывающих сомнение в приемлемости модели, использованной в работах [75,76]. Во-первых, известно, что эффективная масса в подзоне тяжёлых дырок, отщепившейся в результате деформации, должна быть существенно анизотропной (см. [122], с. 395–400). Во-вторых, однозонное приближение применимо только в том случае, когда кинетическая энергия мала по сравнению с расстоянием до других зон, т. е. в нашем случае — по сравнению с величиной деформационного и спин-орбитального расщепления в валентной зоне. В работах [75,76] кинетическая энергия составляет около 0.35 эВ (для основного состояния) и более, деформационное расщепление — около 0.15 эВ, и спин-орбитальное расщепление в Ge равно 0.29 эВ. Следовательно, условие применимости однозонного приближения не выполняется. Наши результаты также свидетельствуют против применимости однозонной модели, так как вычисленные нами стационарные состояния дырок в квантовой точке содержат сравнимые вклады всех трёх ветвей валентной зоны[†] — см. рис. 3.5 и § 3.4.

Таким образом, работы [74–76] не могут претендовать на реалистическое описание электронной структуры самоформирующихся квантовых точек Ge в матрице Si. По всей видимости, первую адекватную модель этих объектов дают результаты расчётов, изложенные в настоящей диссертационной работе.

* Для «хат»-кластера под a подразумеваем длину меньшей стороны прямоугольника, лежащего в основании островка.

[†] За исключением основного состояния и (в меньшей степени) двух первых возбуждённых состояний.

3.4. Структура волновых функций дырок

Для описания структуры волновых функций необходимо воспользоваться понятием *огibaющей*. В приближении эффективной массы волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ частицы в кристалле представляется в виде произведения сильно осциллирующей блоховской функции $u(\mathbf{r})$ на плавно меняющуюся «огibaющую» волновую функцию $F(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \cdot F(\mathbf{r}).$$

В многозонной модели будем иметь несколько блоховских функций $u_1(\mathbf{r}) \dots u_n(\mathbf{r})$ и, соответственно, несколько огibaющих $F_1(\mathbf{r}) \dots F_n(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n u_i(\mathbf{r}) \cdot F_i(\mathbf{r}),$$

где n — число рассматриваемых зон.

Чтобы охарактеризовать волновые функции дырок в квантовых точках, мы будем использовать следующие величины:

1) *Усреднённую плотность вероятности* $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle |\psi(\mathbf{r})|^2 \rangle = \sum_{i=1}^n |F_i(\mathbf{r})|^2;$$

угловые скобки здесь означают усреднение по объёму элементарной ячейки. Плотность $\rho(\mathbf{r})$ нормирована на единицу*:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1.$$

2) *Плотность вклада i -ой подзоны* $\rho_i(\mathbf{r})$:[†]

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |F_i(\mathbf{r})|^2.$$

3) *Полный (интегральный) вклад i -ой подзоны* w_i :

* Мы подразумеваем здесь, что волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ имеет обычную нормировку, а блоховские функции $u_i(\mathbf{r})$ нормированы таким образом, что $\langle |u_i(\mathbf{r})|^2 \rangle = 1$.

† Удобнее рассматривать плотности $\rho_i(\mathbf{r})$, чем сами огibaющие $F_i(\mathbf{r})$, так как огibaющая в общем случае комплексна. Кроме того, плотность вероятности является аддитивной величиной, и поэтому можно говорить о *суммарной* плотности вкладов некоторого набора подзон.

$$w_i = \int \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int |F_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}.$$

Сумма вкладов всех подзон равна единице: $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$.

В методе сильной связи непосредственно вычисляемыми величинами являются амплитуды $c_\alpha(\mathbf{r}) = \langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}) | \psi \rangle$ вероятностей нахождения частицы на различных атомных орбиталях $|\varphi_\alpha(\mathbf{r})\rangle$; индекс α нумерует тип орбитали, \mathbf{r} обозначает радиус-вектор ядра атома, на котором центрирована орбиталь. Чтобы найти плотность $\rho(\mathbf{r})$, вычислим сначала вероятности $p(\mathbf{r})$ нахождения на отдельных атомах:

$$p(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |c_\alpha(\mathbf{r})|^2;$$

разделив $p(\mathbf{r})$ на объём Ω , приходящийся на один атом, найдём значения $\rho(\mathbf{r})$ на множестве точек, совпадающих с положениями атомных ядер: $\rho(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r})/\Omega$. Далее с помощью интерполяции можно получить плотность $\rho(\mathbf{r})$ как непрерывную функцию, определённую во всём пространстве*.

Чтобы в рамках метода сильной связи вычислить величины $\rho_i(\mathbf{r})$ и w_i , относящиеся к i -й компоненте волновой функции $|\psi\rangle$, нужно сначала подействовать на $|\psi\rangle$ проекционным оператором \hat{P}_i , который оставляет неизменной i -ю блоховскую функцию и обращает в нуль блоховские функции всех остальных подзон:

$$\hat{P}_i |u_j\rangle = \delta_{ij} \cdot |u_j\rangle.$$

Затем находим вероятности $p_i(\mathbf{r})$ для отдельных атомов:

$$p_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}) | \hat{P}_i | \psi \rangle|^2.$$

Теперь плотность вклада i -й компоненты может быть найдена как $\rho_i(\mathbf{r}) = p_i(\mathbf{r})/\Omega$ для значений \mathbf{r} , совпадающих с радиус-вектором какого-либо атома; посредством интерполяции

* Такой подход годится только для кристаллов, в которых все атомы эквивалентны, например, для кристаллов со структурой алмаза.

получим функцию $\rho_i(\mathbf{r})$ во всём объёме. Полный вклад i -й подзоны w_i равен сумме вероятностей $p_i(\mathbf{r})$ для всех атомов:

$$w_i = \sum_{\text{по всем } \mathbf{r}} p_i(\mathbf{r}).$$

Различные подзоны, вносящие вклад в состояния дырок в квантовой точке, удобно характеризовать *эффективным спином* J и его проекцией J_z на ось симметрии Ge пирамиды (ось z). Эффективный спин для блоховских функций в Γ -точке можно определить как величину, задающую их преобразование при поворотах*. В используемой нами sp^3 -модели (см. § 3.2) эффективный спин равен сумме «настоящего» спина s и углового момента атомных орбиталей l . Так как $s = \frac{1}{2}$, а $l = 0$ (для s -орбиталей) или $l = 1$ (для p -орбиталей), то, согласно правилу сложения моментов, пара величин (J, J_z) может принимать 6 значений: $(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$, $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$, $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$. Четырёхкратно вырожденная в точке Γ подзона лёгких и тяжёлых дырок соответствует значению $J = \frac{3}{2}$, а отщеплённая спин-орбитальным взаимодействием ветвь валентной зоны и Γ -минимум зоны проводимости — значению $J = \frac{1}{2}$. В sp^3 -модели состояния валентной зоны в Γ -точке образованы из p -орбиталей, а состояния зоны проводимости — из s -орбиталей (см. приложение 1)†.

Проекционные операторы, необходимые для определения вкладов различных подзон, можно построить следующим образом. Сначала введём оператор \hat{P}_s , оставляющий неизменными s -орбитали и обращающие в нуль p -орбитали. Действуя на волновую функцию, оператор \hat{P}_s выделяет вклад зоны проводимости ($J = \frac{1}{2}$), а оператор $(1 - \hat{P}_s)$ —

* Например, при повороте на 180° (против часовой стрелки) вокруг оси z волновые функции с $J_z = +\frac{1}{2}$ и $J_z = -\frac{3}{2}$ умножаются на i , а с $J_z = -\frac{1}{2}$ и $J_z = +\frac{3}{2}$ — на $-i$. При повороте на 120° вокруг оси $[111]$ волновые функции с $J_\zeta = \pm \frac{3}{2}$ умножаются на -1 , с $J_\zeta = +\frac{1}{2}$ — на $\exp(i\pi/3)$, с $J_\zeta = -\frac{1}{2}$ — на $\exp(-i\pi/3)$. Здесь J_ζ — проекция эффективного спина на направление $[111]$.

† Это верно только для перечисленных здесь подзон. Кроме них, в рассматриваемой модели имеются и другие ветви валентной зоны и зоны проводимости, но они слишком удалены от области энергий связанных состояний дырок, и поэтому не вносят заметного вклада в волновые функции. Здесь эти удалённые зоны учитываться не будут.

вклад валентной зоны ($J = \frac{1}{2}$ и $J = \frac{3}{2}$). Разделить состояния с $J = \frac{3}{2}$ и с $J = \frac{1}{2}$ можно с помощью оператора $\hat{P}_{J=3/2} = (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 - \frac{3}{4})/3$, так как величина $\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ принимает значения $J(J+1)$. Чтобы отделить состояния с $J_z = \pm \frac{3}{2}$ от состояний с $J_z = \pm \frac{1}{2}$, воспользуемся оператором $\hat{P}_{J_z=\pm 3/2} = (\hat{J}_z^2 - \frac{1}{4})/2$, который даёт 0 для $J_z = \pm \frac{1}{2}$ и 1 для $J_z = \pm \frac{3}{2}$.

В результате:

оператор \hat{P}_s выделяет состояния зоны проводимости ($J = \frac{1}{2}$, $J_z = \pm \frac{1}{2}$);

оператор $(1 - \hat{P}_s)(1 - \hat{P}_{J=3/2})$ выделяет состояния валентной зоны с $J = \frac{1}{2}$, $J_z = \pm \frac{1}{2}$

(отщеплённая ветвь);

оператор $\hat{P}_{J=3/2}(1 - \hat{P}_{J_z=\pm 3/2})$ выделяет состояния валентной зоны с $J = \frac{3}{2}$, $J_z = \pm \frac{1}{2}$;

оператор $\hat{P}_{J_z=\pm 3/2}$ выделяет состояния валентной зоны с $J = \frac{3}{2}$, $J_z = \pm \frac{3}{2}$;

Далее можно отделить состояния с $J_z = +\frac{1}{2}$ от состояний с $J_z = -\frac{1}{2}$, действуя оператором

$(\hat{J}_z + \frac{1}{2})$, и аналогично для случая $J_z = \pm \frac{3}{2}$. Здесь

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_x + \hat{l}_x, \quad \hat{J}_y = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_y + \hat{l}_y, \quad \hat{J}_z = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_z + \hat{l}_z;$$

$\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ — матрицы Паули, действующие на спиновую переменную; операторы $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ в матричном виде приведены на стр. 113.

На основе представленного здесь подхода были проанализированы волновые функции локализованных состояний дырки в Ge/Si квантовой точке*. Рассмотрим сначала величины полных вкладов различных подзон (рис. 3.8). Видно, что почти во всех состояниях доминирует вклад подзоны с $J_z = \pm \frac{3}{2}$, составляющий 84 % в основном состоянии и уменьшающийся до ≈ 60 % в высших возбуждённых состояниях. Оставшаяся часть волновой функции образована приблизительно равными долями подзон $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$ валентной

* В этом параграфе рассматривается квантовая точка пирамидальной формы с высотой 1.5 нм и латеральным размером 15 нм, расположенная поверх слоя Ge толщиной 0.7 нм.

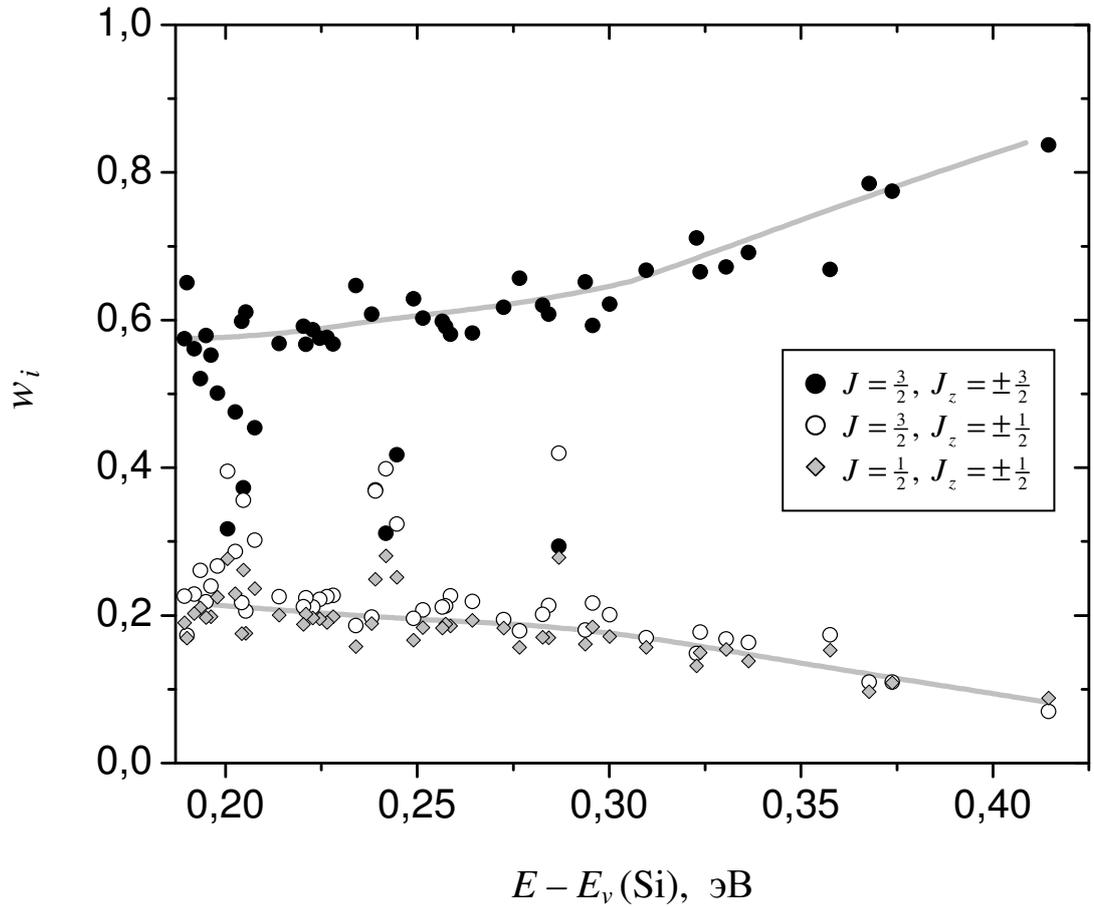


Рис. 3.8. Вклады подзон с различными значениями эффективного спина J и его проекции J_z в стационарные состояния дырок в Ge квантовой точке. По оси абсцисс отложена энергия дырки, по оси ординат – значения вкладов. Вклад зоны проводимости, составляющий $\sim 10^{-2}$, на рисунке не показан.

зоны. Вклад зоны проводимости (на рисунке не показан) варьируется в пределах $0.5 \div 1.2 \%$. Отметим, что разброс значений вкладов относительно средних величин (показанных сплошными линиями) не имеет отношения к погрешности вычислений; этот «шум» можно рассматривать как проявление квантовой стохастичности, присущей достаточно сложным динамическим системам [134].

Соотношение вкладов упомянутых подзон можно интерпретировать в терминах зонной структуры объёмного германия. Размеры нанокластера в направлениях x, y велики по сравнению с размером вдоль оси z . Поэтому можно ожидать, исходя из соотношения неопределённостей, что компоненты k_x, k_y квазиимпульса дырки в квантовой точке малы по сравнению с k_z , т.е. направление квазиимпульса близко к оси z . Рассмотрим закон дисперсии валентной зоны Ge при $\mathbf{k} \parallel z$ (рис. 3.9). Имеются три ветви: тяжёлых дырок (hh), лёгких дырок (lh) и отщеплённая спин-орбитальным взаимодействием ветвь (so). В окрестности Γ -точки зоны Бриллюэна ветвь hh образуется из состояний $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$, ветвь lh — из состояний $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$, и ветвь so — из состояний $(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})^*$. При больших k_z ветви lh и so «перемешиваются» таким образом, что каждая из них содержит вклады состояний $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$. Деформация сжатия в плоскости xu и растяжения вдоль оси z приводит к ещё большему «перемешиванию» подзон. В области энергий, соответствующих дискретному спектру дырки в квантовой точке (выделена штриховкой на рис. 3.9 б), присутствуют ветвь hh , образованная полностью из состояний типа $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$, и ветвь lh , состоящая на $40 \div 45 \%$ из $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ и на $55 \div 60 \%$ из $(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})^\dagger$.

Из этого видно, что вклады состояний с $J_z = \pm \frac{3}{2}$, показанные на рис. 3.8, относятся к ветви тяжёлых дырок, а вклады с $J_z = \pm \frac{1}{2}$ — к ветви лёгких дырок. Таким образом, основное

* Здесь использованы обозначения (J, J_z) для состояний со значением эффективного спина J и его проекции J_z .

† Эти значения вкладов получены путём диагонализации $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -гамильтониана 6×6 (формула (24.10) в книге [122]) с поправкой, учитывающей деформацию (формула (30.2) в [122]).

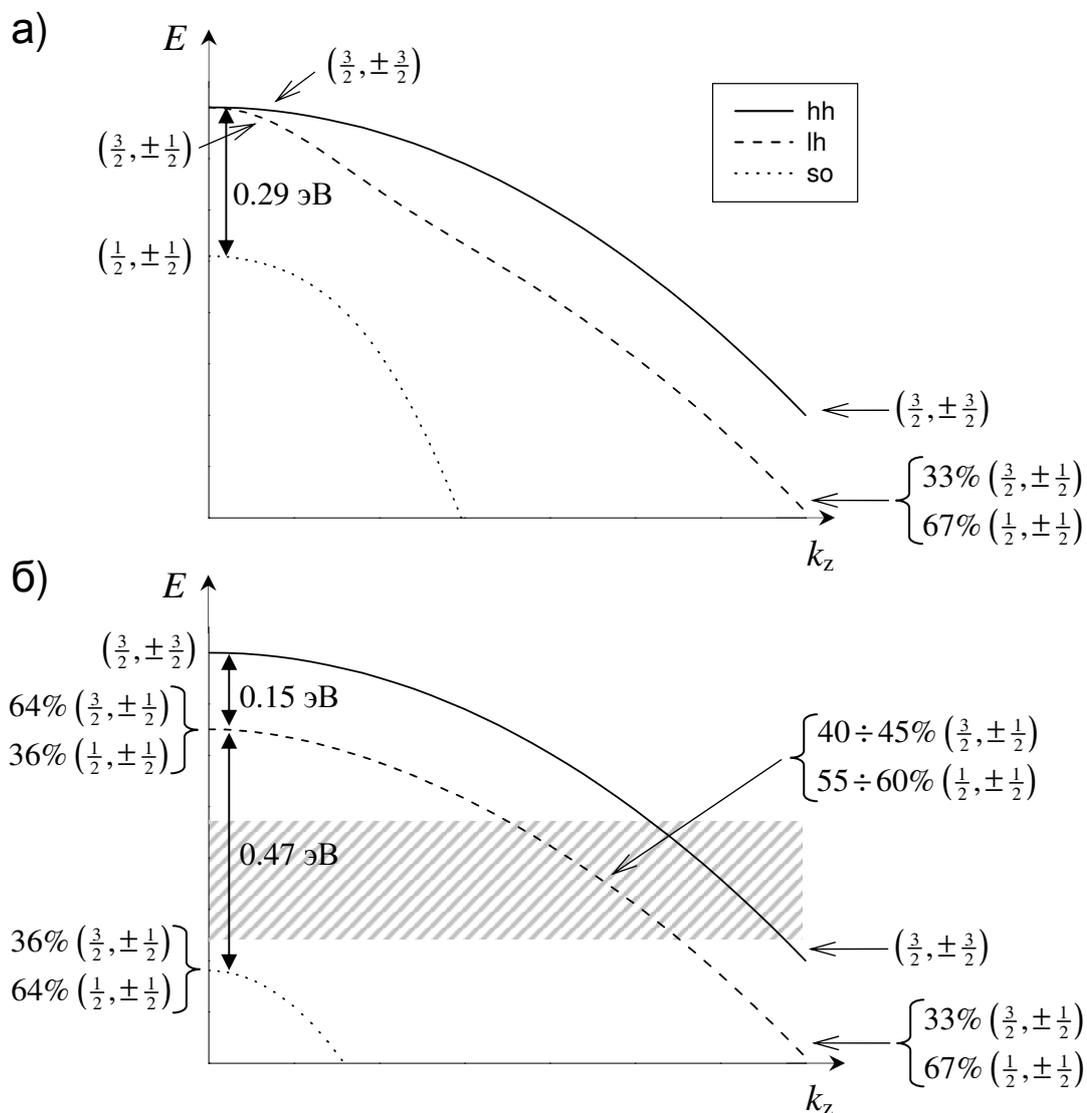


Рис. 3.9. Структура валентной зоны недеформированного (а) и деформированного (б) объёмного Ge. Показаны вклады подзон с различными значениями эффективного спина J и его проекции J_z , вычисленные путём диагонализации гамильтониана 6×6 (см. [122], стр. 293, 393–394). В случае (б) величина деформации выбрана такой же, как в центре Ge/Si нанокластера: $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -0.035$, $\varepsilon_{zz} = 0.02$. Штриховкой выделена область энергий дырки, локализованной в квантовой точке.

и первые два возбуждённых состояния дырки в квантовой точке образованы главным образом тяжёлыми дырками (приблизительно на 80 %). Все последующие стационарные состояния можно охарактеризовать как смеси сравнимых по величине вкладов тяжёлых и лёгких дырок.

Теперь рассмотрим пространственное распределение плотности волновой функции $\rho(x, y, z)$. Для этого удобно воспользоваться «квазидвумерной» моделью (упоминавшейся на стр. 129), в которой движение частицы вдоль оси z рассматривается отдельно от движения в плоскости xy . При этом плотность распределения распадается на два сомножителя: $\rho(x, y, z) \approx \rho_{xy}(x, y) \cdot \rho_z(z)$, где

$$\rho_{xy}(x, y) = \int \rho(x, y, z) dz, \quad \rho_z(z) = \iint \rho(x, y, z) dx dy.$$

В такой модели состояние частицы можно приближённо охарактеризовать «квантовыми числами», относящимися к направлению z и к плоскости xy . Квантовое число n_z , связанное с квантованием вдоль z , имеет простую связь с функцией распределения $\rho_z(z)$: n_z равно числу минимумов (нулей) функции ρ_z .*

На рис. 3.10 показана функция распределения ρ_z вероятности z -координаты дырки в основном состоянии в квантовой точке. Она имеет колоколообразный вид, близкий к гауссиане, со среднеквадратичным отклонением 0.66 нм^\dagger . Такой же вид имеют функции ρ_z для *всех* локализованных состояний дырки в квантовой точке размером 15 нм. Это значит, что все локализованные состояния имеют одинаковое квантовое число $n_z = 0$, а различие между этими состояниями обусловлено размерным квантованием в плоскости xy .

Отсюда следует, в частности, что оптические переходы между уровнями размерного квантования дырки возможны при поляризации света в плоскости, параллельной слою

* Это следует из осцилляторной теоремы – см. [1], § 21.

† «Осцилляции» расчётных значений ρ_z относительно аппроксимационной кривой связаны с дискретностью кристаллической решётки.

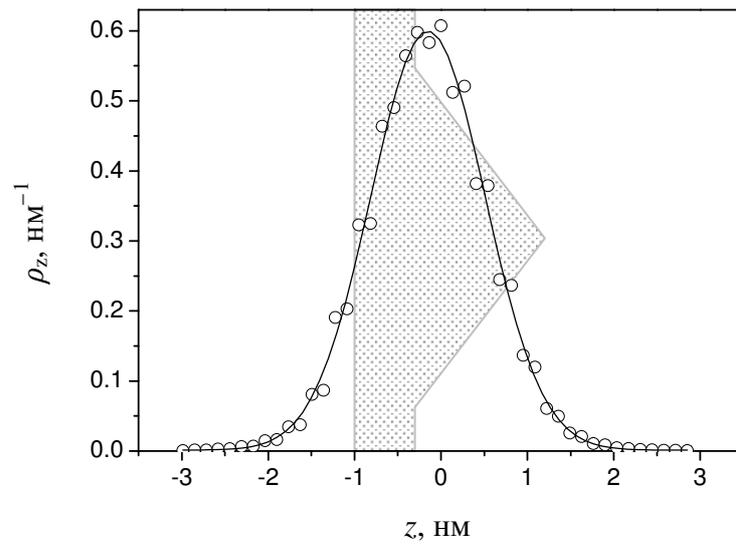


Рис. 3.10. Функция распределения координаты z дырки в основном состоянии в квантовой точке Ge/Si. Сплошной линией показана аппроксимация функцией Гаусса. Изображение пирамиды на заднем плане даёт привязку оси z к слою квантовых точек.

квантовых точек (xy), но не в перпендикулярном ей направлении (z). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными по ИК поглощению света Ge/Si квантовыми точками [57] и фотопроводимости [44].

Рассмотренная здесь простая картина несколько усложняется из-за наличия ветви лёгких дырок. Чтобы выяснить роль лёгких дырок, приведём результаты расчёта электронной структуры *квантовой ямы* — слоя Ge (001) в матрице Si (рис. 3.11). Этот расчёт выполнен в той же модели сильной связи, которая использовалась для квантовых точек. Состояния дырок в квантовой яме распределяются по нескольким подзонам размерного квантования в направлении z (перпендикулярном плоскости двумерного слоя). Каждая подзона занимает интервал энергий от $E_v(Si)$ до некоторой максимальной энергии, соответствующей нулевому квазиимпульсу в плоскости xy : $k_x = k_y = 0$. На рис. 3.11 представлены энергии верхних краёв подзон в диапазоне толщин Ge слоя от 0.7 нм (толщина смачивающего слоя) до 2.2 нм (смачивающий слой + высота пирамиды Ge). Имеется 4 подзоны, две из которых соответствуют квантовому числу $n_z = 0$, и оставшиеся две — $n_z = 1$. Значения вкладов $J_z = \pm \frac{3}{2}$, приведённые на рисунке, указывают на то, что в подзонах, обозначенных как $hh0$ и $hh1$, доминируют состояния тяжёлых дырок, а в подзонах $lh0$ и $lh1$ — состояния лёгких дырок.

Структуру с квантовыми точками можно рассматривать как слой Ge переменной толщины. С этой точки зрения состояния дискретного спектра квантовых точек представляются как некоторые суперпозиции состояний двумерных подзон $hh0$ и $lh0$ *. Этим объясняется приведённый выше результат, что у всех локализованных состояний в квантовой точке функция распределения ρ_z близка к гауссиане.

Энергия основного состояния дырки в квантовой точке находится между энергиями краёв двумерных подзон $hh0$ и $lh0$, т. е. в той области, где в двумерном слое присутствуют

* Подзоны $hh1$ и $lh1$ принадлежат области энергий смачивающего слоя, поэтому мы исключаем их из рассмотрения.

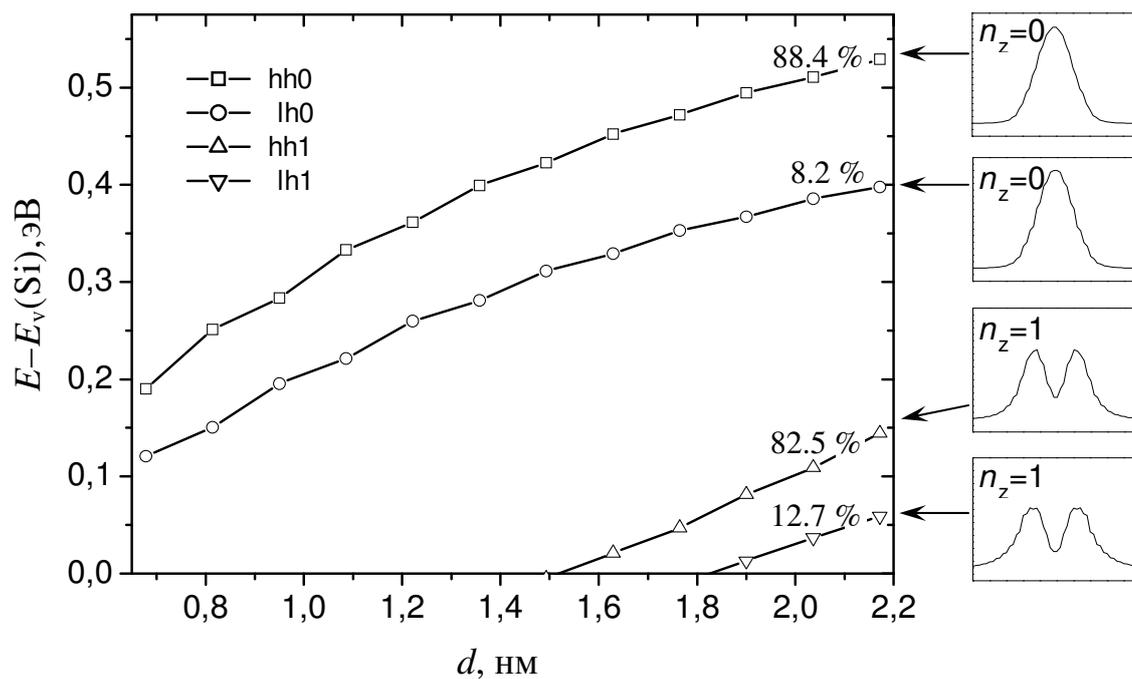


Рис. 3.11. Энергии краёв двумерных подзон в слое Ge(001) в матрице Si, как функции толщины слоя d . Энергии отсчитываются от потолка валентной зоны кремния. Указаны значения вкладов состояний с $J_z = \pm 3/2$ (тяжёлых дырок) в состоянии краёв подзон при $d = 2.2$ нм. На вставках — плотности распределения координаты z в состояниях краёв подзон.

только состояния подзоны $hh0$. Поэтому основное состояние сформировано почти полностью из состояний тяжёлых дырок. Высшие возбуждённые состояния в квантовой точке находятся в области энергий, содержащей состояния подзон $hh0$ и $lh0$, и поэтому содержат сопоставимые вклады лёгких и тяжёлых дырок. Переходная область между этими двумя предельными случаями (т. е. диапазон энергий, в котором существенно изменяется вклад лёгких дырок) занимает ≈ 0.12 эВ (см. рис. 3.8), что близко к разности энергий подзон $hh0$ и $lh0$.

Перейдём к рассмотрению распределения координат x и y дырки. Для этого удобно воспользоваться классификацией состояний частицы в двумерном аксиально-симметричном потенциале (например, в «потенциальном ящике», имеющем форму плоского диска). При наличии аксиальной симметрии (с осью z) стационарные состояния частицы будут характеризоваться проекцией момента L_z , пробегаящей значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ * По аналогии с состояниями электронов в атоме, состояния с $L_z = 0$ принято называть s -образными, состояния с $|L_z| = 1$ — p -образными, с $|L_z| = 2$ — d -образными, и т. д. [64]. s -образная волновая функция не имеет нулей; напротив, p -образная, d -образная и т. д. функции обращаются в нуль на оси симметрии. Кроме того, p -образная функция либо имеет узловую плоскость, проходящую через ось симметрии, либо может быть разложена на две p -образные функции с узловыми плоскостями†. Аналогично, d -образная функция имеет две взаимно перпендикулярные узловые плоскости (либо разлагается на две функции, каждая из которых имеет две узловые плоскости), и т. д.

Квантовая точка Ge пирамидальной формы, строго говоря, не обладает аксиальной симметрией. Тем не менее, к некоторым состояниям дырки в квантовой точке можно

* Здесь имеется в виду орбитальный момент, связанный с огибающей волновой функцией и определяющий её симметрию.

† p -образные волновые функции с узловыми плоскостями выражаются как $(|1\rangle + e^{i\alpha}|-1\rangle)/\sqrt{2}$, где состояния $|1\rangle$ и $|-1\rangle$ имеют значения проекции момента $L_z = 1$ и $L_z = -1$, соответственно; α — произвольный фазовый множитель.

применить введённую здесь классификацию. На рис. 3.12 показаны полученные нами плотности распределения $\rho_{xy}(x, y)$ для основного и первых двух возбуждённых состояний дырки [131]. Левая часть рисунка относится к случаю атомно резких границ раздела Si-Ge, правая часть — к случаю размытой нижней границы Ge слоя (размытие границы производилось способом, показанным на рис. 3.7). Из рисунка видно, что основное состояние (a, b) имеет s -образную волновую функцию; 1-е и 2-е возбуждённые состояния в случае резкой гетерограницы (c, e) имеют «гантелеобразные» волновые функции p -типа. В случае размытой границы раздела 1-е и 2-е возбуждённые состояния (d, f) , имеющие волновые функции в виде тора, также можно охарактеризовать как p -образные, поскольку они являются суперпозициями состояний (c) и (e) :

$$|d\rangle \approx \alpha|c\rangle + \beta|e\rangle,$$

$$|f\rangle \approx \beta|c\rangle - \alpha|e\rangle,$$

$\alpha = -0.85$, $\beta = -0.50$. Все последующие возбуждённые состояния имеют более сложную конфигурацию волновых функций.

Информация о структуре волновых функций позволяет выяснить причину расщепления энергетических уровней p -состояний и зависимости расщепления от состояния границы Si-Ge (рис. 3.7). В структуре с резкими границами волновые функции p -состояний ориентированы вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$ (вдоль диагоналей квадратов на рис. 3.12). Таким образом, расщепление уровней состояний p -типа в случае резких границ (≈ 7 мэВ) связано с неэквивалентностью направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$, т. е. с более низкой симметрией рассматриваемой структуры по сравнению с симметрией квадрата*. В пирамидальном нанокластере отсутствует ось 4-го порядка, так как при повороте на 90° вокруг оси z кристаллическая решётка не совмещается сама с собой.

* Симметрия квадрата описывается группой C_{4v} , а симметрия Ge пирамиды (с учётом кристаллической решётки) — группой C_{2v} .

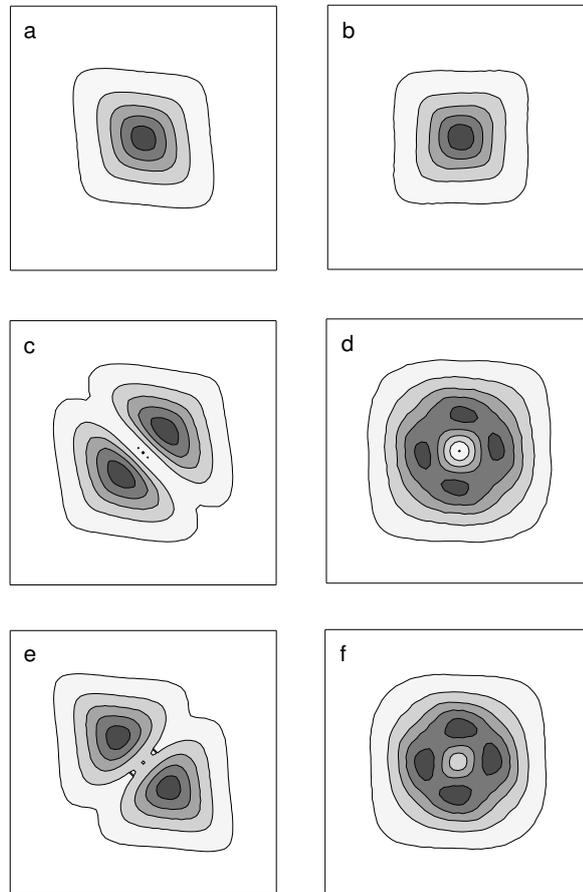


Рис. 3.12. Функции распределения координат x, y дырки в основном состоянии (a, b), первом возбуждённом (c, d) и втором возбуждённом (e, f) состояниях в квантовой точке Ge/Si. Левая часть рисунка (a, c, e) относится к случаю резких границ Ge нанокластера, правая часть (b, d, f) – к случаю размытой границы со стороны основания пирамиды. Более тёмные области соответствуют большей плотности вероятности. Квадратами обозначены границы пирамидального кластера.

Размытие гетерограницы приводит к исчезновению эффекта пониженной симметрии,^{*} как видно из рис. 3.12 *b,d,e*, — направления $[110]$ и $[\bar{1}10]$ становятся эквивалентными. Это сопровождается уменьшением расщепления уровней p -состояний с ≈ 7 мэВ до ≈ 3 мэВ. Разница энергий p -образных состояний (d) и (f) в случае размытой границы связана со спин-орбитальным взаимодействием. Действительно, состояния (d) и (f) различаются тем, что в одном из них орбитальный момент и эффективный спин дырки сонаправлены, а в другом — противоположно направлены.

^{*} Это можно понять следующим образом. В решётке типа алмаза каждая межатомная связь принадлежит одной из двух плоскостей: (110) или $(\bar{1}10)$. Причём связи, соединяющие атомы двух соседних монослоёв (001) , либо все лежат в плоскости (110) , либо в плоскости $(\bar{1}10)$. Поэтому в структуре с атомно-гладкими границами раздела все связи Si-Ge на нижней границе Ge слоя «выстраиваются» либо в плоскости (110) , либо в $(\bar{1}10)$. Так как связи Si-Ge отличаются по своим свойствам от связей Si-Si и Ge-Ge, то преобладание связей Si-Ge в одной из двух указанных плоскостей может привести, например, к различию эффективных масс в направлениях $[110]$ и $[\bar{1}10]$. Если теперь «размыть» границу раздела, то в полученной структуре будет равное количество связей Si-Ge, ориентированных параллельно (110) и $(\bar{1}10)$. Поэтому направления $[110]$ и $[\bar{1}10]$ становятся эквивалентными с точки зрения электронных свойств при размытии гетерограницы.

Выводы к главе 3

Предложен оптимальный набор параметров sp^3 -модели сильной связи для моделирования дырочных состояний в гетероструктурах Si-Ge. Данный набор параметров обеспечивает правильные значения эффективных масс тяжёлых и лёгких дырок и констант деформационного потенциала.

На основе метода сильной связи вычислен энергетический спектр дырки, локализованной в квантовой точке Ge/Si пирамидальной формы. Энергетические зазоры между уровнями размерного квантования дырки остаются практически неизменными при изменении размеров квантовой точки в диапазоне 8–15 нм. Полученные значения энергии основного состояния и энергии кулоновского взаимодействия дырок в основном состоянии согласуются с экспериментальными данными. В то же время расчёт даёт заниженное значение (по сравнению с экспериментальным) энергетического зазора между основным и возбуждённым состояниями. Это различие можно объяснить диффузионным перемешиванием кремния и германия и влиянием сил зеркального изображения. Показано, что при наличии резкой границы раздела двух полупроводников возникает расщепление энергетических уровней вследствие понижения симметрии структуры. Установлено, что приближение сильной связи и приближение эффективной массы дают близкие результаты для энергетического спектра дырок.

Анализ пространственной конфигурации волновых функций показал, что переходы между уровнями размерного квантования дырки могут возбуждаться излучением, поляризованным в плоскости основания Ge пирамиды, что подтверждается экспериментальными данными. Основное состояние дырки имеет s -образную волновую функцию, а 1-е и 2-е возбуждённые состояния имеют p -образные волновые функции. Эти состояния образованы главным образом из состояний подзоны тяжёлых дырок, с небольшой (15–20%) примесью состояний лёгких дырок. Вклад лёгких дырок растёт по мере возбуждения, достигая ~40% для высших возбуждённых состояний.

ГЛАВА 4. ЭКСИТОНЫ И ЭКСИТОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

4.1. Описание модели

Настоящая глава посвящена процессам в Ge/Si квантовых точках, происходящим с участием *электронов*. К таким процессам относятся: генерация и рекомбинация электронно-дырочных пар, захват и эмиссия электронов квантовыми точками. Характерной чертой этих процессов является то, что в начальном или в конечном состоянии (или в обоих состояниях) в квантовой точке локализованы *и* электроны, *и* дырки. Такие состояния можно рассматривать как *экситонные комплексы*, захваченные квантовой точкой. В частном случае, когда имеются только один электрон и одна дырка, мы будем говорить об *экситоне*, удерживаемом квантовой точкой; когда число электронов и число дырок равно двум — о *биэкситоне*.

Экспериментальные исследования, в которых играют роль электроны в Ge/Si квантовых точках, можно разделить на две группы:

- 1) поглощение света [55] и люминесценция [28] в структурах с квантовыми точками;
- 2) фотопроводимость кремния *n*-типа, содержащего слои квантовых точек [135].

Измеряемые величины в этих экспериментах связаны с энергиями экситонных комплексов. Так, при поглощении света энергия фотона равна разности между начальной и конечной энергией системы электронов и дырок в квантовой точке. В экспериментах второго типа изменение проводимости при освещении определяется энергией связи электрона в квантовой точке (см. § 4.4), которая также равна разности энергий двух состояний электронной подсистемы: с дополнительным электроном в квантовой точке и без него.

Отметим, что в реальных экспериментальных ситуациях есть возможность изменять среднее число электронов и дырок в квантовых точках. Например, с помощью подсветки

светом, вызывающим генерацию электронно-дырочных пар в кремниевой матрице, можно увеличивать число захваченных точками электронов и дырок [55,135]. Кроме того, можно регулировать среднее число захваченных дырок, поместив квантовые точки в области *p-n*-перехода и варьируя приложенное к нему напряжение [55].

Для интерпретации экспериментальных данных нужна математическая модель, способная дать информацию об энергии экситонного комплекса, удерживаемого Ge/Si квантовой точкой, как функции числа электронов и дырок, входящих в его состав. В данной главе будет описана такая модель и представлены полученные с её помощью результаты.

При построении модели наиболее важными являются следующие обстоятельства:

- Ge в Si — это гетеросистема 2-го типа, в которой Ge кластер является потенциальной ямой для дырок, но *не* является потенциальной ямой для электронов (см. рис. 3.1). Поэтому электроны, удерживаемые квантовой точкой, локализованы не внутри Ge кластера, а в окружающей его матрице Si.
- Захват электронов квантовой точкой возможен в результате двух причин:
 - 1) кулоновского притяжения к дыркам, находящимся внутри нанокластера;
 - 2) неоднородности упругой деформации, приводящей к зависимости энергии электрона на дне зоны проводимости от координат. Простые оценки показывают, что эти два эффекта сравнимы по порядку величины. Так, для грубой оценки энергии кулоновского взаимодействия электрона и дырки можно взять энергию взаимодействия двух дырок в квантовой точке, составляющую порядка 50 мэВ (см. § 3.3). Чтобы оценить порядок величины изменения энергии электрона в Si из-за деформации, умножим характерную величину тензора деформации в окрестности Ge кластера ($\sim(0.5\div 1)\cdot 10^{-2}$ — см. § 2.4) на константу деформационного потенциала ($\sim 5\div 10$ эВ в зоне проводимости Si [120]) — получим тоже ~ 50 мэВ.
- Вне Ge кластера максимальная деформация достигается в окрестности вершины пирамиды и под серединой основания пирамиды (см. рис. 2.5). В этих областях

деформация представляет собой сжатие по оси z и растяжение в плоскости xy . Такая деформация приводит к относительному смещению Δ -минимумов зоны проводимости (по отношению друг к другу). В результате самыми низшими минимумами зоны проводимости в деформированном кристалле кремния оказываются две из шести Δ -долин, расположенные на оси z в зоне Бриллюэна ([129], с. 95). Поэтому электрон, захваченный квантовой точкой, в основном состоянии принадлежит одной из указанных двух Δ -долин.

В данной главе мы ограничимся рассмотрением *основного* состояния каждого из экситонных комплексов. Энергия экситонного комплекса складывается из следующих величин:

- 1) суммы потенциальных энергий электронов и дырок, входящих в состав экситонного комплекса;
- 2) суммы кинетических энергий электронов и дырок;
- 3) энергии кулоновского взаимодействия электронов и дырок;
- 4) обменных и корреляционных поправок[†].

Рассмотрим по отдельности эти четыре составляющие энергии системы.

1. Потенциальную энергию электрона в напряжённой гетероструктуре, $U_e(\mathbf{r})$, можно представить как сумму потенциальной энергии без учёта деформации $U_{e0}(\mathbf{r})$ и потенциала $U_{e1}(\mathbf{r})$, связанного с упругой деформацией. В структуре, состоящей из областей кремния и германия, величина U_{e0} выражается в виде[‡]

$$U_{e0}(\mathbf{r}) = E_c^{Ge} \cdot x(\mathbf{r}) + E_c^{Si} \cdot (1 - x(\mathbf{r})), \quad (4.1)$$

* Как и в предыдущих главах, координатные оси выбраны в направлениях $\langle 100 \rangle$, причём ось z направлена вдоль оси симметрии Ge пирамиды.

† Эти поправки представляют собой разность между точной энергией системы и энергией, вычисленной в приближении самосогласованного поля.

‡ Если рассматриваемая структура содержит твёрдый раствор вида $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, $0 < x < 1$, то в данную формулу необходимо добавить квадратичную по x поправку — см. [136].

где $x(\mathbf{r}) = 1$, если радиус-вектор \mathbf{r} указывает на точку внутри области Ge; иначе $x(\mathbf{r}) = 0$. В качестве начала отсчёта энергии примем край зоны проводимости недеформированного кремния; тогда $E_c^{Si} = 0$, а величина E_c^{Ge} равна разрыву зон проводимости между недеформированными Ge и Si.

Деформационная поправка U_{e1} оказывается различной для разных минимумов зоны проводимости. В кремнии вблизи края зоны проводимости имеются шесть Δ -минимумов. Обозначим их символами Δ^{100} , $\Delta^{\bar{1}00}$, Δ^{010} , $\Delta^{0\bar{1}0}$, Δ^{001} и $\Delta^{00\bar{1}}$, в которых верхний индекс указывает направление от центра зоны Бриллюэна к данному минимуму. Тогда U_{e1} имеет следующий вид [120]:

$$\text{для } \Delta^{100} \text{ и } \Delta^{\bar{1}00}: \quad U_{e1}(\mathbf{r}) = \Xi_d \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) + \Xi_u \cdot \varepsilon_{xx}(\mathbf{r}),$$

$$\text{для } \Delta^{010} \text{ и } \Delta^{0\bar{1}0}: \quad U_{e1}(\mathbf{r}) = \Xi_d \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) + \Xi_u \cdot \varepsilon_{yy}(\mathbf{r}),$$

$$\text{для } \Delta^{001} \text{ и } \Delta^{00\bar{1}}: \quad U_{e1}(\mathbf{r}) = \Xi_d \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) + \Xi_u \cdot \varepsilon_{zz}(\mathbf{r}).$$

Здесь Ξ_d и Ξ_u — константы деформационного потенциала, $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ — тензор деформации в точке \mathbf{r} ; $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xx}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{yy}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{zz}(\mathbf{r})$ — след тензора деформации.

Согласно приведённым выше соображениям, при моделировании основного состояния экситонного комплекса достаточно включить в рассмотрение только два из шести Δ -минимумов в Si: Δ^{001} и $\Delta^{00\bar{1}}$. В германии самым низшим минимумом зоны проводимости является L -долина*. Однако переход электрона из Δ -долины кремния в L -долину германия подавлен из-за того, что при таком переходе электрон должен рассеять значительный импульс на границе Si–Ge†. Поэтому мы считаем, что электрон, будучи сосредоточен главным образом в кремнии в Δ^{001} и $\Delta^{00\bar{1}}$ -минимумах, принадлежит тем же Δ -минимумам и внутри Ge кластера.

* Отметим, что под действием деформации порядок следования долин может измениться.

† Вероятность междолинного перехода на гетерогранице исследовалась теоретически в работах [137,138] для структур GaAs/AlGaAs. См. также работу [139].

В результате получим следующее выражение для потенциальной энергии электрона:

$$U_e(\mathbf{r}) = E_c^{Ge} \cdot x(\mathbf{r}) + E_c^{Si} \cdot (1 - x(\mathbf{r})) + \Xi_d \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) + \Xi_u \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{zz}(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Здесь величина E_c^{Ge} , как и E_c^{Si} , относится к Δ -долине.

При рассмотрении потенциала для дырок необходимо учесть, что энергия дырки отсчитывается в обратную сторону по отношению к энергии электрона. Как и для электронов, в качестве начала отсчёта энергии дырки выберем край зоны проводимости недеформированного кремния. Потенциальную энергию дырки без учёта деформации, U_{h0} , можно записать в виде, аналогичном (4.1):

$$U_{h0}(\mathbf{r}) = E_v^{Ge} \cdot x(\mathbf{r}) + E_v^{Si} \cdot (1 - x(\mathbf{r})), \quad (4.3)$$

где величина E_v^{Si} равна ширине запрещённой зоны кремния (1.12 эВ при 300 К), а разность $E_v^{Si} - E_v^{Ge}$ равна разрыву валентной зоны между ненапряженными Si и Ge.

Влияние деформации на валентную зону описывается добавкой \hat{H}_ε к гамильтониану, приведённой в § 3.2 (стр. 120). Положение краёв подзон валентной зоны можно получить (в 6-зонном приближении) путём диагонализации матрицы $\hat{H}_\varepsilon + \hat{H}_{so}$, где слагаемое \hat{H}_{so} описывает спин-орбитальное взаимодействие*. Деформация в центральной области Ge нанокластера (где в основном сосредоточена волновая функция локализованной дырки) имеет вид растяжения по оси z ($\varepsilon_{zz} > 0$) и сжатия по x, y ($\varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{yy} < 0$). Такая деформация вызывает снятие вырождения ветвей лёгких и тяжёлых дырок в Γ -точке зоны Бриллюэна, причём на краю валентной зоны оказывается подзона тяжёлых дырок (см. рис. 3.9 в § 3.4).

Как было показано в § 3.4, преобладающий вклад в волновые функции дырок в квантовой точке вносят состояния *тяжёлых дырок*, но также присутствуют вклады ветви лёгких дырок и отщеплённой спин-орбитальным взаимодействием ветви. В настоящей главе, однако, будет использовано упрощённое описание дырочных состояний с помощью

* В приближении, учитывающем только лёгкие и тяжёлые дырки, спектр дырок в деформированном кристалле определяется формулами (30.5–30.8) из книги [122].

однозонной модели, — а именно, как состояний *только тяжёлых дырок*. (Под состояниями тяжёлых дырок здесь подразумеваются состояния с эффективным спином $J = \frac{3}{2}$ и его проекцией на ось z $J_z = \pm \frac{3}{2}$.) Это упрощение оправданно тем, что здесь нас интересуют в основном свойства, связанные с *электронами*; в то же время упрощённое рассмотрение дырок позволяет значительно сократить затраты памяти и машинного времени.

В однозонной модели упрощается и описание влияния деформации на потенциальную энергию дырки. Действительно, легко заметить, что недиагональные компоненты тензора деформации ε_{xy} , ε_{xz} и ε_{yz} входят в \hat{H}_ε только в виде слагаемых, «перемешивающих» состояния тяжёлых дырок ($J_z = \pm \frac{3}{2}$) с состояниями лёгких дырок ($J = \frac{3}{2}, J_z = \pm \frac{1}{2}$) и дырок в отщеплённой зоне ($J = \frac{1}{2}$), а также лёгкие дырки с дырками в отщеплённой зоне*. Поскольку однозонная модель не учитывает этого перемешивания, то компоненты ε_{xy} , ε_{xz} и ε_{yz} в этой модели не влияют на потенциальную энергию дырки. Далее, то же самое можно сказать и о разности $(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$. Поэтому при вычислении потенциальной энергии можно считать, что $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = 0$ и $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_{zz})$. Деформация такого вида, согласно [120], приводит к смещению зоны тяжёлых дырок на величину

$$\begin{aligned} a_v \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) - b \cdot (\varepsilon_{zz}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{xx}(\mathbf{r})) = \\ = a_v \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) - b \cdot \left(\frac{3}{2} \varepsilon_{zz}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \varepsilon(\mathbf{r}) \right), \end{aligned} \quad (4.4)$$

где a_v и b — деформационные потенциалы валентной зоны.

Объединяя (4.3) и (4.4), получаем формулу для потенциала дырки $U_h(\mathbf{r})$ в однозонной модели†:

$$U_h(\mathbf{r}) = E_v^{Ge} \cdot x(\mathbf{r}) + E_v^{Si} \cdot (1 - x(\mathbf{r})) - a_v \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) + b \cdot \left(\frac{3}{2} \varepsilon_{zz}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \varepsilon(\mathbf{r}) \right). \quad (4.5)$$

* Матрицу \hat{H}_ε в представлении (J, J_z) можно получить из формулы (24.10) в [122], заменив в ней величины F, G, H, I на f, g, h, j , определённые там же, формула (30.4).

† С учётом того, что энергия дырки отсчитывается в обратную сторону, выражение (4.4) добавлено со знаком минус.

Для простоты будем считать, что деформационные потенциалы (как для электронов, так и для дырок) постоянны на протяжении всей структуры. (На самом деле деформационные потенциалы в Si и в Ge различаются, хотя и имеют близкие значения.) Так как в рассматриваемой структуре электроны находятся преимущественно в Si, а дырки в Ge, то для величин Ξ_d и Ξ_u , относящиеся к зоне проводимости, будем использовать «кремниевые» значения: $\Xi_d = 1.28$ эВ, $\Xi_u = 8.7$ эВ, а для a_v и b (деформационных потенциалов валентной зоны) — «германиевые» значения: $a_v = 1.24$ эВ, $b = -2.9$ эВ. Все эти величины взяты из работы [120]*.

Найдём теперь значения потенциальных энергий в недеформированных кремнии и германии: E_c^{Si} , E_c^{Ge} , E_v^{Si} и E_v^{Ge} . Согласно сделанному выше выбору начала отсчёта энергии (рис. 4.1 а), получим $E_c^{Si} = 0$ и $E_v^{Si} = 1.12$ эВ (ширина запрещённой зоны Si). Чтобы определить E_v^{Ge} , заметим, что в структуре, представляющей собой псевдоморфную плёнку Ge(001) в Si (рис. 4.1 б), разрыв валентных зон составляет около 0.75 эВ [115,121]. В такой структуре кремний является недеформированным ($\epsilon_{\alpha\beta} = 0$), а в германии тензор деформации имеет следующую величину: $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -0.04$, $\epsilon_{zz} = 0.03$, $\epsilon_{xy} = \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = 0$.[†] Следовательно, потенциальная энергия дырки в данной структуре в кремнии равна E_v^{Si} , а в германии, согласно (4.5), равна $E_v^{Ge} - a_v \epsilon + b(\frac{3}{2} \epsilon_{zz} - \frac{1}{2} \epsilon)$, где $\epsilon = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = -0.05$. Отсюда получаем равенство

$$E_v^{Ge} - a_v \epsilon + b(\frac{3}{2} \epsilon_{zz} - \frac{1}{2} \epsilon) = E_v^{Si} - 0.75 \text{ эВ},$$

из которого следует, что $E_v^{Ge} = 0.51$ эВ. Для нахождения E_c^{Ge} воспользуемся данными о ширине запрещённой зоны E_g^{Ge} и разности энергий электрона в L - и Δ -долине $E_{L\Delta}^{Ge}$ в

* Вместо Ξ_d , в [120] приведено значение гидростатического деформационного потенциала $a_c = 4.18$ эВ (для Si). Связь между Ξ_d и a_c следующая: $a_c = \Xi_d + \frac{1}{3} \Xi_u$.

[†] Мы воспользовались способом подсчёта деформации из работы [120].

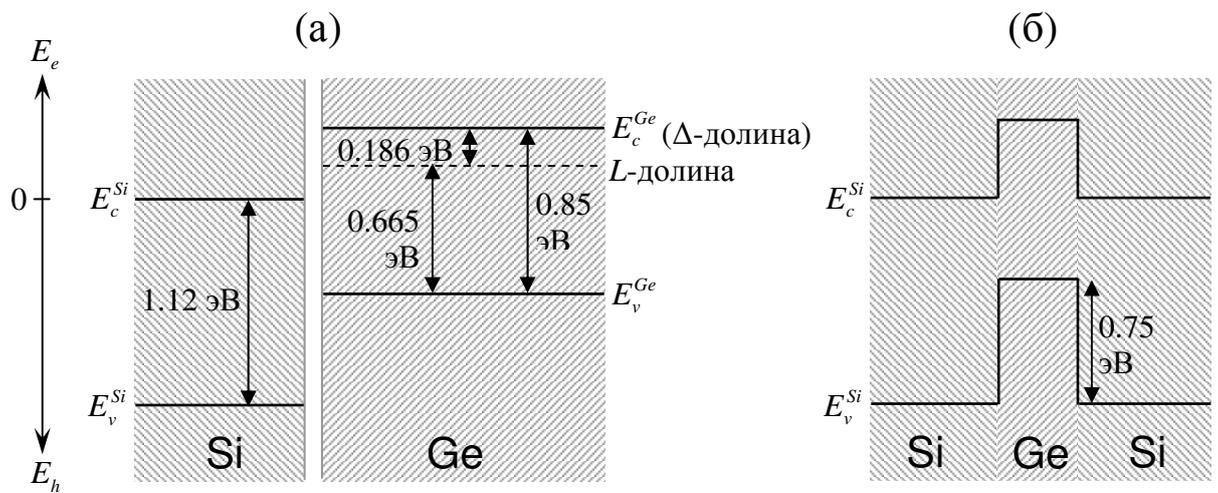


Рис. 4.1. Схема выравнивания валентных зон и зон проводимости (Δ -долина) кремния и германия: (а) ненапряжённые Si и Ge; (б) плёнка Ge(001) в ненапряжённой матрице Si. Слева показана шкала энергий электрона (E_e) и дырки (E_h).

германии. Согласно [129], $E_g^{Ge} = 0.665$ эВ и $E_{L\Delta}^{Ge} = 0.186$ эВ. Следовательно, интервал энергии между E_v^{Ge} и E_c^{Ge} равен $E_g^{Ge} + E_{L\Delta}^{Ge} = 0.85$ эВ (рис. 4.1 а). Отсюда $E_c^{Ge} = 0.85$ эВ – $E_v^{Ge} = 0.34$ эВ.

Распределение упругой деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ в структуре Ge/Si вычислялось в рамках модели Китинга [89] с помощью метода, изложенного в главе 2. Затем потенциальная энергия электронов ($U_e(\mathbf{r})$) и дырок ($U_h(\mathbf{r})$) определялась по формулам (4.2) и (4.5).

2. Для описания состояний электронов и дырок в составе экситонного комплекса будет использован метод эффективной массы. Применение метода эффективной массы для электронов оправдано тем, что они не «замкнуты» в пределах кластера Ge, и поэтому характерные размеры области локализации электронов велики по сравнению с постоянной решётки. Состояния дырок в данной главе рассматриваются упрощённым образом, как указывалось выше, поэтому и для дырок уместно использование метода эффективной массы (а не метода сильной связи, как в главе 3).

Чтобы избежать усложнений, связанных со скачком массы на гетерогранице [140], приравняем друг к другу эффективные массы в Si и Ge. В качестве эффективной массы электрона и в кремнии, и в германии будем использовать значение, относящееся к кремнию. Для эффективной массы дырки примем значение, относящееся к германию. Ошибка при вычислении энергии экситонного комплекса, возникающая из-за неучёта различия эффективных масс в Si и Ge, незначительна. Действительно, кластер Ge является высоким потенциальным барьером для электронов, и поэтому его точные параметры несущественны; в первом приближении можно было бы заменить его «бесконечной стенкой»*.

* Заметим, однако, что характеристики экситона, определяющиеся *локальным* взаимодействием электрона с дыркой (например, время рекомбинации, энергия обменного взаимодействия) существенно зависят от проникновения электронов в германий и дырок в кремний. При вычислении таких характеристик, по-видимому, нужно принимать во внимание различие масс носителей в областях Si и Ge.

Кинетическая энергия электрона в Δ^{001} и $\Delta^{00\bar{1}}$ -долинах выражается в виде дифференциального оператора

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{xy}^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (4.6)$$

Величины m_z^* и m_{xy}^* представляют собой продольную и поперечную эффективные массы электрона. Согласно справочным данным для кремния [129], мы принимаем следующие значения: $m_z^* = 0.92 \cdot m_0$, $m_{xy}^* = 0.19 \cdot m_0$; m_0 — масса свободного электрона.

Рассмотрим теперь кинетическую энергию тяжёлых дырок. Под действием деформации указанного выше вида (сжатие по x и растяжение по z) зона тяжёлых дырок в Ge отщепляется от зоны лёгких дырок, и поверхности постоянной энергии вблизи экстремума (Γ -точки) приобретают форму эллипсоидов вращения, ось симметрии которых совпадает с осью z . Кинетическая энергия тяжёлой дырки в деформированном Ge в пределе малых энергий имеет вид (4.6) со следующими значениями эффективных масс ([122], с. 396):

$$m_{xy}^* = \frac{m_0}{\gamma_1 + \gamma_2} = 0.057 \cdot m_0, \quad m_z^* = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2} = 0.204 \cdot m_0, \quad (4.7)$$

где $\gamma_1 = 13.38$, $\gamma_2 = 4.24$, $\gamma_3 = 5.69$ — параметры Латтинжера в Ge [129].

Как видно из рис. 3.9 б, зона тяжёлых дырок сохраняет параболичность при изменении компоненты квазиимпульса k_z в широких пределах. Поэтому приведённое выше значение m_z^* , относящееся к точке экстремума, остаётся справедливым и при довольно больших кинетических энергиях дырки в квантовой точке (0.3÷0.5 эВ). Отметим, что величина m_z^* из (4.7) является также эффективной массой тяжёлых дырок в направлении $\langle 100 \rangle$ в недеформированном Ge.

Иначе обстоит дело с m_{xy}^* . На рис. 4.2 показана зависимость энергии от x -компоненты квазиимпульса в деформированном Ge, рассчитанная по 6-зонной модели. Видно, что зона тяжёлых дырок (hh) параболична только в диапазоне кинетических энергий 0÷0.03 эВ. Таким

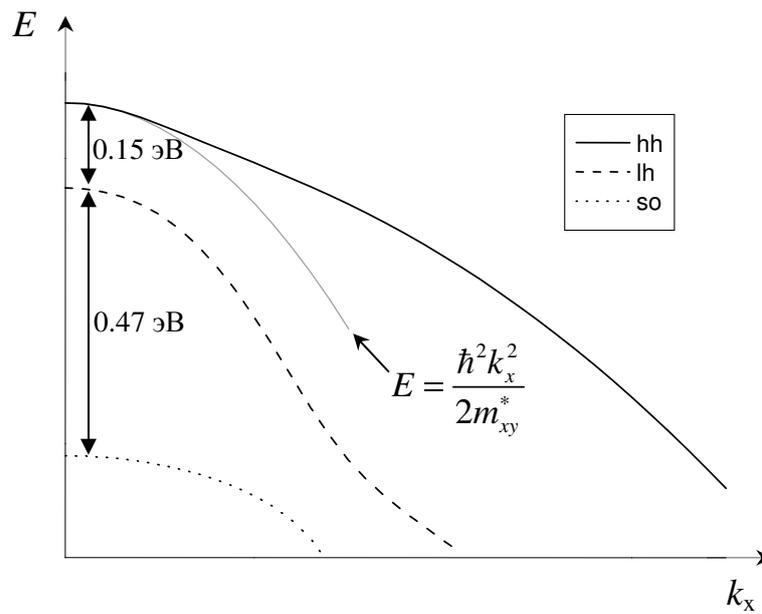


Рис. 4.2. Зависимость энергии дырки от волнового вектора в валентной зоне деформированного Ge. Волновой вектор направлен вдоль оси x . Величина деформации выбрана такой же, как в центре Ge/Si нанокластера: $\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=-0.035$, $\varepsilon_{zz}=0.02$. Символами hh , lh и so обозначены ветви тяжёлых дырок, лёгких дырок и отщеплённой зоны. Серым цветом показана аппроксимация ветви hh параболой.

образом, значение m_{xy}^* из (4.7) не может быть использовано для моделирования состояний дырок в квантовых точках.

Чтобы получить приемлемое значение m_{xy}^* , мы исходили из усреднённой по всем направлениям массы тяжёлых дырок m_h^* в недеформированном германии. Согласно [129], $m_h^* = m_0 / (\gamma_1 - 0.8\gamma_2 - 1.2\gamma_3) = 0.316 \cdot m_0$. Потребуем, чтобы среднее геометрическое трёх эффективных масс, соответствующих направлениям x , y и z , было равно m_h^* :

$$(m_{xy}^* \cdot m_{xy}^* \cdot m_z^*)^{1/3} = m_h^*. \quad (4.8)$$

Это условие обеспечивает правильную плотность состояний валентной зоны в нашей модели и, как следствие, правильное распределение энергетических уровней в квазиклассическом пределе (для кинетических энергий, больших, чем деформационное расщепление валентной зоны). Из (4.8) получаем:

$$m_{xy}^* = \sqrt{(m_h^*)^3 / m_z^*} = 0.393 \cdot m_0.$$

Таким образом, и для дырок, и для электронов кинетическая энергия принимается в виде выражения (4.6) с анизотропной эффективной массой. В качестве эффективных масс для электронов взяты продольная и поперечная массы в Δ -долине кремния: $m_z^* = 0.92 \cdot m_0$, $m_{xy}^* = 0.19 \cdot m_0$. Величина m_z^* для дырок определяется выражением (4.7), а величина m_{xy}^* — с помощью (4.8): $m_z^* = 0.204 \cdot m_0$, $m_{xy}^* = 0.393 \cdot m_0$.

3. Взаимодействие между носителями заряда (электронами и дырками) в квантовой точке моделировалось кулоновским потенциалом:

$$U_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4.9)$$

где i, j — номера двух взаимодействующих частиц, $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, q_i, q_j$ — их радиус-векторы и заряды, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Для описания взаимодействий

электрон-электрон и электрон-дырка использовалось значение диэлектрической проницаемости в кремнии: $\epsilon = 11.9$, а для взаимодействий дырка-дырка — значение ϵ в германии: $\epsilon = 16$ (так как дырки локализованы внутри Ge кластера). Полная энергия электростатического взаимодействия является суммой потенциалов вида (4.9) по всем парам частиц (i, j) .

4. Моделирование состояний экситонных комплексов в данной главе выполнялось в рамках приближения самосогласованного поля (приближения Хартри). Таким образом, обменные и корреляционные поправки к энергии экситонного комплекса *не учитывались*.

Чтобы обосновать справедливость этого приближения, оценим характерные величины обменных и корреляционных эффектов. *Обменное взаимодействие* приводит к расщеплению энергетических уровней системы на подуровни, соответствующие различным спиновым состояниям. Величина расщепления, связанного с обменным взаимодействием электрона и дырки в экситоне, зависит от пространственного разделения электрона и дырки (чем они ближе друг к другу, тем больше расщепление) и от их разделения в импульсном пространстве (т. е. от того, является ли экситон прямым или непрямым). Для оценки воспользуемся данными по обменному взаимодействию в системе GaAs/Al_xGa_{1-x}As. В GaAs квантовых ямах 1-го типа, а также в объёмном GaAs, наблюдалось обменное расщепление уровней экситонов на величины порядка $10^{-5} \div 10^{-4}$ эВ (см. работу [141] и ссылки в ней). Эти результаты относятся к *прямым* экситонам, в которых и электроны и дырки принадлежат Г-минимумам зоны Бриллюэна. По сравнению с этим случаем, обменное взаимодействие в *непрямых* экситонах (дырки в Г-точке, электроны в X-точке) оказывается подавленным; так, для непрямых экситонов в квантовых ямах 2-го типа GaAs/AlAs расщепление составляет $10^{-6} \div 10^{-5}$ эВ [142,143]. Учитывая схожесть зонных структур Ge и GaAs, можно сделать вывод, что обменное расщепление экситонных уровней в Ge/Si квантовых точках, по-видимому, пренебрежимо мало по отношению к характерным энергиям электронов и дырок и к энергии кулоновского взаимодействия ($\sim 10^{-2} \div 10^{-1}$ эВ).

Кроме взаимодействия электрон-дырка, в экситонном комплексе возможно также обменное взаимодействие между электронами, локализованными над и под островком. Как будет видно в дальнейшем (§ 4.2), неоднородная деформация формирует две потенциальные ямы для электронов — в окрестности вершины Ge пирамиды (над Ge кластером) и вблизи середины основания пирамиды (под кластером). Обменное взаимодействие между двумя электронами, принадлежащими разным потенциальным ямам, пропорционально перекрытию их волновых функций (см. [1], задача 1 к § 62). А поскольку они разделены высоким потенциальным барьером Ge кластера, то перекрытие мало. Поэтому обменное взаимодействие электронов должно быть мало по сравнению с их кулоновским взаимодействием.

Некоторое представление о величине *корреляционных поправок* к энергии экситонного комплекса можно получить, заменив реальный потенциал для электронов модельным параболическим потенциалом. Энергию двух электронов в параболическом потенциале легко вычислить как в приближении самосогласованного поля, так и точно (воспользовавшись разделением переменных). Разница между точной и приближенной энергиями связана с корреляциями координат электронов, — это и есть корреляционная поправка. Используя параболический потенциал $U(x, y, z) = k_{\perp}(x^2 + y^2)/2 + k_{\parallel}z^2/2$ с «коэффициентами жёсткости» $k_{\perp} = 0.0036$ эВ/нм², $k_{\parallel} = 0.032$ эВ/нм²,* эффективные массы $m_{xy}^* = 0.19 \cdot m_0$, $m_z^* = 0.92 \cdot m_0$ и диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 11.9$, получим корреляционную поправку $\Delta E_{corr} = -2.7$ мэВ. Эта величина также мала по сравнению с характерными энергиями экситонного комплекса. Такой же порядок величины можно ожидать и для поправок, связанных со взаимодействиями электрон-дырка и дырка-дырка.

* Такие значения «коэффициентов жёсткости» дают среднеквадратичные отклонения координат электрона $\delta x = \delta y = 2.3$ нм и $\delta z = 0.9$ нм, типичные для электронов, захваченных Ge квантовой точкой (см. § 4.2).

В приближении Хартри волновая функция Ψ системы частиц выражается в виде произведения одночастичных функций $\psi_1 \dots \psi_n$:

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_n(\mathbf{r}_n),$$

где n — число частиц (электронов и дырок), $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n$ — их радиус-векторы. Одночастичные волновые функции удовлетворяют самосогласованной системе уравнений Шрёдингера:

$$\begin{cases} (U_1(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r})) \cdot \psi_1(\mathbf{r}) + \hat{T}_1 \psi_1(\mathbf{r}) = E_1 \cdot \psi_1(\mathbf{r}) \\ \vdots \\ (U_n(\mathbf{r}) + V_n(\mathbf{r})) \cdot \psi_n(\mathbf{r}) + \hat{T}_n \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \cdot \psi_n(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (4.10)$$

Здесь $U_i(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия i -й частицы во внешнем поле; $V_i(\mathbf{r})$ — электростатическая потенциальная энергия для i -й частицы, создаваемая всеми остальными частицами; \hat{T}_i — оператор кинетической энергии i -й частицы; E_i — энергия i -й частицы в самосогласованном поле. Потенциальная энергия $U_i(\mathbf{r})$ берётся в виде (4.2) или (4.5), в зависимости от того, является ли i -я частица электроном или дыркой. В качестве кинетической энергии \hat{T}_i будет использовано выражение (4.6), в котором эффективные массы m_{xy}^* и m_z^* зависят от типа i -й частицы (электрон или дырка). Функция $V_i(\mathbf{r})$ есть потенциальная энергия i -й частицы в поле распределённого заряда остальных частиц:

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \left(\int U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j) \cdot |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j \right), \quad (4.11)$$

где U_{ij} — кулоновский потенциал (4.9) взаимодействия i -й и j -й частиц.

Перечислим значения параметров, входящих в выражения (4.2), (4.5), (4.6) и (4.9):

$$\Xi_d = 1.28 \text{ эВ}; \quad \Xi_u = 8.7 \text{ эВ}; \quad a_v = 1.24 \text{ эВ}; \quad b = -2.9 \text{ эВ}; \quad E_c^{Si} = 0; \quad E_c^{Ge} = 0.34 \text{ эВ}; \quad E_v^{Si} = 1.12 \text{ эВ};$$

$$E_v^{Ge} = 0.51 \text{ эВ}; \quad m_{xy}^*/m_0 = 0.19 \text{ для электронов и } 0.393 \text{ для дырок}; \quad m_z^*/m_0 = 0.92 \text{ для электронов}$$

и 0.204 для дырок; $\varepsilon = 11.9$ для взаимодействий электрон-электрон и электрон-дырка, $\varepsilon = 16$ для взаимодействий дырка-дырка.

При решении системы (4.10) необходимо принимать во внимание принцип запрета Паули. В соответствии с этим принципом, одинаковую волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ могут иметь не более двух дырок и не более четырёх электронов. Наличие спиновой степени свободы (которая не входит в (4.10) в явном виде) позволяет двум дыркам находиться в состояниях с одинаковой $\psi(\mathbf{r})$. У электронов, кроме спина, имеется ещё дополнительная степень свободы, связанная с наличием двух эквивалентных долин — Δ^{001} и $\Delta^{00\bar{1}}$. Поэтому четыре электрона могут иметь одинаковую (огигающую) волновую функцию — два электрона (с противоположными спинами) в Δ^{001} -долине и ещё два электрона в $\Delta^{00\bar{1}}$ -долине. Учёт принципа Паули сводится к отбрасыванию тех решений системы (4.10), которые не удовлетворяют сформулированному здесь условию.

Чтобы найти полную энергию E системы частиц (экситонного комплекса), надо заметить, что в сумме $E_1 + \dots + E_n$ электростатическое взаимодействие учитывается дважды (см. [1], § 69). Поэтому E получается из суммы $E_1 + \dots + E_n$ вычитанием среднего значения этого взаимодействия:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\int V_i(\mathbf{r}) \cdot |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right). \quad (4.12)$$

Численное решение системы уравнений Шрёдингера осуществлялось с помощью метода конечных разностей. Для этого была выбрана кубическая сетка с шагом, равным постоянной решётки кремния (0.54 нм)*. Чтобы получить значения потенциальных энергий U_e и U_h в узлах сетки, сначала по формулам (4.2) и (4.5) вычислялись U_e и U_h для каждого атома, используя результаты расчёта деформации в модели Китинга (см. главу 2) и способ пересчёта смещений атомов в компоненты тензора деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$, описанный в § 2.4. Затем величины U_e и U_h для каждого узла сетки определялись путём усреднения по атомам, ближайшим к данному узлу.

* Вводить более мелкую сетку было бы превышением точности метода эффективной массы, так как огигающая волновая функция не имеет смысла на масштабах, меньших чем постоянная решётки.

Действие оператора кинетической энергии \hat{T} вида (4.6) на волновую функцию ψ , представленную на сетке, задавалось с помощью следующей разностной схемы:

$$\begin{aligned} (\hat{T}\psi)_{i,j,k} = & \frac{\hbar^2}{2m_{xy}^*a^2} (4\psi_{i,j,k} - \psi_{i-1,j,k} - \psi_{i+1,j,k} - \psi_{i,j-1,k} - \psi_{i,j+1,k}) + \\ & + \frac{\hbar^2}{2m_z^*a^2} (2\psi_{i,j,k} - \psi_{i,j,k-1} - \psi_{i,j,k+1}), \end{aligned}$$

где целочисленные индексы i, j, k соответствуют координатам x, y, z узла; a — шаг сетки.

Для вычисления электростатических потенциалов V_i нужно заменить в (4.11) интегрирование по $d\mathbf{r}_j$ суммированием по всем узлам сетки. Такая же замена интегрирования суммированием требуется и в формуле (4.12) для полной энергии E . Необходимо отметить, что в сумме, происходящей из интеграла в (4.11), одно из слагаемых формально обращается в бесконечность, — а именно, слагаемое с $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}$. В реальности это слагаемое, описывающее взаимодействие двух частиц в окрестности одного и того же узла сетки, очевидно, является конечным. Мы выбрали его равным $2.84 \cdot q_i q_j / (4\pi\epsilon_0 \epsilon a)$. Такой выбор обеспечивает правильное значение электростатического потенциала, создаваемого распределённым зарядом, с точностью до $o(a^2)$.

Система уравнений (4.10) решалась посредством итерирования. Каждый шаг итерации состоял из следующих этапов: вычисление потенциала $V_1(\mathbf{r})$ согласно формуле (4.11); решение уравнения Шрёдингера для волновой функции ψ_1 ; вычисление потенциала $V_2(\mathbf{r})$; нахождение волновой функции ψ_2 ; и т. д. Уравнения Шрёдингера решались с помощью релаксационного метода, описанного в § 7.4 книги [124] (см. также [125,126]). Чтобы получить основное состояние экситонного комплекса, каждая волновая функция бралась в основном состоянии, либо (если основное состояние уже было занято предыдущими

волновыми функциями) в первом незанятом возбуждённом состоянии. Выполнение итераций прекращалось, когда изменение энергии каждой частицы на последней итерации составляло менее 0.1 мэВ. После этого по формуле (4.12) определялась энергия экситонного комплекса.

Размеры сетки составляли $50 \times 50 \times 60$ узлов, или приблизительно $27 \times 27 \times 32$ нм. Чтобы уменьшить ошибку, связанную с конечной протяжённостью сетки, расчёт проводился дважды: с граничными условиями Дирихле ($\psi = 0$ на границе расчётной области), что даёт оценку сверху для энергий размерного квантования, и с граничными условиями Неймана ($\partial\psi/\partial n = 0$, где n — нормаль к границе), что даёт оценку снизу. Для указанных размеров сетки разница между энергиями экситонных комплексов, вычисленными с разными граничными условиями, не превышала 0.5 мэВ (при количестве электронов ≤ 8). В качестве окончательного ответа бралось среднее арифметическое двух результатов.

Результаты, полученные с помощью построенной здесь модели, излагаются в дальнейших параграфах настоящей главы. В § 4.2 рассматривается пространственная структура экситонных комплексов. Далее представлены результаты, находящиеся в связи с экспериментальными данными по поглощению света квантовыми точками (§ 4.3) и по фотопроводимости структур с квантовыми точками (§ 4.4).

4.2. Пространственная структура экситона и экситонных комплексов

В данной главе принимается та же модель геометрии квантовой точки, что и в предыдущих главах (см. рис. 2.4). Квантовая точка рассматривается как Ge пирамида с квадратным основанием (001) и боковыми гранями {105}, расположенная поверх Ge плёнки толщиной 5 монослоёв (≈ 0.7 нм). Сверху и снизу пирамида окружена кремнием. Протяжённость пирамиды в направлениях осей x и y составляет 15 нм, высота пирамиды — 1.5 нм.

На рис. 4.3 показана потенциальная энергия для электронов (U_e) и для дырок (U_h) в сечении плоскостью xz , проходящей через ось симметрии пирамиды. Более тёмный цвет обозначает меньшую потенциальную энергию; таким образом, тёмные участки соответствуют потенциальным ямам для электронов и дырок, а светлые участки — потенциальным барьерам.

Как видно на рисунке, в данной структуре имеются две потенциальные ямы для электронов: более глубокая — над вершиной Ge пирамиды (обозначена цифрой 1), и менее глубокая — под Ge кластером (отмечена цифрой 2). Потенциальной ямой для дырок является Ge кластер; в то же время он представляет собой высокий барьер для электронов.

Трёхмерное изображение поверхности постоянного потенциала для электронов в окрестности Ge пирамиды приведено на рис. 4.4. Вблизи Ge кластера потенциал инвариантен относительно поворота на 90° вокруг оси z , что является следствием симметрии пирамиды. Однако на расстоянии более 1.5 нм от пирамиды (по вертикали) потенциал уже имеет аксиальную симметрию, т. е. оказывается нечувствительными к деталям геометрии кластера.

Отметим важное различие между удерживающими потенциалами для электронов и для дырок. Область локализации дырок (Ge кластер) ограничена резкими «стенками», на которых потенциал меняется скачкообразно. Потенциальная яма для электрона ограничена такой «стенкой» только с одной стороны; с противоположной стороны наблюдается плавное нарастание потенциала, связанное с плавной зависимостью деформации от координат. Это

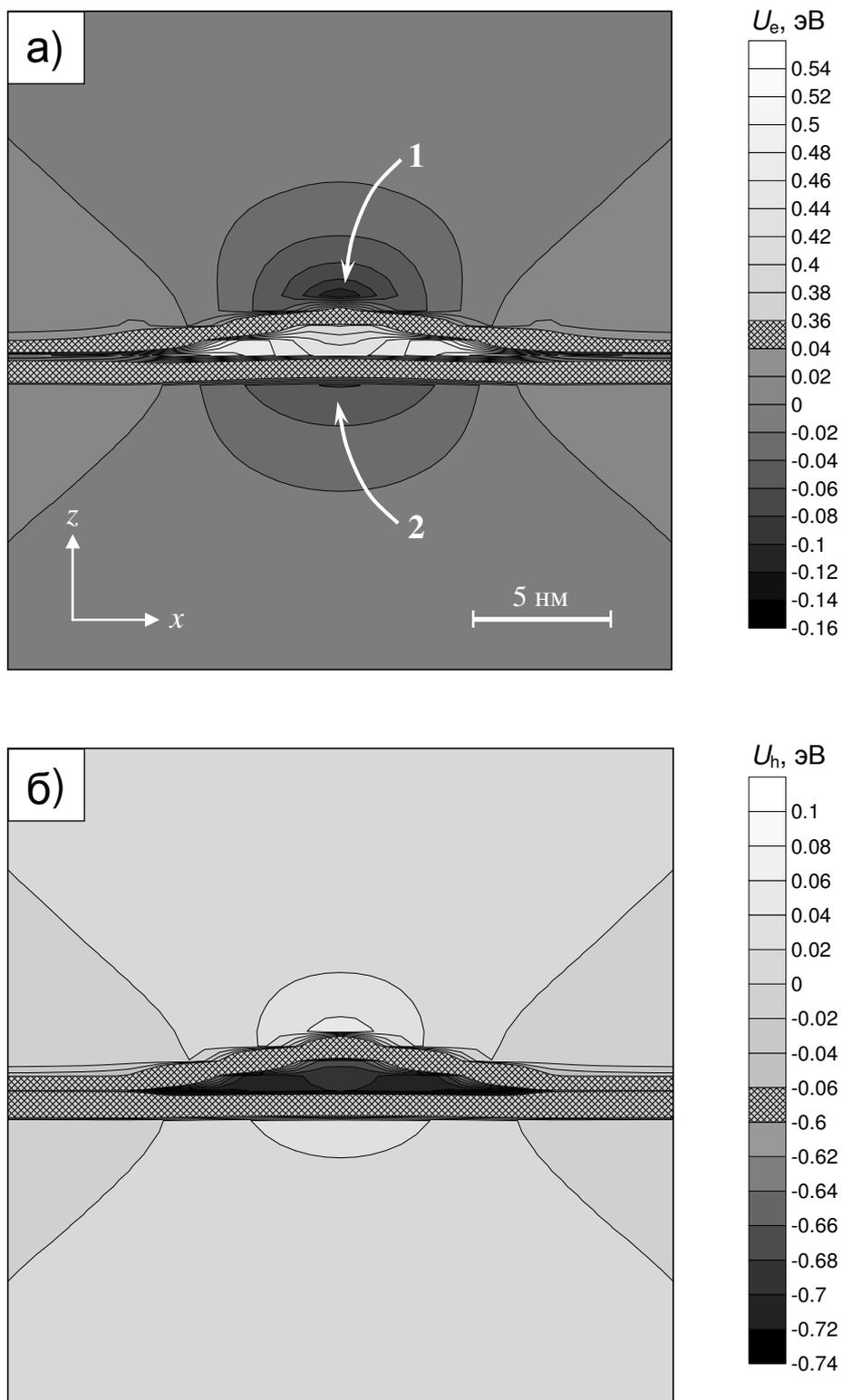


Рис. 4.3. Потенциальная энергия для электронов (а) и для дырок (б) в структуре Ge/Si с квантовой точкой, в сечении плоскостью (100), проходящей через ось симметрии Ge пирамиды. Потенциальная энергия вычислялась по формулам (4.2) и (4.5) на основе распределения деформации, полученного с помощью модели Китинга. Значения энергии для электронов отсчитываются от края зоны проводимости объёмного кремния, а для дырок – от края валентной зоны Si. Цифрами 1 и 2 отмечены две потенциальные ямы для электронов.

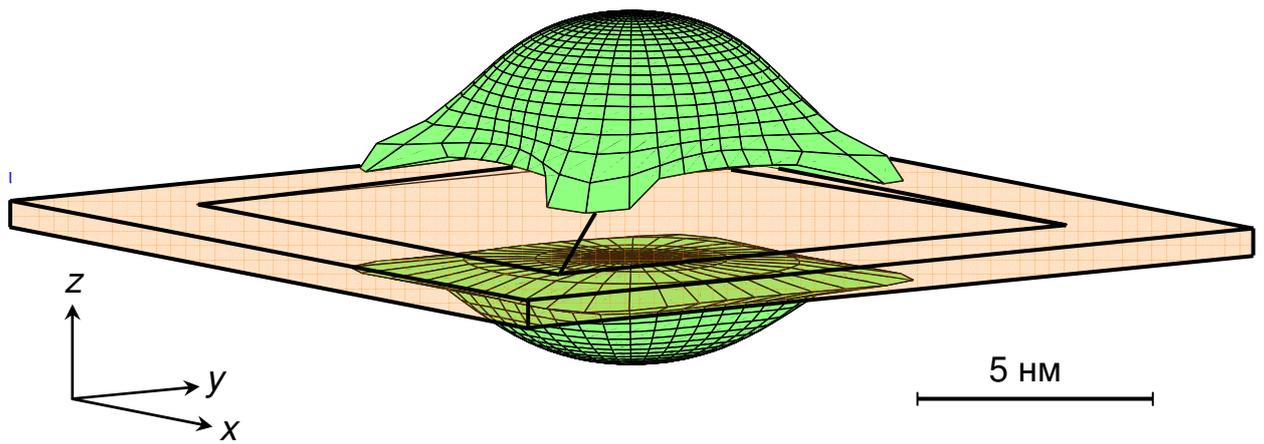


Рис. 4.4. Поверхности постоянного потенциала $U_e = const = -0.03$ эВ для электрона в окрестности Ge пирамиды.

даёт основание предполагать, что состояние электрона должно существенно зависеть от состава экситонного комплекса (т. е. от числа электронов и дырок). Действительно, к исходному потенциалу $U_e(\mathbf{r})$ добавляется кулоновский потенциал остальных электронов и дырок, и градиент результирующего потенциала может значительно отличаться от градиента исходной функции $U_e(\mathbf{r})$. В то же время наличие или отсутствие электронов не должно заметно сказываться на состояниях *дырок*, так как энергия кулоновского взаимодействия мала по сравнению со скачком потенциала на гетерогранице.

Поэтому обсуждение пространственной структуры экситонного комплекса целесообразно начать с рассмотрения его дырочной части. Но сначала, чтобы убедиться в адекватности введённого в § 4.1 однозонного приближения, сравним некоторые характеристики спектра *одной дырки*, вычисленные в однозонной модели и в приближении сильной связи (см. главу 3). В таблице 4.1 приведены значения энергии основного состояния дырки E_0 , разницы между энергиями основного и первого возбуждённого состояний dE_{01} , и протяжённости волновой функции основного состояния дырки вдоль координатных осей, полученные в двух указанных приближениях. В качестве меры протяжённости волновой функции взяты среднеквадратические отклонения координат x, y, z частицы: $\delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$, $\delta y = \sqrt{\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2}$, $\delta z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$, где угловые скобки означают квантовомеханическое среднее. Видно, что различие между результатами, вычисленными в разных моделях, не превышает 15 %. Кроме того, на рис. 4.5 показано, что однозонная модель воспроизводит энергии *всех* уровней дискретного спектра дырки с точностью не хуже 40 мэВ. Сравнение двух моделей показывает, что для описания состояний дырок в составе экситонного комплекса можно пользоваться однозонным приближением.

Как было показано в § 3.4, все состояния дырок в Ge квантовой точке имеют практически одинаковое распределение по координате z . Поэтому здесь достаточно рассмотреть распределения дырок в плоскости xy .

В качестве примера на рис. 4.6 показаны такие распределения для случая экситонного комплекса, содержащего 10 дырок и 10 электронов. Пять частей рисунка соответствуют пяти

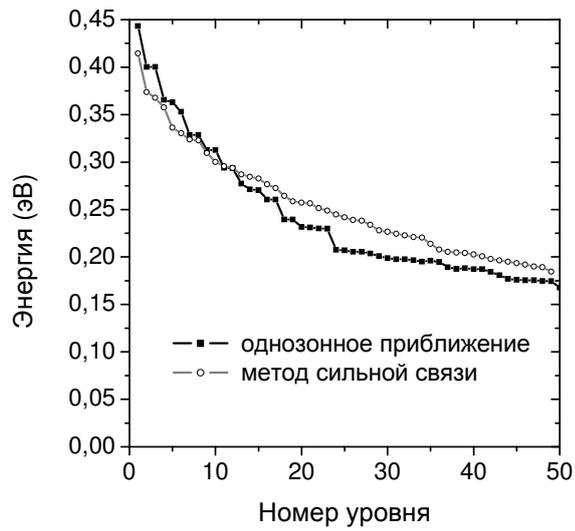


Рис. 4.5. Зависимость энергии дырки в Ge/Si квантовой точке от номера уровня размерного квантования, вычисленная в однозонном приближении (§ 4.1) и в приближении сильной связи (§ 3.2). Нумерация уровней начинается с основного состояния: 1 – основное состояние, 2 – первое возбуждённое, и т. д. Энергия отсчитывается от края валентной зоны Si.

Таблица 4.1. Сравнение характеристик дырки в Ge квантовой точке, вычисленных в двух моделях. E_0 – энергия основного состояния (относительно края валентной зоны Si), dE_{01} – разница между энергиями основного и 1-го возбуждённого состояний, δx , δy , δz – средне-квадратичные отклонения координат дырки x, y, z в основном состоянии.

Параметр	Приближе- ние сильной связи	Однозон- ное приближе- ние
E_0 , мэВ	415	444
dE_{01} , мэВ	41	43
$\delta x, \delta y$, нм	1.72	1.48
δz , нм	0.68	0.60

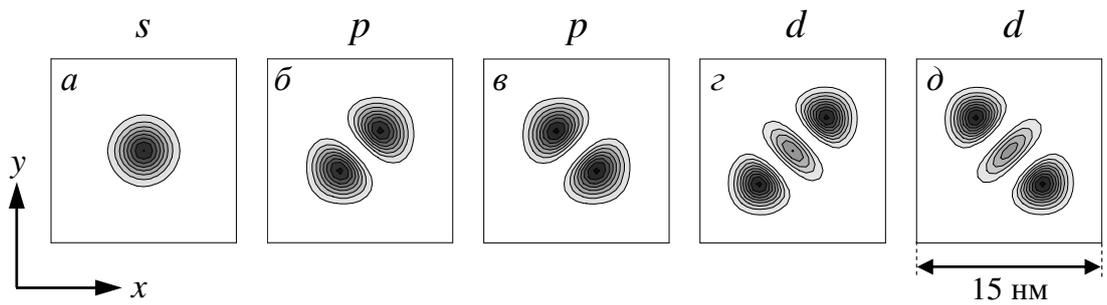


Рис. 4.6. Распределения волновых функций дырок, входящих в состав экситонного комплекса с 10 электронами и 10 дырками в квантовой точке Ge/Si. Более тёмные участки соответствуют большей плотности распределения. Квадратами обозначены границы пирамиды Ge. Символы *s*, *p*, *d* относятся к классификации состояний. Пять частей рисунка (*a*, *б*, *в*, *з*, *д*) соответствуют различным двукратно заполненным состояниям дырок.

двукратно заселённым состояниям дырок. Для классификации состояний удобно использовать обозначения s, p, d, \dots по аналогии с атомными орбиталями. Так, аксиально-симметричное распределение на рис. 4.6 *a* обозначим символом s ; «гантелеобразное» распределение с узловой линией, проходящей через центр симметрии (рис. 4.6 *б, в*), обозначим символом p ; и состояния, представленные на рис. 4.6 *г, д*, отнесём к d -типу*.

Теперь, указывая верхним индексом число частиц в состоянии данного типа (как принято в обозначениях электронных конфигураций атомов), мы можем записать конфигурацию дырочной подсистемы экситонного комплекса с 10 электронами и 10 дырками в виде $s^2 p^4 d^4$.

Нами выполнен расчёт состояний экситонных комплексов, содержащих до 10 электронов и до 10 дырок [55,130,131,144]. Было установлено, что конфигурация состояний дырок не зависит от наличия или отсутствия электронов (как и предполагалось выше). При изменении числа дырок от 1 до 10 заполнение состояний происходит в следующем порядке:

$$s \rightarrow s^2 \rightarrow s^2 p \rightarrow s^2 p^2 \rightarrow s^2 p^3 \rightarrow s^2 p^4 \rightarrow s^2 p^4 d \rightarrow s^2 p^4 d^2 \rightarrow s^2 p^4 d^3 \rightarrow s^2 p^4 d^4.$$

Иначе говоря, сначала заполняются состояния s -типа, затем p -типа, и после этого начинается заполнение d -состояний. Почти во всех перечисленных случаях пространственные картины состояний дырок аналогичны показанным на рис. 4.6. Исключением является случай экситонного комплекса с 7 дырками, в котором d -состояние имеет распределение волновой функции того же типа, что на рис. 3.13 *г*.

Перейдём к рассмотрению состояний *электронов*. Численное моделирование показало, что если имеется один электрон в составе экситонного комплекса, то он локализуется в наиболее глубокой потенциальной яме, — а именно, в окрестности вершины Ge пирамиды (область 1 на рис. 4.3 *a*). Если имеются два электрона, то из-за кулоновского отталкивания

* На самом деле волновые функции на рис. 4.6 *г, д* являются суперпозициями «настоящей» d -образной функции типа $\psi_d(x, y) = xy \cdot \exp(-r^2/a^2)$ и волновой функции возбуждённого s -образного состояния $\psi_{s^*}(x, y) = (2r^2 - a^2) \cdot \exp(-r^2/a^2)$, где a — характерный размер, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Тем не менее, для простоты будем обозначать состояния на рис. 4.6 *г, д* символом d .

оказывается энергетически невыгодным размещение обоих электронов в одной потенциальной яме. В результате один электрон располагается над островком Ge (область 1 на рис. 4.3), а второй — под островком (область 2).

Пространственная структура экситонного комплекса для случая двух электронов и двух дырок показана на рис. 4.7. Волновые функции обоих электронов можно охарактеризовать как функции s -типа, сжатые по оси z . Сжатие связано, главным образом, с большим значением эффективной массы m_z^* электрона (по сравнению с m_{xy}^*). Такие состояния в верхней и нижней потенциальных ямах будем обозначать как $1s$ и $2s$, соответственно.

Согласно расчётным данным, при дальнейшем увеличении числа электронов они добавляются поочередно в состояния $1s$ и $2s$. Это объясняется тем, что электронам выгодно распределиться поровну между двумя потенциальными ямами, чтобы минимизировать энергию кулоновского взаимодействия. В то же время при нечётном числе электронов $(2k + 1)$ наиболее выгодным оказывается разместить $k + 1$ частиц в более глубокой (верхней) потенциальной яме, и k частиц — в менее глубокой яме.

Заселение состояний $1s$ и $2s$ может происходить до тех пор, пока они не окажутся четырёхкратно заполненными (двумя электронами в Δ^{001} -долине и двумя в $\Delta^{00\bar{1}}$ -долине). После этого начинают заполняться состояния p -типа в верхней ($1p$) и нижней ($2p$) потенциальных ямах. В итоге получаем следующую последовательность изменения распределения электронов по состояниям при изменении их числа от 1 до 10:

$$1s \rightarrow 1s2s \rightarrow 1s^22s \rightarrow 1s^22s^2 \rightarrow 1s^32s^2 \rightarrow 1s^32s^3 \rightarrow 1s^42s^3 \rightarrow 1s^42s^4 \rightarrow \\ \rightarrow 1s^42s^41p \rightarrow 1s^42s^41p2p ,$$

где верхний индекс после обозначения состояния указывает количество частиц в данном состоянии.

Распределение электронов по состояниям $1s, 2s, 1p, 2p$ не зависит от числа дырок в системе (при условии, что количество дырок достаточно для того, чтобы обеспечить

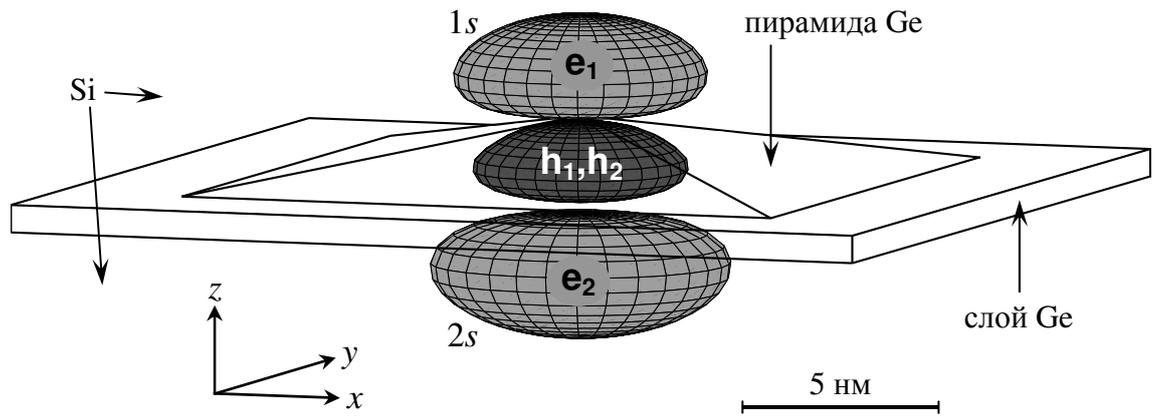


Рис. 4.7. Волновые функции электронов (e_1, e_2) и дырок (h_1, h_2) в основном состоянии экситонного комплекса, состоящего из 2 электронов и 2 дырок, в квантовой точке Ge/Si. Для каждой частицы показана поверхность постоянной волновой функции, равной 0.5 от её максимального значения. $1s, 2s$ – обозначения состояний электронов s -типа.

устойчивость комплекса). Однако сами эти состояния оказываются чувствительными к числу дырок и электронов. При увеличении числа дырок размеры волновых функций электронов уменьшаются, поскольку электроны стремятся оказаться ближе к Ge кластеру, внутри которого сосредоточены дырки. Добавление электронов в систему, наоборот, вызывает увеличение размеров электронных волновых функций. Эти закономерности проиллюстрированы в таблице 4.2, где приведены среднеквадратичные отклонения координат x, y, z (δx , δy и δz , соответственно) для состояний электронов $1s$ и $2s$, а также для s -состояний дырок, в зависимости от числа электронов (N_e) и дырок (N_h). Заметим также, что вариации размеров волновых функций дырок значительно меньше, чем аналогичные изменения для электронов. Это объясняется тем, что дырки находятся в сравнительно глубокой потенциальной яме с резкими краями, и изменения этой ямы из-за электрического поля, создаваемого зарядами электронов и дырок, оказываются незначительными.

Таблица 4.2. Зависимость размеров волновых функций от числа электронов и дырок в составе экситонного комплекса, локализованного в Ge/Si квантовой точке. N_e и N_h – число электронов и дырок, соответственно; δx , δy , δz – среднеквадратичные отклонения координат x , y , z (в нм); $1s$ и $2s$ – состояния электронов s -типа в верхней и нижней потенциальной яме, соответственно; s – состояния дырок s -типа.

N_e	N_h	Электроны ($1s$)		Электроны ($2s$)		Дырки (s)	
		δx , δy	δz	δx , δy	δz	δx , δy	δz
1	2	2.14	0.89	—	—	1.58	0.601
2	2	2.20	0.94	2.48	1.08	1.54	0.602
3	2	2.66	1.15	2.63	1.19	1.51	0.603
2	1	2.55	1.15	3.05	1.44	1.42	0.599
2	2	2.20	0.94	2.48	1.08	1.54	0.602
2	3	2.07	0.85	2.26	0.95	1.57	0.604
2	4	1.97	0.79	2.12	0.86	1.58	0.607

4.3. Энергии оптических переходов

В настоящем параграфе рассматриваются переходы между основными состояниями экситонных кластеров, локализованных в Ge/Si квантовой точке, с поглощением (испусканием) фотона. Пусть $E_{m,n}$ обозначает энергию основного состояния комплекса с m электронами и n дырками. Тогда энергия оптического перехода из этого состояния с рождением электрона и дырки, $E_{m,n \rightarrow m+1,n+1}$, равна

$$E_{m,n \rightarrow m+1,n+1} = E_{m+1,n+1} - E_{m,n}. \quad (4.13)$$

Значения энергии $E_{m,n}$ для некоторых экситонных комплексов приведены в таблице 4.3. Эти энергии вычислены с помощью модели, изложенной в § 4.1. (Заштрихованные клетки в таблице соответствуют неустойчивым комплексам, содержащим большее число электронов, чем может удержаться на Ge нанокластере с заданным числом дырок.) Энергии оптических переходов вычисляются непосредственно из данных таблицы 4.3 по формуле (4.13).

Мы сосредоточимся здесь на переходах с рождением электрона и дырки из трёх состояний квантовой точки: с 0 электронами и 0 дырками ($E_{0,0 \rightarrow 1,1}$), с 0 электронами и 1 дыркой ($E_{0,1 \rightarrow 1,2}$), и с 1 электроном и 1 дыркой ($E_{1,1 \rightarrow 2,2}$). Этот выбор обусловлен имеющимися экспериментальными данными по поглощению света Ge квантовыми точками [55]. Условия эксперимента позволяли варьировать заполнение квантовых точек дырками, а также населять точки электрон-дырочными парами (с помощью оптической накачки). Сравнений расчётных энергий переходов с экспериментально наблюдаемыми максимумами спектров поглощения приведено в таблице 4.4.

Абсолютные значения энергий переходов приблизительно равны разности между энергией основного состояния дырки в квантовой точке (≈ 0.42 эВ относительно $E_V(\text{Si})$ — см. § 3.3) и дном зоны проводимости Si матрицы (1.12 эВ относительно $E_V(\text{Si})$). Несколько

Таблица 4.3. Энергия экситонного комплекса (в основном состоянии), локализованного на квантовой точке Ge/Si, в зависимости от количества электронов (N_e) и дырок (N_h) в составе комплекса. Значения энергии приведены в эВ; в качестве начала отсчёта энергии выбрано дно зоны проводимости Si матрицы. Заштрихованные ячейки соответствуют неустойчивым экситонным комплексам. Показано также распределение электронов и дырок по состояниям (с помощью обозначений, введённых в § 4.2) в зависимости от N_e и N_h , соответственно.

$N_h \backslash N_e$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	0	-0.0091										—
1	0.6765	0.6394	0.6274									s
2		1.3268	1.2893	1.2762								s^2
3		2.0812	2.0173	1.9800	1.9677							s^2p
4		2.8589	2.7681	2.7052	2.6700	2.6573						s^2p^2
5					3.3983	3.3627	3.3511					s^2p^3
6						4.0879	4.0540	4.0416				s^2p^4
7							4.8090	4.7753	4.7647			s^2p^4d
8								5.5274	5.4963			$s^2p^4d^2$
9									6.2489	6.2404		$s^2p^4d^3$
10										6.9929	6.9825	$s^2p^4d^4$
	—	$1s$	$1s2s$	$1s^22s$	$1s^22s^2$	$1s^32s^2$	$1s^32s^3$	$1s^42s^3$	$1s^42s^4$	$1s^42s^41p$	$1s^42s^41p2p$	

Таблица 4.4. Энергии оптических переходов между основными состояниями экситонных комплексов: сопоставление с экспериментом. ΔE_h – изменение энергии перехода при добавлении дырки в квантовую точку, ΔE_{eh} – при добавлении электрона и дырки. Значения энергии приведены в мэВ. Экспериментальные данные взяты из работы [55].

	$E_{0,0 \rightarrow 1,1}$	$E_{0,1 \rightarrow 1,2}$	$E_{1,1 \rightarrow 2,2}$	ΔE_h	ΔE_{eh}
Эксперимент	760	771	780	+11	+20
Расчёт	639.4	650.3	649.9	+10.9	+10.5

бóльшие экспериментальные значения, по-видимому, объясняются частичным перемешиванием Ge и Si при заращивании островков слоем кремния (при 500°C). Заметим в этой связи, что в аналогичных структурах, изучавшихся в работе [28], положение пика фотолюминесценции изменяется от 0.62 эВ до 0.8 эВ при изменении температуры заращивания от 250°C до 500°C.

Рассмотрим теперь *изменение* энергии перехода в зависимости от начального состояния квантовой точки. В таблице 4.4 ΔE_h обозначает изменение энергии перехода при добавлении дырки в квантовую точку, а ΔE_{eh} – при добавлении электрона и дырки:

$$\Delta E_h = E_{0,1 \rightarrow 1,2} - E_{0,0 \rightarrow 1,1}, \quad \Delta E_{eh} = E_{1,1 \rightarrow 2,2} - E_{0,0 \rightarrow 1,1}.$$

Из таблицы видно, что для ΔE_h наблюдается хорошее согласие с экспериментом, в то время как для ΔE_{eh} расчётные значения оказываются в 2 раза меньше экспериментального. Чтобы понять причину такого расхождения, необходимо проанализировать вклады энергий отдельных частиц и взаимодействий между частицами в энергию оптического перехода. Эти вклады отображены на рис. 4.8.

Сравним конечные состояния экситонных комплексов, показанные на рисунках 4.8а и 4.8б. Различия можно сформулировать следующим образом:

- 1) на рис. 4.8б имеются дополнительные взаимодействия V_{eh} и V_{hh} ;
- 2) на рис. 4.8б имеется дополнительная дырка;
- 3) значения E_e , E_h и V_{eh} несколько различаются на рис. 4.8а и 4.8б.

Для величины смещения энергии перехода (ΔE_h) наиболее важно первое различие. Оно даёт основной вклад в ΔE_h , равный $|V_{hh}| - |V_{eh}| = 8.5$ мэВ. Этот вклад представляет собой энергию взаимодействия рождающейся электрон-дырочной пары с дыркой, которая исходно находилась в квантовой точке. Так как в Ge/Si гетероструктуре (относящейся ко 2-му типу) области локализации электронов и дырок разнесены в пространстве, то среднее расстояние

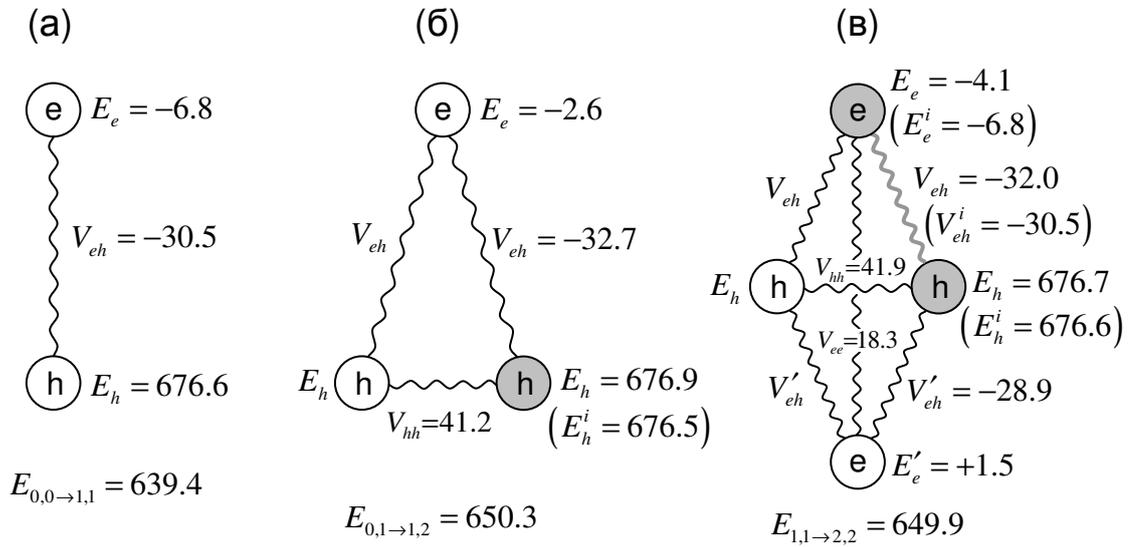


Рис. 4.8. Энергии частиц (электронов и дырок) и взаимодействий между частицами в начальном и конечном состоянии при оптическом переходе с поглощением фотона: а) в квантовой точке, не содержащей носителей, б) в точке, содержащей дырку; в) в точке, содержащей электрон и дырку. Все энергии указаны в мэВ.

Обозначения: Электроны и дырки показаны кругами с символами “e” и “h”, взаимодействия – волнистыми линиями. Серым цветом обозначены частицы и взаимодействия, присутствующие в начальном состоянии; их энергии в начальном состоянии отмечены верхним индексом “i”. Белым цветом показаны электрон и дырка, появляющиеся при поглощении фотона. E_e , E_e' , E_h – энергии электронов и дырок (не включая энергию взаимодействия с остальными частицами); V_{ee} , V_{hh} , V_{eh} , V_{eh}' – энергии взаимодействия частиц; $E_{0,0 \rightarrow 1,1}$ и т. п. – энергии оптических переходов. Величины, отмеченные штрихом, относятся к электрону в нижней потенциальной яме.

между двумя дырками меньше, чем между электроном и дыркой. Поэтому $|V_{hh}| > |V_{eh}|$, и изменение ΔE_h энергии перехода при добавлении дырки оказывается положительным.

Определим роль 2-го и 3-го различий. Энергия E_h дырки, локализованной в квантовой точке*, изменяется в процессе поглощения фотона, так как появляющаяся электрон-дырочная пара возмущает исходное состояние дырки. Изменение энергии дырки положительно (потому что исходное состояние являлось основным состоянием и, следовательно, при возмущении энергия может только увеличиться) и составляет $E_h - E_h^i = 0.4$ мэВ. С другой стороны, присутствие дырки приводит к возмущению электрон-дырочной пары, что даёт увеличение её энергии на 2 мэВ (разность между величинами $E_e + E_h + V_h$ на рис. 4.8б и 4.8а).

В итоге получаем:

$$\Delta E_h = |V_{hh}| - |V_{eh}| + \Delta E_{\text{возм}}, \quad (4.14)$$

где $\Delta E_{\text{возм}} = 2.4$ мэВ — поправка, связанная со взаимными возмущениями состояний дырки и электрон-дырочной пары. Величина $\Delta E_{\text{возм}}$ определяется, главным образом, изменением состояния электрона при добавлении дырки†.

* Здесь речь идёт об энергии дырки *без учёта* энергии кулоновского взаимодействия с другими носителями.

† Порядок величины $\Delta E_{\text{возм}}$ можно оценить, зная размеры волновой функции электрона (среднеквадратичное отклонение δz электрона в направлении, соединяющем электрон с дыркой) и среднее расстояние r между электроном и возмущающей его дыркой. Для этого будем считать, что электрон удерживается параболическим потенциалом $U(z) = kz^2/2$, где k — «коэффициент жёсткости». При добавлении дырки возникает сила кулоновского притяжения F , действующая на электрон: $F = e^2/\epsilon r^2$ (в системе СГС), которая смещает его волновую функцию на расстояние $Z = F/k$. Это даёт увеличение потенциальной энергии электрона на $kZ^2/2$, а его кинетическая энергия остаётся неизменной. Таким образом, $\Delta E_{\text{возм}} = kZ^2/2 = F^2/2k = e^4/2k\epsilon^2 r^4$. Выразим теперь «коэффициент жёсткости» k через дисперсию координаты электрона δz . Для основного состояния гармонического осциллятора справедливо соотношение $\delta z = \sqrt{\hbar/2m^*\omega}$, где $\omega = \sqrt{k/m^*}$ (m^* — эффективная масса частицы). Отсюда $k = \hbar^2/4m^*(\delta z)^4$. Окончательно получаем: $\Delta E_{\text{возм}} = \frac{e^4}{2\epsilon^2 r^4} \cdot \frac{4m^*(\delta z)^4}{\hbar^2} = 4E_0 \cdot (\delta z/r)^4$,

где $E_0 = m^*e^4/2\hbar^2\epsilon^2$ — энергия мелкого водородоподобного центра с частицей массы m^* . Подставляя $m^* = 0.92 \cdot m_0$ (продольная масса электрона в Si), $\delta z = 1$ нм, $r = 4$ нм, получим $E_0 = 87$ мэВ и $\Delta E_{\text{возм}} = 4E_0/4^4 = 1.4$ мэВ. (Величина E_0 не имеет отношения к энергии ионизации реальных мелких доноров в Si, так как последняя определяется в основном *поперечной* эффективной массой электрона.) Эти вычисления, однако, можно рассматривать только как оценку по порядку величины, так как они не учитывают реальной формы удерживающего потенциала для электрона, а также неопределённости координат x, y электрона и дырки.

То обстоятельство, что поправка $\Delta E_{\text{возм}}$ оказалась малой, позволяет определить среднее расстояние r между электроном и дыркой, основываясь только на экспериментальных данных. Из (4.14), опуская $\Delta E_{\text{возм}}$, получим:

$$|V_{eh}| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} = V_{hh} - \Delta E_h.$$

Подставляя $\Delta E_h = 11 \text{ мэВ}$ [55], $V_{hh} = 36 \text{ мэВ}$ [45], $\epsilon = 11.9$, находим $r = 4.8 \text{ нм}^*$.

Моделирование даёт $r = 4.0 \text{ нм}$ (в случае одного электрона и одной дырки в квантовой точке). Хорошее согласие между моделированием и экспериментом относительно величины r подтверждает корректность используемой модели.

Теперь сопоставим рисунки 4.8б и 4.8в. Пренебрегая для простоты возмущениями состояний частиц, можно считать, что различия сводятся к следующим двум пунктам:

1) В ситуации, показанной на рис. 4.8б, при поглощении фотона рождается электрон в *верхней* потенциальной яме (состояние $1s$), а на рис. 4.8в — в *нижней* потенциальной яме (состояние $2s$). Поэтому энергия рождающейся электрон-дырочной пары на рис. 4.8в больше, чем на рис. 4.8б, на величину $\Delta E_{1s \rightarrow 2s} = (E'_e + V'_{eh}) - (E_e + V_{eh}) = 8.7 \text{ мэВ}$.

2) На рис. 4.8в появляются дополнительные взаимодействия V_{ee} и V'_{eh} . Вклад этих взаимодействий в энергию оптического перехода $\Delta E_{\text{int}} = |V_{ee}| - |V'_{eh}| = -10.6 \text{ мэВ}$.

В результате можно записать следующее соотношение между сдвигами энергии перехода при добавлении *дырки* в квантовую точку (ΔE_h) и при добавлении *электрона и дырки* (ΔE_{eh}):

$$\Delta E_{eh} \approx \Delta E_h + \Delta E_{1s \rightarrow 2s} + \Delta E_{\text{int}} \quad (4.15)$$

(в приближении, не учитывающем возмущение состояний частиц). Величина $\Delta E_{1s \rightarrow 2s}$ положительна, так как нижняя потенциальная яма для электрона менее глубокая, чем

* Точнее говоря, это *не* среднее расстояние, а величина, обратная среднему обратному расстоянию между электроном и дыркой.

верхняя. Добавка ΔE_{int} к энергии взаимодействия, наоборот, отрицательна, потому что расстояние электрон-электрон больше, чем расстояние электрон-дырка. В моделируемой ситуации $\Delta E_{1s \rightarrow 2s}$ и ΔE_{int} почти компенсируют друг друга, и поэтому расчётные значения ΔE_h и ΔE_{eh} практически совпадают. В эксперименте, однако, значение ΔE_{eh} оказывается бóльшим, чем ΔE_h , на ≈ 10 мэВ. По-видимому, это обстоятельство говорит о том, что в реальных Ge квантовых точках разница между энергиями электрона в верхней и нижней потенциальных ямах ($\Delta E_{1s \rightarrow 2s}$) составляет ≈ 20 мэВ, т. е. на 10 мэВ больше, чем в модельных квантовых точках*. Это вполне возможно, поскольку распределение деформации вокруг Ge кластера должно быть весьма чувствительным к особенностям его формы и состава.

В заключение определим изменение энергии оптического перехода при изменении размеров пирамидального нанокластера Ge (с сохранением его пропорций). Энергию оптического перехода ($\hbar\omega$) можно представить как сумму энергии дырки (E_h), энергии электрона (E_e) и энергии их взаимодействия (V_{eh}). Обозначим символом a латеральный размер Ge пирамиды (длину стороны основания). Расчёт энергетического спектра дырки методом сильной связи (см. § 3.3, рис. 3.4) показывает, что E_h уменьшается на 15 мэВ при увеличении a на 1 нм: $dE_h/da = -15$ мэВ/нм. Из рис. 4.8 видно, что сумма $E_e + V_{eh}$ (~ 40 мэВ) мала по сравнению с E_h , и поэтому её изменение при варьировании размеров Ge кластера должно быть незначительным. Действительно, моделирование показало, что $d(E_e + V_{eh})/da \approx -3$ мэВ/нм. Поэтому в первом приближении можно считать, что $d(\hbar\omega)/da \approx dE_h/da = -15$ мэВ/нм, т. е. энергия перехода изменяется на ~ 15 мэВ при изменении размера Ge пирамиды на 1 нм.

* Другое возможное объяснение заключается в том, что во всех наблюдаемых процессах поглощения фотонов рождаются электроны *только* в верхней потенциальной яме. В этом случае в (4.15) будет отсутствовать слагаемое $E_{1s \rightarrow 2s}$, а ΔE_{int} станет положительным, так как расстояние между двумя электронами будет меньше, чем между электроном и дыркой. В результате смещение ΔE_{eh} будет больше, чем ΔE_h .

4.4. Энергия связи электрона и отрицательная фотопроводимость

В данном параграфе будет обсуждаться способность Ge квантовых точек захватывать электроны из окружающей их кремниевой матрицы.

Так как глубина потенциальных ям для электронов сравнима с энергией их кулоновского взаимодействия, то возможность захвата электрона (и его энергия связи) зависит от зарядового состояния квантовой точки. Пусть $Q = N_h - N_e$ — суммарный заряд электронов и дырок, сосредоточенных в квантовой точке (выраженный в единицах элементарного заряда). Результаты моделирования (см. таблицу 4.3) показывают, что Q может принимать значения $-1, 0, 1, 2, \dots$. В частности, квантовая точка, не содержащая дырок, может удерживать один электрон ($Q = -1$) за счёт потенциала, связанного с неоднородным полем деформации. Захват второго электрона (что соответствовало бы случаю $Q = -2$) уже невозможен из-за кулоновского отталкивания со стороны первого электрона. Однако если Ge нанокластер содержит дырку, то притяжение со стороны дырки будет компенсировать отталкивание со стороны электрона — в этом случае возможна локализация 2-го электрона ($Q = -1$ для $N_h = 1$ и $N_e = 2$). Значение полного заряда $Q = -1$ возможно и при большем числе дырок: например, в случае экситонных комплексов с 2 дырками и 3 электронами, с 3 дырками и 4 электронами, и т. д., вплоть до случая 7 дырок и 8 электронов.

Однако при наличии 8 дырок в квантовой точке, 9-й электрон уже не удерживается, согласно результатам расчёта (таблица 4.3). Объясняется это тем, что s -состояния в двух потенциальных ямах уже заняты восемью электронами, а другие локализованные состояния при $Q = -1$ отсутствуют (поскольку потенциальные ямы слишком мелкие). По аналогичной причине невозможен захват 10-го электрона в случае 9 дырок. Общее правило состоит в том, что экситонные комплексы с зарядом -1 устойчивы только при числе электронов от 1 до 8.

Экситонные комплексы с неотрицательным полным зарядом ($Q = 0, 1, 2, \dots$) могут существовать и при $N_e \geq 9$, так как в этом случае каждый электрон «ощущает» притяжение дырок, число которых больше, чем число отталкивающих его электронов. Поэтому потенциальные ямы для электронов становятся глубже, чем при $Q = -1$, и появляются возбуждённые состояния p -типа, на которые могут быть захвачены 9-й и т. д. электроны.

Рассмотрим теперь *энергию связи* электрона в квантовой точке в составе экситонного комплекса. Энергию связи можно определить как энергию, которую нужно затратить для перемещения одного электрона из квантовой точки в зону проводимости Si матрицы (на бесконечно большое расстояние от квантовой точки). Пусть экситонный комплекс содержит m электронов и n дырок, его полная энергия равна $E_{m,n}$. После переноса одного из электронов на бесконечность получим экситонный комплекс из $m-1$ электронов и n дырок с энергией $E_{m-1,n}$ и электрон в зоне проводимости с энергией $E_c(\text{Si})$. Таким образом, затраченная на перемещение электрона энергия, или энергия связи, равна

$$E_{cb} = E_{m-1,n} + E_c(\text{Si}) - E_{m,n}.$$

Энергии экситонных комплексов, приведённые в таблице 4.3, отсчитываются от края зоны проводимости кремния. Поэтому при вычислении энергии связи на основе этих данных мы можем опустить слагаемое $E_c(\text{Si})$:

$$E_{cb} = E_{m-1,n} - E_{m,n}. \quad (4.16)$$

Кроме того, энергию связи можно приближенно оценить как разность между энергией дна зоны проводимости и наибольшей из энергий электронов* в составе экситонного комплекса с m электронами и n дырками. Обозначим эту величину через E_1 . Предположим сначала, что при удалении одного электрона из квантовой точки состояния остальных электронов и дырок *не изменяются*. Тогда минимальная энергия, требуемая для удаления

* с учётом кулоновского взаимодействия.

электрона (т. е. энергия связи) была бы в точности равна E_1 . Если же теперь учесть, что система оставшихся $(m-1)$ электронов и n дырок может релаксировать, понижая свою энергию, то становится ясно, что энергия, расходуемая на перемещение электрона из квантовой точки на бесконечность, будет несколько меньше, чем E_1 . Таким образом, E_1 является оценкой *сверху* для $E_{св}$.

Аналогичным образом можно получить и оценку *снизу* для энергии связи, рассматривая комплекс из $(m-1)$ электронов и n дырок. Для этого, зная волновые функции этих частиц, найдём потенциальную энергию электрона в поле, создаваемом всеми перечисленными частицами, неоднородной деформацией и разрывом зон на гетерогранице. Затем найдём энергию самого глубокого незанятого состояния электрона в этом потенциале. Разность между краем зоны проводимости кремния и этой энергией (обозначим эту разность как E_2) и будет являться искомой оценкой *сверху* для энергии связи. Действительно, энергия, освобождаемая при добавлении m -го электрона из зоны проводимости к системе $(m-1)$ электронов и n дырок, равна E_2 плюс энергия, выделяемая при релаксации образовавшейся системы m электронов и n дырок. Следовательно, разность между энергией связи m -го электрона и величиной E_2 положительна и связана с возмущением экситонного комплекса при добавлении этого электрона. В итоге получаем следующие неравенства:

$$E_1 \geq E_{св} \geq E_2. \quad (4.17)$$

Из расчётных данных следует, что энергия связи электрона зависит главным образом от полного заряда Q экситонного комплекса, возрастая с увеличением Q . Так, при числе электронов от 1 до 8 энергия связи составляет $9 \div 13$ мэВ для $Q = -1$, $31 \div 38$ мэВ для $Q = 0$, ≈ 60 мэВ для $Q = 1$. Далее мы ограничимся рассмотрением случаев $Q = -1$ и $Q = 0$.

На рис. 4.9 приведена энергия связи, вычисленная нами [130,131] согласно (4.16) по данным из таблицы 4.3, как функция числа электронов N_e (число дырок равно $N_e + Q$). Также

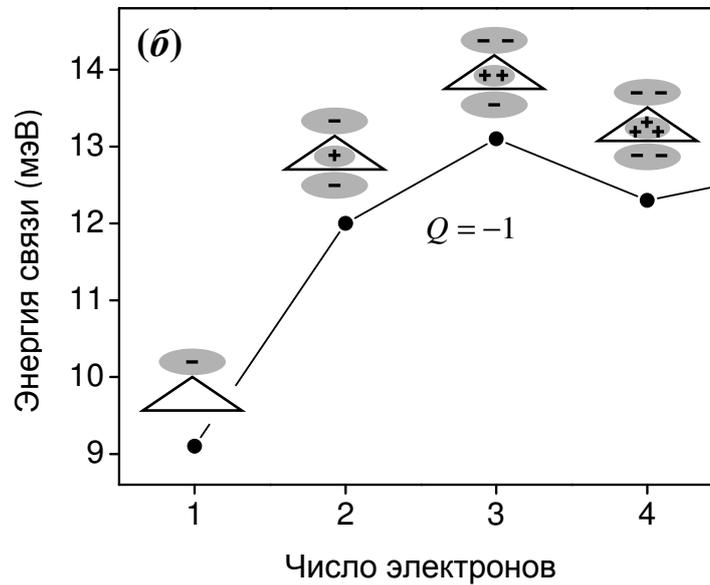
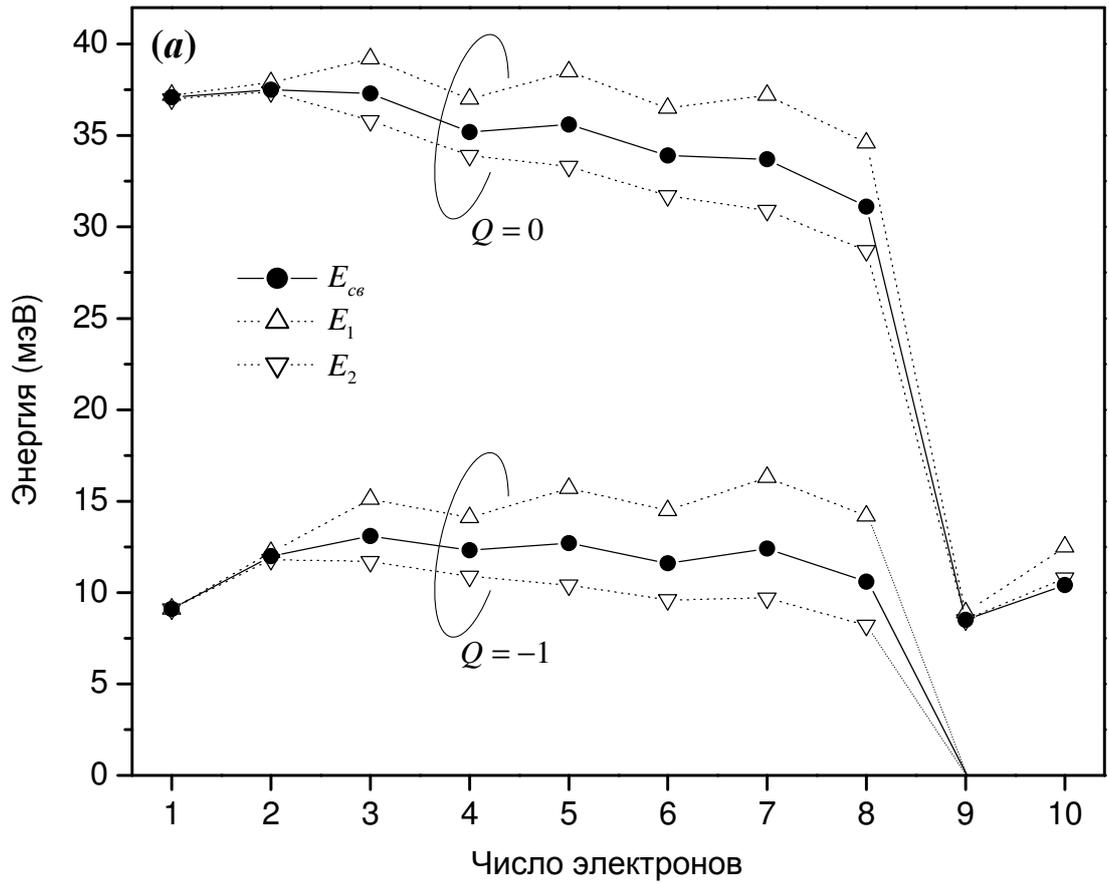


Рис. 4.9. Зависимость энергии связи электрона в составе экситонного комплекса, локализованного на Ge/Si квантовой точке, от числа входящих в него электронов (N_e) и полного заряда комплекса (Q): (а) для $Q = -1$ и 0 , $N_e = 1 \div 10$; (б) для $Q = -1$, $N_e = 1 \div 4$.

Обозначения: E_{ce} – энергия связи; E_1 – энергия наивысшего занятого электронного состояния в данном экситонном комплексе; E_2 – энергия наинизшего незанятого электронного состояния в экситонном комплексе, содержащем на один электрон меньше (E_1 и E_2 отсчитаны от края зоны проводимости в объёмном Si). На части (б) рисунка схематически показано расположение электронов и дырок: «+» – дырки, «-» – электроны, треугольником показана Ge пирамида.

показаны определённые выше верхняя и нижняя оценки для энергии связи — E_1 и E_2 .*

Разница между энергией связи и величинами E_1 и E_2 указывает на величину возмущения состояний частиц в экситонном комплексе при добавлении/удалении одного электрона. На рисунке видно, что энергия возмущения изменяется от 0 (при $N_e = 1$) до $3 \div 4$ мэВ (при $N_e = 8$). Возмущение становится заметным при $N_e = 3$, т. е. когда два электрона оказываются в одной потенциальной яме, и плавно возрастает с увеличением числа частиц.

Наибольший интерес с точки зрения эффектов, проявляющихся в эксперименте, представляет случай, когда число удерживаемых квантовой точкой электронов больше числа дырок ($Q < 0$). Рассмотрим подробнее поведение энергии связи при $Q = -1$ (рис. 4.9 б). В случае $N_e = 1$ (1 электрон и 0 дырок) имеется связанное состояние электрона в потенциальной яме, возникающей из-за деформации; энергия связи — около 9 мэВ. Если добавить к этому электрону ещё электрон и дырку ($N_e = 2$), то энергия связи возрастёт, так как электрон-дырочная пара создаёт дополнительный притягивающий потенциал для электрона (взаимное расположение электронов и дырок схематически показано на рис. 4.9 б). Добавление ещё одного электрона и дырки ($N_e = 3$) приводит к дальнейшему увеличению энергии связи из-за того, что третий электрон локализуется в более глубокой верхней потенциальной яме. При последующем добавлении электрон-дырочных пар энергия связи как функция N_e удерживается приблизительно на постоянном уровне, испытывая небольшие (~ 1 мэВ) осцилляции с периодом 2, происходящие из-за поочерёдного заполнения электронами двух потенциальных ям. Наконец, при $N_e \geq 9$ экситонный комплекс с $Q = -1$ не образуется, что можно формально рассматривать как обращение энергии связи в нуль.

При $Q = 0$ переход от $N_e = 8$ к $N_e = 9$ также сопровождается скачкообразным изменением энергии связи вследствие перехода от заполнения s -состояний к заполнению

* Отметим, что выполнение неравенств (4.17) можно рассматривать как тест на сходимость вычислительной процедуры.

p -состояний. Здесь наблюдается аналогия с зависимостью энергии связи электрона в атоме от атомного номера ([1], §73), которая испытывает скачок при переходе от инертных газов к щелочным металлам.

На основе приведённых выше данных по энергии связи электрона было предложено объяснение отрицательной фотопроводимости структур n -типа с квантовыми точками [145]. Отрицательная фотопроводимость экспериментально наблюдалась в образцах, состоящих из подложки кремния n -типа и эпитаксиальной плёнки кремния n -типа, содержащей 10 слоёв Ge квантовых точек [135]. Слоевая плотность Ge нанокластеров в каждом из слоёв составляла $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Толщина подложки и эпитаксиальной плёнки — 300 мкм и 0.3 мкм, соответственно; концентрация доноров в подложке $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, в эпитаксиальной плёнке — $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Структура освещалась со стороны эпитаксиального слоя излучением с длиной волны ~ 0.9 мкм, глубина проникновения фотонов в кремний — порядка 30 мкм.

Под действием освещения малой мощности проводимость таких структур (при протекании тока параллельно поверхности) уменьшалась. С увеличением мощности засветки проводимость достигала некоторого минимального значения, после чего начинала возрастать, и при достаточно большой мощности наблюдалась обычная положительная фотопроводимость. Такое поведение проводимости обнаружено при температурах $77 \div 180 \text{ К}$. При 77 К минимум проводимости соответствовал мощности освещения $\approx 100 \text{ мВт/см}^2$, относительное изменение проводимости в точке минимума (по отношению к темновой проводимости) $\Delta G/G \approx -2 \cdot 10^{-3}$. С увеличением температуры минимум проводимости достигается при меньшей мощности подсветки, и относительная величина эффекта уменьшается.

Для анализа этого явления будем использовать упрощённую модель, содержащую следующие предположения:

1) Эмиссия дырок из квантовых точек пренебрежимо мала, т. е. для дырки, захваченной квантовой точкой, вероятность вернуться в валентную зону кремния близка к нулю. Такое предположение оправданно, так как глубина потенциальной ямы для дырок (~ 400 мэВ) велика по сравнению с kT (~ 10 мэВ).

2) Эмиссия захваченных квантовой точкой электронов пренебрежимо мала в случае неотрицательного полного заряда квантовой точки: $Q \geq 0$. Основанием для такого предположения является сравнительно большая энергия связи электрона в квантовой точке при $Q \geq 0$ (~ 30 мэВ и больше)*. При $Q < 0$ (т. е. когда квантовая точка удерживает больше электронов, чем дырок) малость скорости эмиссии не предполагается, поскольку энергия связи в этом случае сравнима с kT .

В отсутствие освещения можно считать, что в проводимости участвуют только основные носители — свободные электроны в зоне проводимости кремния. Квантовые точки можно рассматривать как ловушки для электронов, в качестве глубины ловушек выступает энергия связи электрона при $Q = -1, N_e = 1$ (9.1 мэВ). Захватывая электроны из зоны проводимости, квантовые точки тем самым уменьшают количество свободных электронов, а значит, и проводимость системы.

Под действием освещения появляются в заметном количестве неосновные носители — дырки, а также изменяется число свободных электронов. Проследим сначала за дырками. Образовавшись в процессе поглощения фотона, дырка даёт вклад в проводимость структуры до тех пор, пока не рекомбинирует в кремнии или не захватится квантовой точкой. Поскольку процессы рекомбинации и захвата происходят с каждой дыркой независимо от всех остальных, то число свободных дырок должно быть пропорциональным мощности освещения, как показано на рис. 4.10а.

* Как видно на рис. 4.9, при $N_e > 8$ энергия связи в случае $Q=0$ значительно уменьшается и становится сопоставимой с kT . Однако мы не будем учитывать это обстоятельство, поскольку оно не изменяет качественную картину явления.

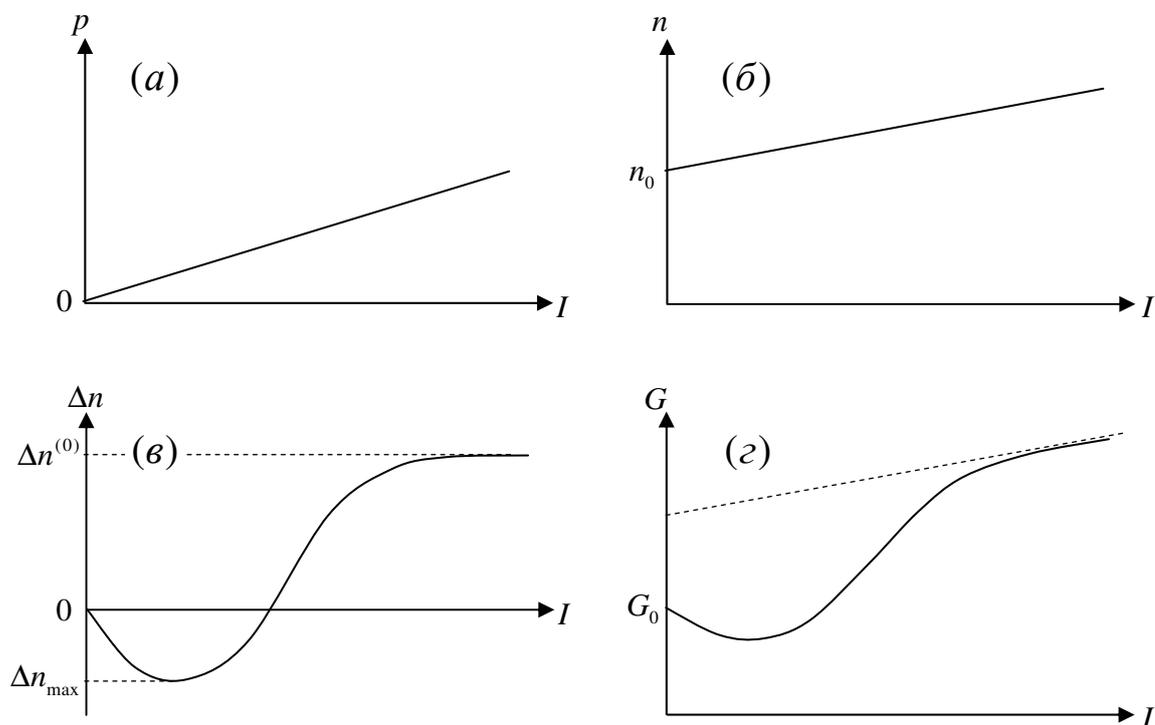


Рис. 4.10. Качественный вид зависимости числа свободных электронов, дырок и проводимости структуры с квантовыми точками от интенсивности освещения I :

(а) число свободных дырок p ;

(б) число свободных электронов n в предположении о постоянстве глубины ловушек (n_0 – темновое значение);

(в) поправка Δn к числу свободных электронов, связанная с изменением глубины ловушек (значения Δn_{\max} и $\Delta n^{(0)}$ соответствуют максимальной и нулевой глубине ловушек);

(г) проводимость структуры G (G_0 – темновое значение).

Рассмотрим теперь изменение числа *электронов* при освещении. Заметим для этого, что доля квантовых точек с *положительным* зарядом пренебрежимо мала. Действительно, квантовая точка может приобрести положительный заряд в результате либо захвата дырки, либо эмиссии электрона. Но вероятность эмиссии электрона при $Q=0$ мала, согласно сделанному выше упрощающему предположению. Захват дырки тоже не приводит к образованию значительной доли квантовых точек с $Q > 0$, потому что за ним следует захват электрона, а вероятность захвата электрона в единицу времени велика по сравнению с аналогичной вероятностью для дырки (из-за того, что концентрация электронов, как основных носителей, значительно больше концентрации дырок). Таким образом, можно считать, что полный заряд Q квантовой точки принимает только значения 0 и -1 .

Если квантовую точку рассматривать в качестве ловушки для электронов, то состояния с зарядом $Q=0$ соответствуют пустой ловушке, а с $Q=-1$ — ловушке, захватившей электрон. Глубина ловушек определяется энергией связи электрона при $Q=-1$. Заметим, что глубина ловушек изменяется при изменении интенсивности света, так как среднее число электронов и дырок в квантовых точках возрастает с ростом интенсивности (из-за увеличения потока частиц в точки). Из данных, показанных на рис. 4.9, следует, что при увеличении интенсивности освещения глубина ловушек сначала растёт, а затем падает до нуля.

Однако будем сначала для простоты считать глубину ловушек постоянной, а затем введём поправку на изменение их глубины. При освещении структуры в ней появляются дополнительные электроны, число которых, согласно закону сохранения заряда, равно числу свободных дырок*. Эти электроны распределяются между донорными уровнями, зоной проводимости и ловушками (квантовыми точками). В результате освещение приводит к увеличению числа свободных электронов. С увеличением мощности подсветки число свободных электронов монотонно возрастает, как показано на рис. 4.10б.

* Мы исключаем из рассмотрения электроны и дырки, захваченные квантовыми точками, кроме «избыточных» электронов в точках с зарядом $Q=-1$, которые трактуются как «электроны в ловушках».

Таким образом, в случае постоянной глубины ловушек число свободных носителей обоого знака увеличивается при освещении, что должно приводить к положительной фотопроводимости*. Учёт изменения глубины ловушек, однако, существенно меняет ситуацию. Действительно, заметим, что при постоянном суммарном количестве электронов в системе (в зоне проводимости, на донорах и на ловушках) увеличение глубины ловушек приводит к уменьшению количества *свободных* электронов. Чтобы убедиться в этом, достаточно проследить за изменением уровня Ферми. При увеличении глубины ловушек уровень Ферми сдвигается вниз по энергии[†], что и влечёт за собой уменьшение числа электронов в зоне проводимости (за счёт увеличения числа электронов на ловушках). Теперь, принимая во внимание сказанное выше о зависимости глубины ловушек от интенсивности освещения, можно сделать следующий вывод: поправка к числу свободных электронов, связанная с изменением глубины ловушек, при малых интенсивностях света отрицательна, затем с увеличением интенсивности становится положительной и, наконец, насыщается на значении, соответствующем нулевой глубине ловушек (рис. 4.10в).

В результате фотопроводимость определяется двумя факторами: увеличением числа электронов и дырок в системе при освещении (рис. 4.10а,б) и перераспределением электронов между зоной проводимости и квантовыми точками из-за изменения энергии связи электронов в квантовых точках (рис. 4.10в). Результирующая зависимость проводимости от мощности освещения имеет вид, показанный на рис. 4.10г (при условии достаточно большого изменения энергии связи). Участок отрицательной фотопроводимости соответствует значениям энергии связи, бóльшим, чем темновое её значение. Аналогичный вид зависимости наблюдается и в эксперименте [135,146].

* Заряд квантовых точек при этом почти не меняется, поэтому нет причин ожидать значительного изменения *подвижности* носителей, связанного с рассеянием на точках.

† Это легко доказать от обратного. Например, если бы уровень Ферми оставался неизменным, то число электронов в зоне проводимости и на донорах не изменилось бы. В то же время число электронов на ловушках увеличилось бы, так как энергетический уровень ловушек понизился бы по отношению к уровню Ферми. В результате полное число электронов увеличилось бы, что противоречит сделанному предположению о постоянстве их числа.

Таким образом, данный механизм отрицательной фотопроводимости основан на явлении увеличения энергии связи электронов в квантовых точках при захвате квантовыми точками электрон-дырочных пар, образовавшихся в результате поглощения света.

Приведём теперь некоторые оценки, относящиеся к величине эффекта в исследованных экспериментально структурах (см. стр. 208). Оценим сначала число дырок, образовавшихся при освещении. Число дырок на единицу площади p пропорционально интенсивности света I , времени жизни свободной дырки τ и обратно пропорционально энергии фотона $h\nu$: $p = I\tau/h\nu$. Время жизни определяется процессами рекомбинации в объёме полупроводника и захвата дырок квантовыми точками. Без квантовых точек время жизни τ_0 , относящееся к рекомбинации в объёме, составляет порядка 15 мкс [147]. Следует, однако, учесть, что поглощение света происходит вблизи слоя квантовых точек, которые являются эффективным стоком для электронов и дырок. Если бы рождающиеся дырки были окружены квантовыми точками *со всех сторон*, то среднее время от рождения до захвата дырки составляло бы порядка $\tau_1 = l^2/D$, где l — расстояние до квантовых точек, D — коэффициент диффузии дырок ($D \sim 60 \text{ см}^2/\text{с}$ при 77 К [129, с. 120]). Учитывая, что свет поглощается в среднем на глубине $l \sim 30 \text{ мкм}$ (величина, обратная коэффициенту поглощения света с длиной волны 0.9 мкм [129, с. 100]), получаем $\tau_1 = 0.15 \text{ мкс}$. В реальной экспериментальной ситуации квантовые точки находятся вблизи поверхности, т. е. только *с одной стороны* от образующихся дырок, — в таком случае характерное время τ представляет собой среднее геометрическое* от τ_0 и τ_1 : $\tau = \sqrt{\tau_0\tau_1} = 1.5 \text{ мкс}$. С этим значением τ при мощности подсветки $I = 100 \text{ мВт/см}^2$ получим $p = 6.8 \cdot 10^{11} \text{ частиц/см}^2$. Эту величину

* Это легко показать, решая уравнение диффузии с соответствующими граничными условиями. Так, в пределе $\tau_0 \gg \tau_1$ распределение дырок $p(z)$ по глубине z выглядит следующим образом: $p(z) = g z/D$ при $z < l$, $p(z) = gl/D \exp(-z/L_D)$ при $z > l$. Здесь $l = \sqrt{D\tau_1}$ — глубина, на которой появляются частицы; $L_D = \sqrt{D\tau_0}$ — диффузионная длина; g — число частиц, генерируемых в единицу времени на единице площади. Суммарное число дырок на единицу площади $p = \int p(z) dz \approx glL_D/D = g\sqrt{\tau_1\tau_0}$.

нужно сравнить с числом свободных электронов n_0 на единицу площади, имеющих в данной структуре без подсветки. Считая для простоты, что все доноры ионизованы, получаем, что n_0 равно произведению концентрации доноров в подложке ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) на толщину подложки* (0.03 см): $n_0 = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Число фотодырок p составляет $\sim 0.5\%$ от n_0 , что и определяет относительную величину фотопроводимости (положительной), связанной с дырками и электронами, «не успевшими» достичь квантовых точек.

Теперь оценим величину отрицательного вклада в фотопроводимость, связанного с увеличением глубины ловушек. Рассмотрим эпитаксиальный слой кремния n -типа, содержащий 10 слоёв Ge квантовых точек, в каждом из которых слоевая плотность точек составляет $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Уровень легирования эпитаксиального слоя $N_d = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Температуру примем равной 77 К. Будем считать для простоты, что почти все доноры ионизованы, тогда концентрация свободных электронов $n \approx N_d$.[†] С другой стороны, n можно выразить по формуле статистики Больцмана: $n = N_c \cdot \exp((E_f - E_c)/kT)$, где N_c — эффективная плотность состояний зоны проводимости, E_f — уровень Ферми, E_c — энергия дна зоны проводимости. Аналогично можно выразить число электронов на ловушках (квантовых точках) n_t через число ловушек N_t , энергетический уровень ловушек E_t и уровень Ферми: $n_t = N_t \cdot \exp((E_f - E_t)/kT)$. Исключая E_f из двух последних равенств, получаем:

$$n_t = N_t \frac{n}{N_c} \exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right). \quad (4.18)$$

Величина $(E_c - E_t)$ представляет собой энергию связи электрона на ловушке (квантовой точке), равную ≈ 10 мэВ. Подставляя в (4.18) значения $N_t = 10 \times 3 \cdot 10^{11}$ ловушек/см²,

* Вклад эпитаксиального слоя, содержащего квантовые точки, в n_0 пренебрежимо мал.

† Мы пренебрегаем влиянием подложки на концентрацию электронов в эпитаксиальном слое, так как длина экранирования по оценкам составляет порядка 10 нм, т. е. мала по сравнению с толщиной эпитаксиального слоя (300 нм).

$n = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_c = 3.55 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (в кремнии при 77 К), $(E_c - E_t) = 10 \text{ мэВ}$, $kT = 6.64 \text{ мэВ}$, найдём $n_t \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении глубины ловушек на величину $\delta E = 1 \text{ мэВ}$ число электронов в ловушках, согласно (4.18), увеличится в $\exp(\delta E/kT) \approx (1 + \delta E/kT)$ раз, т. е. на величину $\delta n_t = n_t \cdot \delta E/kT \approx 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Если все доноры считать ионизованными, то увеличение количества электронов на ловушках происходит за счёт уменьшения числа свободных электронов. Таким образом, при увеличении энергии связи электрона на квантовой точке на 1 мэВ число свободных электронов на единицу площади уменьшится на $\sim 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, или на $\sim 0.03 \%$ от полного числа свободных электронов n_0 .

Средняя энергия связи электрона как функция от среднего числа дырок в квантовой точке (при полном заряде каждой точки $Q = -1$) показана на рис. 4.11. Этот график построен путём усреднения данных, приведённых на рис. 4.9, в предположении, что распределение дырок по квантовым точкам является пуассоновским. Видно, что наибольшая средняя энергия связи достигается при ≈ 2.5 дырках на одну квантовую точку; она составляет $\approx 12 \text{ мэВ}$, т. е. на $\sim 3 \text{ мэВ}$ больше темнового значения (при 0 дырок). Согласно сделанной выше оценке, это означает, что максимальное значение отрицательного вклада в фотопроводимость составляет $\sim 3 \times 0.03 \% \approx 0.1 \%$ от полной проводимости структуры.

Минимум проводимости, достигающийся при интенсивности света $I \approx 100 \text{ мВт/см}^2$ (при температуре 77 К), соответствует среднему числу дырок на одну квантовую точку $\langle N_h \rangle \approx 2.5$. Отсюда можно оценить время рекомбинации дырок в квантовых точках τ_{QD} . Приток дырок в одну квантовую точку в единицу времени равен $I/(h\nu \cdot N_{QD})$, где $N_{QD} = 3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ — число точек на единицу площади*; «отток» дырок из-за рекомбинации равен $\langle N_h \rangle / \tau_{QD}$. Приравнивая друг к другу эти величины, получаем

$$\tau_{QD} = \langle N_h \rangle N_{QD} \cdot h\nu / I \approx 17 \text{ мкс.}$$

* При $\tau_0 \gg \tau_1$ почти все фотодыртки захватываются квантовыми точками.

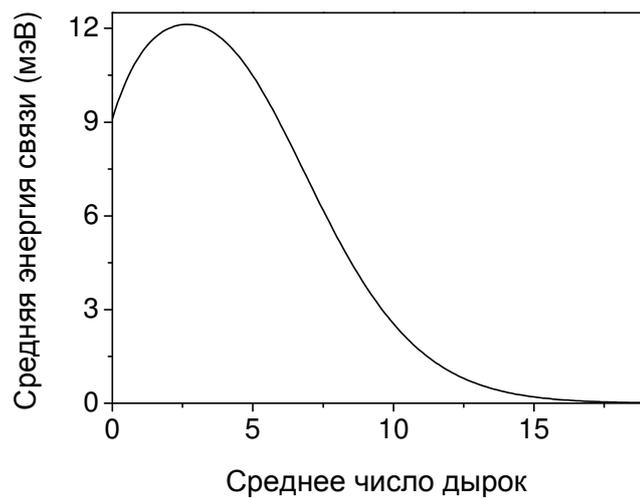


Рис. 4.11. Зависимость средней энергии связи электрона в массиве квантовых точек от среднего числа захваченных дырок в расчёте на одну квантовую точку (для $Q = -1$).

Приведённые здесь оценки величины фотопроводимости можно считать справедливыми только по порядку величины, так как не учитывались, например, неполная ионизация доноров, фактор вырождения состояний ловушек, и т. д. Тем не менее, оценочное значение отрицательной фотопроводимости (0.1 % при 77 К) оказалось близким по порядку величины к экспериментальному значению (0.2 %). Это является аргументом в пользу того, что предлагаемый механизм отрицательной фотопроводимости действительно реализуется в структурах Si *n*-типа со слоями Ge квантовых точек. Отметим, что положительный вклад в проводимость, связанный с увеличением числа электронов и дырок в системе, по оценкам оказывается сравнимым с отрицательным вкладом, возникающим из-за увеличения энергии связи электронов на квантовых точках.

С ростом температуры величина отрицательной фотопроводимости уменьшается (по отношению к полной проводимости) [135], как и должно быть согласно рассматриваемому нами механизму. Действительно, глубина ловушек входит в формулы статистики с множителем $1/kT$, и поэтому чем больше температура, тем меньше будет изменение заселённости ловушек при фиксированном изменении их глубины. Также с увеличением температуры в эксперименте [135] наблюдается уменьшение интенсивности освещения, соответствующей минимуму проводимости. Эту закономерность можно объяснить либо увеличением времени рекомбинации носителей в квантовых точках с ростом температуры, либо возрастанием роли положительного вклада в фотопроводимость (из-за уменьшения отрицательного вклада). Таким образом, как величина отрицательной фотопроводимости, так и её температурная зависимость получают удовлетворительное описание в рамках представлений об изменении энергии связи электронов в квантовых точках.

В заключение подчеркнём, что для реализации описанного механизма отрицательной фотопроводимости должны выполняться следующие условия:

Во-первых, необходима *гетеросистема 2-го типа*, чтобы обеспечить глубокую потенциальную яму для носителей одного знака (дырок) и мелкую (сравнимую по глубине с kT и с энергией кулоновского взаимодействия) — для носителей другого знака (электронов).

Во-вторых, нужно обеспечить существование экситонных комплексов, содержащих *больше электронов, чем дырок** (такие состояния в наших рассуждениях играли роль заполненных ловушек). В случае Ge/Si квантовых точек удерживанию дополнительного электрона способствует потенциал, создаваемый неоднородной упругой деформацией.

И в третьих, нужно *пространственное разделение* электронов, так как если бы они все локализовались в одной потенциальной яме, то их энергия связи *убывала бы* с увеличением числа частиц из-за кулоновского расталкивания.

* Здесь подразумевается, что глубокие потенциальные ямы соответствуют *дыркам*, а мелкие — *электронам*.

Выводы к главе 4

Построена математическая модель для определения энергии и пространственной структуры экситонных комплексов, локализованных в Ge/Si квантовых точках. Модель основана на приближении Хартри и включает в рассмотрение потенциал, создаваемый неоднородным полем деформации в Ge кластере и его окружении. Показано, что свойства экситонов и экситонных комплексов в Ge квантовых точках определяются деформационными эффектами и кулоновским взаимодействием. Определены энергии некоторых экситонных комплексов, содержащих до 10 электронов и до 10 дырок.

Численное моделирование показало, что если имеется один электрон в составе экситонного комплекса, то он локализуется в окрестности вершины пирамидального нанокластера Ge. Если имеются два электрона, то из-за кулоновского расталкивания они разделяются в пространстве — один электрон располагается в потенциальной яме над Ge островком (вблизи вершины пирамиды), а второй под островком. При дальнейшем увеличении числа электронов они добавляются поочередно в верхнюю и нижнюю потенциальные ямы. Дырки (независимо от их числа) локализуются внутри Ge кластера.

Вычислены энергии оптических переходов с рождением электрона и дырки в квантовой точке, а также энергия связи электрона в квантовой точке в составе экситонного комплекса. Полученное значение энергии перехода и его зависимость от заполнения квантовой точки носителями заряда согласуются с экспериментальными данными. Показано, что существуют состояния локализованных на квантовых точках экситонных комплексов с отрицательным полным зарядом (с числом электронов, на единицу большим числа дырок). Наличие таких состояний является следствием неоднородного распределения деформации, создающего потенциальную яму для электронов. Добавление электрона и дырки к отрицательно заряженному комплексу, содержащему <3 электронов, сопровождается увеличением энергии связи.

Полученная зависимость энергии связи электрона от состава экситонного комплекса послужила основой для объяснения эффекта отрицательной фотопроводимости, наблюдаемого в гетероструктурах с Ge квантовыми точками в матрице *n*-Si при температурах 77–180 К. Механизм этого явления заключается в следующем. Нейтральные квантовые точки представляют собой ловушки для свободных электронов, на которые захватывается часть электронов из Si *n*-типа. Глубина ловушек определяется энергией связи отрицательно заряженного комплекса. При освещении структуры возникают неравновесные электроны и дырки, которые захватываются квантовыми точками, что увеличивает глубину ловушек и приводит к увеличению числа захваченных электронов. В результате при освещении число свободных электронов уменьшается и проводимость падает. Сформулированы условия, необходимые для проявления данного механизма отрицательной фотопроводимости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен численный метод получения пространственного распределения деформации в когерентно напряжённых наноструктурах с квантовыми точками, учитывающий атомную структуру вещества, различие упругих свойств двух сред и их анизотропию. Предлагаемый метод основан на применении аппарата функций Грина. Суть метода заключается в том, что поле деформации ищется в виде свёртки некоторой вспомогательной функции с функцией Грина (тензором Грина) упругой атомистической задачи. Для нахождения вспомогательной функции предложен итерационный процесс. Тензор Грина атомистической задачи получен численно на основе известного выражения для тензора Грина в рамках приближения сплошной среды.
2. На основании предложенного метода и атомистической модели Китинга получено пространственное распределение упругих деформаций в пирамидальном кластере Ge (квантовой точке) и в окружающей его кремниевой матрице. Внутри Ge нанокластера деформация имеет характер сжатия в плоскости основания пирамиды и растяжения по высоте пирамиды. Область наибольших деформаций расположена по контуру основания пирамиды, наиболее релаксированной является область вблизи вершины. В кремниевой матрице область наибольших деформаций находится вблизи вершины Ge пирамиды.
3. Вычислено распределение длин межатомных связей Ge-Ge и Ge-Si в структуре с квантовыми точками. Среднее значение длин связей составило $\approx 2.38 \text{ \AA}$ (Ge-Si) и $\approx 2.41 \text{ \AA}$ (Ge-Ge), в хорошем согласии с экспериментальными значениями, полученными методом спектроскопии EXAFS (протяжённой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения). Выявлены два вида зависимостей упругих деформации в квантовой точке от её размера: 1) в центральной области пирамиды деформация практически не зависит от её размера (что соответствует макроскопической теории упругости) в диапазоне изменения основания пирамиды 10–15 нм; 2) вблизи ребра основания пирамиды деформации увеличиваются с ростом размеров по логарифмическому закону.

4. На основе метода сильной связи вычислен энергетический спектр дырки, локализованной в квантовой точке Ge/Si пирамидальной формы. Энергетические зазоры между уровнями размерного квантования дырки остаются практически неизменными при изменении размеров квантовой точки в диапазоне 6–15 нм. Следовательно, разброс размеров Ge нанокластеров (до 20% в реальных экспериментах по формированию массивов квантовых точек) не должен приводить к существенному уширению полос межуровневых оптических переходов, что соответствует экспериментальным данным. Полученные значения энергии основного состояния и энергии кулоновского взаимодействия дырок в основном состоянии согласуются с экспериментальными данными. Расчёт даёт заниженное, по сравнению с экспериментом, значение энергетического зазора между основным и возбуждённым состояниями. Это различие, по-видимому, связано с диффузионным перемешиванием кремния и германия на границе раздела фаз, и влиянием сил зеркального изображения. Показано, что при наличии резкой границы раздела двух полупроводников возникает расщепление энергетических уровней вследствие понижения симметрии системы в расположении атомов относительно границы раздела фаз.
5. Установлена зависимость энергетического спектра дырки, локализованной в квантовой точке, от формы Ge нанокластера. Пирамиды и параллелепипеды с квадратным основанием характеризуются группой из первых трех возбужденных состояний, отделенных от других уровней большими энергетическими зазорами. Конусы, линзы и цилиндры, имеющие в основании круг, характеризуется группированием третьего возбуждённого состояния с четвёртым. Расчеты показывают, что пространственная неоднородность упругих деформаций внутри островка практически не влияет на дырочный спектр.
6. Анализ пространственной конфигурации волновых функций локализованных состояний дырок в Ge показал, что в исследованных кластерах Ge малых размеров становятся

разрешенными переходами между уровнями размерного квантования при поглощении излучения с вектором поляризации, находящимся в плоскости основания Ge пирамиды. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, и соответствуют схеме нормального падения света на структуру с квантовыми точками.

Пространственная конфигурация волновых функций основного состояния дырки характеризуется *s*-образным состоянием, 1-е и 2-е возбуждённые состояния характеризуются *p*-образной волновой функцией. Все последующие стационарные состояния имеют более сложную пространственную структуру. Первые три состояния образованы главным образом из состояний подзоны тяжёлых дырок, с небольшой (15–20%) добавкой состояний лёгких дырок. Вклад лёгких дырок растёт по мере увеличения энергии возбужденных состояний, достигая ~40% для состояний с энергией, отличающейся более чем на 150 мэВ от энергии основного состояния. Показано, что размытие гетерограницы Ge-Si приводит к изменению конфигурации волновых функций *p*-образных состояний и к уменьшению энергетического зазора между *p*-уровнями вследствие изменения симметрии нанокластера.

7. Построена математическая модель для определения энергии и пространственной конфигурации экситонных комплексов, для квантовых точек 2 типа Ge/Si. Модель основана на приближении Хартри и включает потенциал, создаваемый неоднородным полем деформации в Ge кластере и его окружении. Показано, что свойства экситонов и экситонных комплексов в Ge квантовых точках определяются деформационными эффектами и кулоновским взаимодействием. Определены энергии экситонных комплексов, содержащих до 10 пар электронов и дырок. Численное моделирование показало, что электрон в составе единичного экситона локализуется в Si вблизи гетерограницы Ge/Si в окрестности вершины пирамидального нанокластера Ge, где образуется наиболее глубокая потенциальная яма вследствие упругих деформаций кремния. Для биэкситона второй электрон располагается в другой потенциальной яме,

являющейся следствием вторых по величине упругих деформаций в Si под основанием Ge пирамиды. При дальнейшем росте уровня возбуждения квантовой точки электроны добавляются поочередно в указанные потенциальные ямы. Дырки (независимо от их числа) локализуются внутри Ge кластера.

8. Вычислены энергии оптических переходов с рождением электрона и дырки в квантовой точке, а также энергия связи электрона в квантовой точке в составе экситонного комплекса. Полученное значение энергии перехода (≈ 650 мэВ) и его зависимость от заполнения квантовой точки носителями заряда (синее смещение энергии оптического перехода при увеличении числа дырок в квантовой точке) согласуются с экспериментальными данными.

Расчеты показали, что квантовые точки 2 типа Ge/Si способны локализовать дополнительный единичный электронный заряд в наиболее глубокой потенциальной яме в Si вблизи гетерограницы Ge/Si при изменении числа электронно-дырочных пар (экситонов) в квантовой точке от нуля до 7. Энергия связи электрона в нейтральных экситонных комплексах с числом электронов не более 8 составляет около 35 мэВ, и при увеличении числа электронов падает до ≈ 10 мэВ. Для отрицательно заряженных экситонов с числом электронов не более 2 энергия связи составляет $\approx 10-15$ мэВ и возрастает при добавлении электронно-дырочной пары в квантовую точку. Полученная зависимость энергии связи электрона от состава экситонного комплекса послужила основой для теоретического обоснования механизма отрицательной фотопроводимости в структурах с квантовыми точками 2 типа, экспериментально наблюдаемого в гетероструктурах Ge/n-Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа проводилась в ИФП СО РАН в лаборатории неравновесных полупроводниковых систем под руководством зав. лаб. д. ф.-м. н., проф. А. В. Двуреченского. Содержание диссертации отражено в 12 публикациях.

Результаты диссертационной работы были представлены на 9 Российских и международных конференциях, в том числе: V и VI Российские конференции по физике полупроводников (Нижний Новгород, 2001 г.; С.-Петербург, 2003 г.), 10-я конференция по модулированным полупроводниковым структурам (Линц, Австрия, 2001 г.), 9-й международный симпозиум «Nanostructures: Physics and Technology» (С.-Петербург, 2001 г.), Совещания «Нанофотоника» (Нижний Новгород, 2001 и 2003 гг.), конкурсы научных работ ИФП СО РАН (2000 и 2002 гг.).

Работа выполнялась в тесной кооперации с экспериментаторами. Проведённые исследования в основном стимулировались экспериментальными данными, полученными в лаборатории неравновесных полупроводниковых систем ИФП СО РАН; предсказания моделирования, в свою очередь, влияли на постановку экспериментальных работ. Большая часть публикаций по теме диссертации представляет взаимно дополняющие части опытных данных и результатов моделирования.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю профессору А. В. Двуреченскому за руководство и постоянную помощь в работе. Автор признателен к.ф.-м.н. Н. П. Стёпиной, по инициативе которой была начата данная работа, и д.ф.-м.н. А. И. Якимову — за постоянный интерес к работе и многочисленные обсуждения, А. Ф. Зиновьевой — за участие в подготовке диссертационной работы и создании иллюстративного материала, А. В. Мамонтову — за помощь в работе с операционной системой Linux. При выполнении работы весьма полезными были замечания к.ф.-м.н. М. В. Энтина, к.ф.-м.н. С. И. Чикичева, к.ф.-м.н. А. О. Говорова, к.ф.-м.н. А. Б. Талочкина, В. А. Ткаченко, к.ф.-м.н. О. А. Шегая и к.ф.-м.н. Л. С. Брагинского.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Статьи**

1. *А. В. Ненашев, А. В. Двуреченский.* Пространственное распределение упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками // *ЖЭТФ*, 2000, т. 118, № 3, с. 570–578.
2. *С. Б. Эренбург, Н. В. Бауск, А. В. Ненашев, Н. П. Степина, А. И. Никифоров, Л. Н. Мазалов.* Микроскопические характеристики гетероструктур, содержащих нанокластеры и тонкие слои Ge в Si-матрице // *Журнал структурной химии*, 2000, т. 41, № 5, с. 980–987.
3. *A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. V. Nenashev.* Excitons in charged Ge/Si type-II quantum dots // *Semicond. Sci. Technol.*, 2000, v. 15, p. 1125–1130.
4. *A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, O. P. Pchelyakov, A. V. Nenashev.* Evidence for a negative interband photoconductivity in arrays of Ge/Si type-II quantum dots // *Phys. Rev. B*, 2000, v. 62, p. R16283–16286.
5. *А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, Н. П. Стёпина, А. И. Никифоров, А. В. Ненашев.* Эффекты электрон-электронного взаимодействия в оптических свойствах плотных массивов квантовых точек Ge/Si // *ЖЭТФ*, 2001, т. 119, № 3, с. 574-589.
6. *A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. V. Nenashev.* Interband absorption in charged Ge/Si type-II quantum dots // *Phys. Rev. B*, 2001, v. 63, 045312.
7. *A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, N. P. Stepina, A. V. Nenashev, A. I. Nikiforov.* Spatially indirect excitons in self-assembled Ge/Si quantum dots // *Nanotechnology*, 2001, v. 12, No. 4, pp. 441-446.
8. *S. B. Erenburg, N. V. Bausk, N. P. Stepina, A. I. Nikiforov, A. V. Nenashev, L. N. Mazalov.* Microscopic parameters of heterostructures containing nanoclusters and thin layers of Ge in Si matrix // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A*, 2001, v. 470, pp. 283–289.

9. *A. B. Двуреченский, А. В. Ненашев, А. И. Якимов.* Электронная структура квантовых точек Ge/Si // Известия академии наук, серия физическая, 2002, т. 66, № 2, с. 156–159.
10. *A. V. Dvurechenskii, A. V. Nenashev, A. I. Yakimov.* Electronic structure of Ge/Si quantum dots // Nanotechnology, 2002, v. 13, No. 1, pp. 75-80.
11. *A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. V. Nenashev.* Many-particle effects in excitonic transitions in type-II Ge/Si quantum dots // Physica E, 2002, v. 13, pp. 1026–1029.
12. *A. V. Nenashev, A. V. Dvurechenskii, A. F. Zinovieva.* Wave functions and *g*-factor of holes in Ge/Si quantum dots // Phys. Rev. B, 2003, v. 67, 205301.

Тезисы и труды конференций

1. *S. B. Erenburg, N. V. Bausk, A. V. Nenashev, N. P. Stepina, A. I. Nikiforov, L. N. Mazalov.* Local structure parameters of thin films and ordered Ge nanoclusters on Si (001) by XAFS spectroscopy // Book of Abstracts of XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids Budapest, Hungary 27-31 August 2000.
2. *С. Б. Эренбург, Н. В. Бауск, А. В. Ненашев, Н. П. Степина, А. И. Никифоров.* Локальная структура германиевых квантовых точек на поверхности Si (001) // Тезисы XIII Российской Конференции по использованию синхротронного излучения СИ 2000. Новосибирск, Россия 17-21 июля 2000.
3. *А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, Н. П. Степина, А. И. Никифоров, А. В. Ненашев.* Эффекты электрон-электронного взаимодействия в оптических свойствах плотных массивов квантовых точек Ge/Si // Тезисы Второй научной конференции "Фундаментальные проблемы физики". Саратов, 2000.
4. *А. В. Двуреченский, А. В. Ненашев, А. И. Якимов.* Электронная структура квантовых точек Ge/Si // Материалы Совещания "Нанофотоника", Нижний Новгород, 26–29 марта 2001 г., с. 24–27.

5. *A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, N. P. Stepina, A. V. Nenashev, A. I. Nikiforov.* Spatially indirect excitons in self-assembled Ge/Si quantum dots // Proceedings of 9th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”, St. Petersburg, June 18–22, 2001, pp. 94–97.
6. *A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. V. Nenashev.* Many-particle effects in excitonic transitions in type-II Ge/Si quantum dots // Book of Abstracts of 10th Conference on Modulating Semiconductor Structures, Linz, Austria, July, 2001.
7. *А. В. Двуреченский, А. И. Якимов, А. В. Ненашев.* Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками // Тезисы V Российской конференции по физике полупроводников, Нижний Новгород, 10–14 сентября 2001 г., с. 177.
8. *А. И. Якимов, Н. П. Степина, А. В. Двуреченский, А. В. Ненашев, А. И. Никифоров.* Экситонные переходы в квантовых точках II типа Ge/Si // Тезисы докладов VI-ой Российской конференции по физике полупроводников, С.-Петербург, 26-31 октября 2003 г., с. 397–398.
9. *А. В. Ненашев, А. В. Двуреченский, А. Ф. Зиновьева, М. Н. Тимонова.* Электронная структура и локализация дырок в массиве туннельно-связанных квантовых точек Ge в Si // Материалы III-й конференции молодых ученых, посвященной М.А.Лаврентьеву, Новосибирск, 1-3 декабря 2003, ч. 1, с. 137–142.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. – М.: Наука, 1989. – 768 с.
- [2] Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H. *Quantum States of Confined Carriers in Very Thin $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs- $Al_xGa_{1-x}As$ Heterostructures*. – Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, № 14, pp. 827–830.
- [3] Chang L. L., Esaki L., Tsu R. *Resonant tunneling in semiconductor double barriers*. – Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, № 12, pp. 593–595.
- [4] Алфёров Ж. И. *История и будущее полупроводниковых гетероструктур*. – ФТП, 1998, т. 32, № 1, с. 3–18.
- [5] Petroff P. M., Gossard A. C., Logan R. A., Wiegmann W. *Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties*. – Appl. Phys. Lett., 1982, v. 41, № 7, pp. 635–638.
- [6] Екимов А. И., Онущенко А. А. *Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников*. – Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, № 6, стр. 363–366.
- [7] Cullis A. G., Booker G. R. *The epitaxial growth of silicon and germanium films on (111) silicon surface using UHV sublimation and evaporation techniques*. – J. of Crystal Growth, 1971, v. 9, pp. 132–138.
- [8] Aleksandrov L. N., Lovyagin R. N., Pchelyakov O. P., Stenin S. I. *Heteroepitaxy of germanium thin films on silicon by ion sputtering*. – J. of Crystal Growth, 1974, v. 24/25, pp. 298–301.
- [9] Eaglesham D. J., Cerullo M. *Dislocation-Free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100)*. – Phys. Rev. Lett., 1990, v. 64, № 16, pp. 1943–1946.
- [10] Mo Y.-W., Savage D. E., Swartzentruber B. S., Lagally M. G. *Kinetic Pathway in Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(001)*. – Phys. Rev. Lett., 1990, v. 65, № 8, pp. 1020–1023.

- [11] Yakimov A. I., Markov V. A., Dvurechenskii A. V., Pchelyakov O. P. *Coulomb staircase in Si/Ge structure*. – Phil. Mag., 1992, v. 65, № 4, pp. 701–705.
- [12] Goldstein L., Glas F., Marzin J. Y., Charasse M. N., Le Roux G. *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*. – Appl. Phys. Lett., 1985, v. 47, № 10, pp. 1099–1101.
- [13] Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Егоров А. Ю., Жуков А. Е., Максимов М. В., Табатадзе И. Г., Копьев П. С. *Оптические свойства гетероструктур с квантовыми кластерами InGaAs-GaAs*. – ФТП, 1994, т. 28, № 8, с. 1483–1487.
- [14] Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А., Копьев П. С., Алфёров Ж. И., Бимберг Д. *Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры*. – ФТП, 1998, т. 32, № 4, с. 385–410.
- [15] Hatami F., Ledentsov N. N., Grundmann N., Böhrer J., Heinrichsdorff F., Beer M., Bimberg D. *Radiative recombination in type-II GaSb/GaAs quantum dots*. – Appl. Phys. Lett., 1995, v. 67, № 5, pp. 656–658.
- [16] Ji L. W., Su Y. K., Chang S. J., Wu L. W., Fang T. H., Chen J. F., Tsai T. Y., Xue Q. K., Chen S. C. *Growth of nanoscale InGaN self-assembled quantum dots*. – J. of Crystal Growth, 2003, v. 249, pp. 144–148.
- [17] Бородин И. Ю., Литвинова И. А., Неизвестный И. Г., Прозоров А. В., Супрун С. П., Талочкин А. Б., Шерстякова В. Н., Шумский В. Н. *Электрические и фотоэлектрические свойства структур GaAs/ZnSe-Ge/ZnSe/Al с квантовыми точками Ge*. – Письма в ЖЭТФ, 2003, т. 78, № 3, с. 184–187.
- [18] Шамирзаев Т. С., Гилинский А. М., Бакаров А. К., Торопов А. И., Тэннэ Д. А., Журавлев К. С., фон Борцисковски К., Цан Д. Р. Т. *Миллисекундная кинетика фотолюминесценции в системе прямозонных квантовых точек InAs в матрице AlAs*. – Письма в ЖЭТФ, 2003, т. 77, № 7, с. 459–463.

- [19] Соколов Л. В., Дерябин А. С., Якимов А. И., Пчеляков О. П., Двуреченский А. В. *Самоформирование квантовых точек Ge в гетероэпитаксиальной системе CaF₂/Ge/CaF₂/Si и создание туннельно-резонансного диода на ее основе.* – ФТТ, 2004, т. 46, № 1, с. 91–93.
- [20] Nikiforov A. I., Cherepanov V. A., Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Yakimov A. I. *In situ RHEED control of self-organized Ge quantum dots.* – Thin Solid Films, 2000, v. 380, № 1–2, pp. 158–163.
- [21] Востоков Н. В., Гусев С. А., Долгов И. В., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф., Лобанов Д. Н., Молдавская Л. Д., Новиков А. В., Постников В. В., Филатов Д. О. *Упругие напряжения и состав самоорганизующихся nanoостровков GeSi на Si(001).* – ФТП, 2000, т. 34, № 1, с. 8–12.
- [22] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Proskuryakov Yu. Yu., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P., Teys S. A., Gutakovskii A. K. *Normal-incidence infrared photoconductivity in Si p-i-n diode with embedded Ge self-assembled quantum dots.* – Appl. Phys. Lett., 1999, v. 75, № 10, p. 1413–1415.
- [23] Kästner M., Voigtländer B. *Kinetically Self-Limiting Growth of Ge Islands on Si(001).* – Phys. Rev. Lett., 1999, v. 82, № 13, pp. 2745–2748.
- [24] Wang X., Jiang Z., Zhu H., Lu F., Huang D., Liu X., Hu C., Chen Y., Zhu Z., Yao T. *Germanium dots with highly uniform size distribution grown on Si(100) substrate by molecular beam epitaxy.* – Appl. Phys. Lett., 1997, v. 71, № 24, pp. 3543–3545.
- [25] Milekhin A., Stepina N. P., Yakimov A. I., Nikiforov A. I., Schulze S., Zahn D. R. T. *Raman scattering of Ge dot superlattices.* – Eur. Phys. J. B, 2000, v. 16, pp. 355–359.
- [26] Эренбург С. Б., Бауск Н. В., Ненашев А. В., Степина Н. П., Никифоров А. И., Мазалов Л. Н. *Микроскопические характеристики гетероструктур, содержащих нанокластеры и тонкие слои Ge в Si-матрице.* – Журнал структурной химии, 2000, т. 41, № 5, с. 980–987.

- [27] Sutter P., Mateeva E., Sullivan J. S., Lagally M. G. *Low-energy electron microscopy of nanoscale three-dimensional SiGe islands on Si(100)*. – Thin Solid Films, 1998, v. 336, pp. 262–270.
- [28] Denker U., Stoffel M., Schmidt O. G., Sigg H. *Ge hut cluster luminescence below bulk Ge band gap*. – Appl. Phys. Lett., 2003, v. 82, № 3, p. 454–456.
- [29] Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В., Соколов Л. В., Никифоров А. И., Якимов А. И., Фойхтлендер Б. *Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства*. – ФТП, 2000, т. 34, № 11, с. 1281–1299.
- [30] Peng C. S., Huang Q., Cheng W. Q., Zhou J. M., Zhang Y. H., Sheng T. T., Tung C. H. *Improvement of Ge self-organized quantum dots by use of Sb surfactant*. – Appl. Phys. Lett., 1998, v. 72, № 20, pp. 2541–2543.
- [31] Никифоров А. И., Ульянов В. В., Пчеляков О. П., Тийс С. А., Гутаковский А. К. *Рост и структура nanoостровков Ge на атомарно-чистой поверхности окиси Si*. – ФТП, 2004, т. 46, № 1, с. 80–82.
- [32] Двуреченский А. В., Зиновьев В. А., Смагина Ж. В. *Эффекты самоорганизации ансамбля нанокластеров Ge при импульсном облучении низкоэнергетическими ионами в процессе гетероэпитаксии на Si*. – Письма в ЖЭТФ, 2001, т. 74, № 5, с. 296–299.
- [33] Liu F., Lagally M. G. *Self-organized nanoscale structures in Si/Ge films*. – Surf. Sci., 1997, v. 386, pp. 169–181.
- [34] Zhu J., Brunner K., Abstreiter G. *Two-dimensional ordering of self-assembled Ge islands on vicinal Si(001) surfaces with regular ripples*. – Appl. Phys. Lett., 1998, v. 73, № 5, pp. 620–622.
- [35] Shklyayev A. A., Shibata M., Ichikawa M. *Instability of 2D Ge layer near the transition to 3D islands on Si(111)*. – Thin Solid Films, 1999, v. 343–344, pp. 532–536.

- [36] Zhong Z., Halilovic A., Fromherz T., Schäffler F., Bauer G. *Two-dimensional periodic positioning of self-assembled Ge islands on prepatterned Si (001) substrates*. – Appl. Phys. Lett., 2003, v. 82, № 26, pp. 4779–4781.
- [37] Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. *Основы наноэлектроники*. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. – 332 с.
- [38] Schmidt O. G., Denker U., Eberl K., Kienzle O., Ernst F., Haug R. J. *Resonant tunneling diodes made up of stacked self-assembled Ge/Si islands*. – Appl. Phys. Lett., 2000, v. 77, № 26, pp. 4341–4343.
- [39] Алешкин В. Я., Бекин Н. А., Буянова М. Н., Звонков Б. Н., Мурель А. В. *Определение плотности состояний в квантовых ямах и ансамблях квантовых точек вольт-фарадным методом*. – ФТП, 1999, т. 33, № 10, с. 1246–1252.
- [40] Zhang S. K., Zhu H. J., Lu F., Jiang Z. M., Wang X. *Coulomb Charging Effect in Self-Assembled Ge Quantum Dots Studied by Admittance Spectroscopy*. – Phys. Rev. Lett., 1998, v. 80, № 15, pp. 3340–3343.
- [41] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P. *Charging dynamics and electronic structure of excited state in Ge self-assembled quantum dots*. – Phys. Low-Dim. Struct., 1999, v. 3–4, pp. 99–110.
- [42] Brunner K. *Si/Ge nanostructures*. – Rep. Prog. Phys., 2002, v. 65, pp. 27–72.
- [43] Якимов А. И., Двуреченский А. В., Никифоров А. И., Пчеляков О. П. *Формирование нуль-мерных дырочных состояний при молекулярно-лучевой эпитаксии Ge на Si (100)*. – Письма в ЖЭТФ, 1998, т. 68, № 2, р. 125–130.
- [44] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Proskuryakov Yu. Yu. *Interlevel Ge/Si quantum dot infrared photodetector*. – J. Appl. Phys., 2001, v. 89, № 10, р. 5676–5681.
- [45] Двуреченский А. В., Якимов А. И. *Квантовые точки в системе Ge/Si*. – Известия ВУЗов. Материалы электронной техники, 1999, № 4, с. 4–10.

- [46] Miesner C., Asperger T., Brunner K., Abstreiter G. *Capacitance-voltage and admittance spectroscopy of self-assembled Ge islands in Si*. – Appl. Phys. Lett., 2000, v. 77, № 17, pp. 2704–2706.
- [47] Kapteyn C. M. A., Lion M., Heitz R., Bimberg D., Miesner C., Asperger T., Brunner K., Abstreiter G. *Many-particle effects in Ge quantum dots investigated by time-resolved capacitance spectroscopy*. – Appl. Phys. Lett., 2000, v. 77, № 25, pp. 4169–4171.
- [48] Якимов А. И., Двуреченский А. В., Никифоров А. И. *Пространственное разделение электронов в гетероструктурах Ge/Si(001) с квантовыми точками*. – Письма в ЖЭТФ, 2001, т. 73, № 10, с. 598–600.
- [49] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., Yakovlev Yu. I., Nikiforov A. I., Adkins C. J. *Long-range Coulomb interaction in arrays of self-assembled quantum dots*. – Phys. Rev. B, 2000, v. 61, № 16, p. 10868–10876.
- [50] Yakimov A. I., Adkins C. J., Boucher R., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P., Biskupski G. *Hopping conduction and field effect in Si modulation-doped structures with embedded Ge quantum dots*. – Phys. Rev. B, 1999, v. 59, № 19, p. 12598–12603.
- [51] Двуреченский А. В., Якимов А. И. *Квантовые точки Ge в МДП- и фототранзисторных структурах*. – Известия Академии наук. Серия физическая, 2003, т. 67, № 2, с. 166–169.
- [52] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
- [53] Якимов А. И., Двуреченский А. В., Никифоров А. И., Bloshkin A. A. *Бесфононная прыжковая проводимость в двумерных слоях квантовых точек*. – Письма в ЖЭТФ, 2003, т. 77, № 7, с. 445–449.
- [54] Kozub V. I., Baranovskii S. D., Shlimak I. *Fluctuation-stimulated variable-range hopping*. – Solid State Communications, 2000, v. 113, pp. 587–591.

- [55] Yakimov A. I., Stepina N. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Nenashev A. V. *Excitons in charged Ge/Si type-II quantum dots*. – *Semicond. Sci. Technol.*, 2000, v. 15, № 12, p. 1125–1130.
- [56] Warburton R. J., Dürr C. S., Karrai K., Kotthaus J. P., Medeiros-Ribeiro G., Petroff P. M. *Charged Excitons in Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots*. – *Phys. Rev. Lett.*, 1997, v. 79, № 26, pp. 5282–5285.
- [57] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P., Nikiforov A. I. *Depolarization shift of the in-plane polarized interlevel resonance in a dense array of quantum dots*. – *Phys. Rev. B*, 2000, v. 62, № 15, p. 9939–9942.
- [58] Ryzhii V. *The theory of quantum-dot infrared phototransistors*. – *Semicond. Sci. Technol.*, 1996, v. 11, pp. 759–765.
- [59] Grundmann M., Stier O., Bimberg D. *InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure*. – *Phys. Rev. B*, 1995, v. 52, № 16, p. 11969–11981.
- [60] Cusack M. A., Briddon P. R., Jaros M. *Electronic structure of InAs/GaAs self-assembled quantum dots*. – *Phys. Rev. B*, 1996, v. 54, № 4, p. R2300–2303.
- [61] Jiang H., Singh J. *Strain distribution and electronic spectra of InAs/GaAs self-assembled dots: An eight-band study*. – *Phys. Rev. B*, 1997, v. 56, № 8, p. 4696–4701.
- [62] Pryor C. *Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations*. – *Phys. Rev. B*, 1998, v. 57, № 12, p. 7190–7195.
- [63] Noda S., Abe T., Tamura M. *Mode assignment of excited states in self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. – *Phys. Rev. B*, 1998, v. 58, № 11, p. 7181–7187.
- [64] Stier O., Grundmann M., Bimberg D. *Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band $k\cdot p$ theory*. – *Phys. Rev. B*, 1999, v. 59, № 8, p. 5688–5701.

- [65] Califano M., Harrison P. *Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots.* – Phys. Rev. B, 2000, v. 61, № 16, pp. 10959–10965.
- [66] Saito T., Schulman J. N., Arakawa Y. *Strain-energy distribution and electronic structure of InAs pyramidal quantum dots with uncovered surfaces: Tight-binding analysis.* – Phys. Rev. B, 1998, v. 57, № 20, p. 13016–13019.
- [67] Wang L.-W., Kim J., Zunger A. *Electronic structures of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots.* – Phys. Rev. B, 1999, v. 59, № 8, p. 5678–5687.
- [68] Santoprete R., Koiller B., Capaz R. B., Kratzer P., Liu Q. K. K., Scheffler M. *Tight-binding study of the influence of the strain on the electronic properties of InAs/GaAs quantum dots.* – Phys. Rev. B, 2003, v. 68, 235311.
- [69] Pryor C., Kim J., Wang L. W., Williamson A. J., Zunger A. *Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots.* – J. Appl. Phys., 1998, v. 83, № 5, p. 2548–2554.
- [70] Califano M., Harrison P. *Composition, volume, and aspect ratio dependence of the strain distribution, band lineups and electron effective masses in self-assembled pyramidal $In_{1-x}Ga_xAs/GaAs$ and Si_xGe_{1-x}/Si quantum dots.* – J. Appl. Phys., 2002, v. 91, № 1, p. 389–398.
- [71] Christiansen S., Albrecht M., Strunk H. P., Maier H. J. *Strained state of Ge(Si) islands on Si: Finite element calculations and comparison to convergent beam electron-diffraction measurements.* – Appl. Phys. Lett., 1994, v. 64, № 26, pp. 3617–3619.
- [72] Daruka I., Barabasi A.-L., Zhou S. J., Germann T. C., Lomdahl P. S., Bishop A. R. *Molecular-dynamics investigation of the surface stress distribution in a Ge/Si quantum dot superlattice.* – Phys. Rev. B, 1999, v. 60, № 4, pp. R2150–2153.
- [73] Kikuchi Y., Sugii H., Shintani K. *Strain profiles in pyramidal quantum dots by means of atomistic simulation.* – J. Appl. Phys., 2001, v. 89, № 2, pp. 1191–1196.

- [74] Cusack M. A., Briddon P. R., North S. M., Kitchin M. R., Jaros M. *Si/Ge self-assembled quantum dots for infrared applications*. – *Semicond. Sci. Technol.*, 2001, v. 16, p. L81–L84.
- [75] Seok J. H., Kim J. Y. *Electronic structure and compositional interdiffusion in self-assembled Ge quantum dots on Si(001)*. – *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 78, № 20, p. 3124–3126.
- [76] Kim J. Y., Seok J. H. *Electronic structure of Ge/Si self-assembled quantum dots with different shapes*. – *Materials Science and Engineering B*, 2002, v. 89, p. 176–179.
- [77] Saito T., Arakawa Y. *Electronic structure of piezoelectric $In_{0.2}Ga_{0.8}N$ quantum dots in GaN calculated using a tight-binding method*. – *Physica E*, 2002, v. 15, pp. 169–181.
- [78] Fu H., Zunger A. *InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission*. – *Phys. Rev. B*, 1997, v. 56, № 3, pp. 1496–1508.
- [79] Schrier J., Whaley K. B. *Tight-binding g-factor calculations of CdSe nanostructures*. – *Phys. Rev. B*, 2003, v. 67, 235301.
- [80] Glas F. *Elastic relaxation of isolated and interacting truncated pyramidal quantum dots and quantum wires in a half space*. – *Applied Surface Science*, 2002, v. 188, pp. 9–18.
- [81] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теория упругости*. – М.: Наука, 1987. – 246 с.
- [82] Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P. *Numerical Recipes in C*. – Cambridge University Press, 1992. – 994 p.
- [83] Downes J. R., Faux D. A., O'Reilly E. P. *A simple method for calculating strain distributions in quantum dot structures*. – *J. Appl. Phys.*, 1997, v. 81, № 10, p. 6700–6702.
- [84] Pearson G. S., Faux D. A. *Analytical solutions for strain in pyramidal quantum dots*. – *J. Appl. Phys.*, 2000, v. 88, № 2, p. 730–736.
- [85] Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н. *О построении тензора Грина для основного уравнения теории упругости в случае неограниченной упруго-анизотропной среды*. – *ЖЭТФ*, 1947, т. 17, вып. 9, с. 783–791.
- [86] Andreev A. D., Downes J. R., Faux D. A., O'Reilly E. P. *Strain distributions in quantum dots of arbitrary shape*. – *J. Appl. Phys.*, 1999, v. 86, № 1, p. 297–305.

- [87] Faux D. A., Pearson G. S. *Green's tensors for anisotropic elasticity: Application to quantum dots*. – Phys. Rev. B, 2000, v. 62, № 8, p. R4798–4801.
- [88] Musgrave M. J. P., Pople J. A. *A general valence force field for diamond*. – Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 1962, v. 268, № 1335, pp. 474–484.
- [89] Keating P. N. *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure*. – Phys. Rev., 1966, v. 145, № 2, p. 637–645.
- [90] Luttinger J. M., Kohn W. *Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields*. – Phys. Rev., 1955, v. 97, № 4, p. 869–883.
- [91] Zhang Y. *Motion of electrons in semiconductors under inhomogeneous strain with application to laterally confined quantum wells*. – Phys. Rev. B, 1994, v. 49, № 20, p. 14352–14366.
- [92] Парлетт Б. *Симметричная проблема собственных значений*. – М.: Мир, 1983. – 384 с.
- [93] Slater J. C., Koster G. F. *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. – Phys. Rev., 1954, v. 94, № 6, p. 1498–1524.
- [94] Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. *Fourier Expansion for the Electronic Energy Bands in Silicon and Germanium*. – Phys. Rev., 1967, v. 160, № 3, p. 649–679.
- [95] Chadi D. J., Cohen M. L. *Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zinblende Crystals*. – Physica Status Solidi (b), 1975, v. 68, p. 405–419.
- [96] Chadi D. J. *Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors*. – Phys. Rev. B, 1977, v. 16, № 2, p. 790–796.
- [97] Vogl P., Hjalmarsen H. P., Dow J. D. *A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors*. – J. Phys. Chem. Solids, 1983, v. 44, № 5, p. 365–378.
- [98] Grosso G., Piermarocchi C. *Tight-binding model and interactions scaling laws for silicon and germanium*. – Phys. Rev. B, 1995, v. 51, № 23, p. 16772–16777.

- [99] Jancu J.-M., Scholz R., Beltram F., Bassani F. *Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters.* – Phys. Rev. B, 1998, v. 57, № 11, p. 6493–6507.
- [100] Ren S. Y. *Quantum confinement of edge states in Si crystallites.* – Phys. Rev. B, 1997, v. 55, № 7, p. 4665–4669.
- [101] Boykin T. B., Gamble L. J., Klimeck G., Bowen R. C. *Valence-band warping in tight-binding models.* – Phys. Rev. B, 1999, v. 59, № 11, p. 7301–7304.
- [102] Niquet Y. M., Delerue C., Allan G., Lannoo M. *Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures.* – Phys. Rev. B, 2000, v. 62, № 8, p. 5109–5116.
- [103] Niquet Y. M., Allan G., Delerue C., Lannoo M. *Quantum confinement in germanium nanocrystals.* – Appl. Phys. Lett., 2000, v. 77, № 8, p. 1182–1184.
- [104] Wang L.-W., Zunger A. *Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots.* – J. Chem. Phys., 1994, v. 100, № 3, p. 2394–2397.
- [105] Reboredo F. A., Franceschetti A., Zunger A. *Excitonic transitions and exchange splitting in Si quantum dots.* – Appl. Phys. Lett., 1999, v. 75, № 19, pp. 2972–2974.
- [106] Kouwenhoven L. P., Austing D. G., Tarucha S. *Few-electron quantum dots.* – Reports on Progress in Physics, 2001, v. 64, pp. 701–736.
- [107] Jacak L., Hawrylak P., Wojs A. *Quantum dots.* – Berlin: Springer-Verlag, 1998. – 176 p.
- [108] Чаплик А. В. *Электронные свойства квантовых точек.* – Письма в ЖЭТФ, 1989, т. 50, № 1, с. 38–40.
- [109] Takagahara T., Takeda K. *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials.* – Phys. Rev. B, 1992, v. 46, № 23, pp. 15578–15581.
- [110] Wojs A., Hawrylak P. *Theory of photoluminescence from modulation-doped self-assembled quantum dots in a magnetic field.* – Phys. Rev. B, 1997, v. 55, № 19, pp. 13066–13071.
- [111] Harting J., Mülken O., Borrmann P. *Interplay between shell effects and electron correlations in quantum dots.* – Phys. Rev. B, 2000, v. 62, № 15, pp. 10207–10211.

- [112] Macucci M., Hess K., Iafrate G. J. *Simulation of electronic properties and capacitance of quantum dots.* – J. Appl. Phys., 1995, v. 77, № 7, pp. 3267–3276.
- [113] Hirose K., Wingreen N. S. *Spin-density-functional theory of circular and elliptical quantum dots.* – Phys. Rev. B, 1999, v. 59, № 7, pp. 4604–4607.
- [114] Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. *Полупроводниковая электроника.* Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975. – 704 с.
- [115] Rieger M. M., Vogl P. *Electronic-band parameters in strained $Si_{1-x}Ge_x$ alloys on $Si_{1-y}Ge_y$ substrates.* – Phys. Rev. B, 1993, v. 48, № 19, p. 14276–14287.
- [116] Ненашев А. В., Двуреченский А. В. *Пространственное распределение упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками.* – ЖЭТФ, 2000, т. 118, № 3, с. 570–578.
- [117] Харрисон У. *Электронная структура и свойства твердых тел.* – М.: Мир, 1983. Т. 1. – 381 с.
- [118] Талочкин А. Б., Марков В. А., Никифоров А. И., Тийс С. А. *Спектр оптических фононов в германиевых квантовых точках.* – Письма в ЖЭТФ, 1999, т. 70, вып. 4, с. 279–283.
- [119] Cusack M. A., Briddon P. R., Jaros M. *Absorption spectra and optical transitions in InAs/GaAs self-assembled quantum dots.* – Phys. Rev. B, 1997, v. 56, № 7, p. 4047–4050.
- [120] Van de Walle C. G. *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory.* – Phys. Rev. B, 1989, v. 39, № 3, p. 1871–1883.
- [121] Colombo L., Resta R, Baroni S. *Valence-band offsets at strained Si/Ge interfaces.* – Phys. Rev. B, 1991, v. 44, № 11, p. 5572–5579.
- [122] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.* – М.: Наука, 1972. – 584 с.
- [123] Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. *Квантовая электродинамика.* – М.: Наука, 1989. – 728 с.
- [124] Кунин С. *Вычислительная физика.* – М.: Мир, 1992. – 518 с.

- [125] Kiselev A. A., Rossler U. *Quantum wells with corrugated interfaces: Theory of electron states.* – Phys. Rev. B, 1994, v. 50, № 19, p. 14283–14286.
- [126] Pedersen F. B., Chang Y.-C. *Energy levels of one and two holes in parabolic quantum dots.* – Phys. Rev. B, 1996, v. 53, № 3, p. 1507–1516.
- [127] Демиховский В. Я., Вугальтер Г. А. *Физика квантовых низкоразмерных структур.* – М.: Логос, 2000. – 247 с.
- [128] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред.* – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.
- [129] Dargys A., Kundrotas J. *Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP.* – Vilnius: Science and Encyclopedia Publishers, 1994. – 264 p.
- [130] Двуреченский А. В., Ненашев А. В., Якимов А. И. *Электронная структура квантовых точек Ge/Si.* – Известия академии наук, серия физическая, 2002, т. 66, № 2, с. 156–159.
- [131] Dvurechenskii A. V., Nenashev A. V., Yakimov A. I. *Electronic structure of Ge/Si quantum dots.* – Nanotechnology, 2002, v. 13, No. 1, pp. 75–80.
- [132] Sutter P., Lagally M.G. *Embedding of Nanoscale 3D SiGe Islands in a Si Matrix.* – Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, № 16, p. 3471–3474.
- [133] Voightländer B. *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth.* – Surface Science Reports, 2001, v. 43, p. 127–254.
- [134] Заславский Г. М. *Стохастичность динамических систем.* – М.: Наука, 1984. – 271 с.
- [135] Якимов А. И., Двуреченский А. В., Никифоров А. И., Пчеляков О. П. *Отрицательная межзонная фотопроводимость в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками 2-го типа.* – Письма в ЖЭТФ, 2000, т. 72, № 4, с. 267–272.
- [136] Aleshkin V. Ya., Bekin N. A. *The conduction band and selection rules for interband optical transitions in strained $Ge_{1-x}Si_x/Ge$ and $Ge_{1-x}Si_x/Si$ heterostructures.* – J. Phys.: Condens. Matter, 1997, v. 9, № 23, p. 4841–4852.
- [137] Ando T., Akera H. *Connection of envelope functions at semiconductor interfaces. II. Mixings of Γ and X valleys in $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$.* – Phys. Rev. B, 1989, v. 40, № 17, p. 11619–11633.

- [138] Fu Y., Willander M., Ivchenko E. L., Kiselev A. A. *Valley mixing in GaAs/AlAs multilayer structures in the effective-mass method.* – Phys. Rev. B, 1993, v. 47, № 20, p. 13498–13507.
- [139] Брагинский Л. С., Романов Д. А. *Междолинная конверсия на границе. Микроскопическая модель.* – ФТТ, 1997, т. 39, № 5, с. 839–843.
- [140] Волков В. А., Тахтамиров Э. Е. *Динамика электрона с пространственно-зависящей массой и метод эффективной массы для полупроводниковых гетероструктур.* – УФН, 1997, т. 167, № 10, с. 1123–1128.
- [141] Glasberg S., Shtrikman H., Bar-Joseph I., Klipstein P. C. *Exciton exchange splitting in wide GaAs quantum wells.* – Phys. Rev. B, 1999, v. 60, № 24, p. R16295–R16298.
- [142] van Kesteren H. W., Cosman E. C., van der Poel W. A. J. A., Foxon C. T. *Fine structure of excitons in type-II GaAs/AlAs quantum wells.* – Phys. Rev. B, 1990, v. 41, № 8, p. 5283–5292.
- [143] Salmassi B. R., Bauer G. E. W. *Exchange interaction in type-II quantum wells.* – Phys. Rev. B, 1989, v. 39, № 3, p. 1970–1972.
- [144] Yakimov A. I., Stepina N. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Nenashev A. V. *Interband absorption in charged Ge/Si type-II quantum dots.* – Phys. Rev. B, 2001, v. 63, 045312.
- [145] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P., Nenashev A. V. *Evidence for a negative interband photoconductivity in arrays of Ge/Si type-II quantum dots.* – Phys. Rev. B, 2000, v. 62, p. R16283–16286.
- [146] Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P., Nenashev A. V., Nikiforov A. I. *Spatially indirect excitons in self-assembled Ge/Si quantum dots.* – Nanotechnology, 2001, v. 12, № 4, p. 441–446.
- [147] Якимов А. И., Двуреченский А. В., Стёпина Н. П., Никифоров А. И., Ненашев А. В. *Эффекты электрон-электронного взаимодействия в оптических свойствах плотных массивов квантовых точек Ge/Si.* – ЖЭТФ, 2001, т. 119, № 3, с. 574–589.