### ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Власов Артур Николаевич

### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНИЗОТРОПНЫХ И КЛАСТЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель – доктор физико-математических наук доцент Филиппов В.В.

Липецк-2014

### оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. Распределение электрических полей в анизотропных	
кристаллах и пленках при зондовых измерениях	13
§ 1.1. Особенности кинетических явлений в анизотропных	
полупроводниках (обзор литературных данных)	13
§ 1.2. Моделирование электрического поля в пластинах анизотропных	
полупроводников	18
1.2.1. Распределение электрического потенциала токового зонда к	
анизотропной пластине	18
1.2.2. Распределение потенциала токового зонда в ограниченных по-	
лупроводниках	21
§ 1.3 Распределения трехмерного электрического поля в объемных	
анизотропных полупроводниках	24
1.3.1. Моделирование электрического потенциала токового зонда к	
проводящему анизотропному полупространству	25
1.3.2. Распределение потенциала токового зонда к ограниченному	
анизотропному полупроводниковому образцу	30
1.3.3. Распределение потенциала в прямоугольных полупроводнико-	
вых образцах на проводящей и диэлектрической подложках	33
1.3.4. Расчет распределения электрического потенциала в анизо-	
тропных полупроводниках в форме диска и шайбах	35
1.3.5. Экспериментальная проверка теоретического моделирования	37
§ 1.4. Четырехзондовый метод измерения электропроводности слои-	
стых полупроводниковых кристаллов	39
Выводы и результаты первой главы	49
ГЛАВА 2. Особенности явлений электронного переноса в	
искусственно анизотропных кремний-германиевых структурах	50
§ 2.1. Особенности свойств материалов и структур современной элек-	

троники на основе механически напряженных полупроводниковых материалов (обзор)..... 50 § 2.2. Деформации и зонная структура напряженных кремнийгерманиевых гетероструктур ..... 59 2.2.1. Расчёт деформаций в гетероструктурах с совмещенной кристаллической решеткой..... 60 2.2.2. Смещения энергетических зон в гетероструктуре Si-Ge...... 64 § 2.3. Особенности электрических полей в механически напряженных каналах кремниевых транзисторов...... 67 2.3.1. Моделирование подвижности носителей тока в напряженных слоях кремния..... 68 2.3.2. Распределение электрических полей в напряженных полупро-71 водниковых каналах МДП транзисторов..... § 2.4 Моделирование распределения электрического поля в слоистых 2.4.2. Методика измерения удельных электропроводностей двуслой-ГЛАВА 3. Моделирование атомной и электронной структуры кремниевых кластеров..... 96 § 3.1. Основные расчетные методы современной квантовой теории § 3.2. Модельные представления о проводимости полупроводниковых наночастиц...... 109 § 3.3. Квантовохимическое моделирование электронных характеристик кремниевых наночастиц с малым числом атомов (Si<sub>n</sub>, n = 2 - 10, 13)..... 113 § 3.4. Моделирование электронной структуры кремниевых кластеров сфероидальной формы..... 121 3.4.1. Моделирование электронных свойств кремниевых наночастиц

Si <sub>13</sub> с плотной атомной упаковкой	122
3.4.2. Квантовохимическое моделирование фуллереноподобных	
кремниевых наноструктур	129
§ 3.5. Моделирование электронной структуры кремниевых напряжен-	
ных наночастиц	136
Выводы и результаты третьей главы	145
Заключение	146
Литература	148

#### введение

Актуальность работы. Развитие полупроводниковой микроэлектроники в значительной степени основано на использовании новых материалов. В частности, сегодня в полупроводниковой электронике и наноэлектронике все более применяются пленки с характерной анизотропией физических свойств, причем, зачастую, электропроводность в разных направлениях может быть существенно различной, отличающейся иногда даже в несколько раз. Известно, что анизотропные полупроводники  $A^{II}B^{V}$  используются для получения *p*-*n* переходов, источников спонтанного излучения, термоэлементов, фотоэлементов, при создании, измерительных и других приборов. Сдерживание применения данных полупроводников связано недостаточным количественным описанием физических явлений, возникающих в ограниченных образцах при переносах заряда. Поэтому при практическом использовании полупроводниковых пленок различного характера в применяемых электронных и электротехнических приборах, возникают, прежде всего, проблемы распределения электрического потенциала и значение плотности тока в исследуемых полупроводниках, обладающих анизотропией электрических параметров. Изучение распределния потенциала токового зонда в исследуемых пленках является также важным для анализа данных сканирующей зондовой микроскопии.

Особый интерес у исследователей вызывают псевдоморфные напряженные гетероструктуры, в частности, кремний-германиевые структуры с совмещенной решеткой, что обусловлено возможностью управлять широким спектром физических свойств композиционных слоев структуры изменением величины деформации и соотношением толщин контактирующих полупроводников. Кроме того, в современной полупроводниковой микро- и наноэлектронике все больше используются пленки растянутого кремния на германиевой подложке. В настоящее время уже достаточно подробно описано влияние деформаций на отдельно взятый полупроводник. Существуют как чисто экспериментальные работы, так и теоретические исследования. Однако, практически отсутствуют модели, описывающие расчет внутренних деформаций в напряженных гетеропереходах и их влияние на основные энергетические параметры кремний-германиевых гетеропереходов и сверхрешеток, нет достаточно полной модели, описывающей связь деформации растяжения в кремнии с проводимостью канала в МДП структурах.

На сегодняшний день методы изучения полупроводников довольно сильно совершенствуются, в них находят свое применение разработки нанотехнологий. Структурными элементами электроники становятся всевозможные устройства, учитывающие конкретные свойства квантовых точек и молекулярных кластеров. Необходимо отметить, что одно из самых основных свойств низкоразмерных структур – анизотропия электрических и магнитных характеристик. Создание приборов, учитывающих свойства молекулярных структур, обладает рядом преимуществ – это возможность формирования цифровых систем, в которых используется кодирование информации с помощью отдельных электронов, при этом происходит очень малое потребление энергии в таких объектах, а также возможность работы систем при высокой (до 300К) температуре. Проявления анизотропии, связанных и экситонных образований, излучение одиночных квантовых точек, резонансное комбинационное рассеяние света сегодня найдены у большого числа различных полупроводниковых наноструктур. Анизотропия различных свойств органически присуща реальным современным наноструктурам – даже тогда, когда изначально они выращиваются как изотропные.

Самым распространенным и исследованным материалом современной электроники является кремний. Естественно считать, что различные нанострутуры кремния возможно использовать как основу для элементов наноэлектронных транзисторов, диодных структур и т.д. Необходимо заметить, что интерес к полупроводниковым кластерам и наночастицам связан также с их ролью в технологическом процессе получения аморфных полупроводниковых материалов.

На сегодняшний день расчеты энергетических параметров кремниевых

кластеров и наночастиц представлены в литературе недостаточно полно. Как правило, расчеты ограничиваются оптимальной геометрической структурой и некоторыми энергетическими параметрами при отсутствии внешних возмущающих полей. Одна из основных проблем расчета физико-химических свойств полупроводниковых наночастиц заключается в том, что используемые на современном этапе способы вычисления рассматриваемых свойств молекулярных и кластерных форм не позволяют с равной степенью точности вычислять весь спектр энергетических и кинетических параметров.

На основании изложенного, задача исследования электронного транспорта в субмикронных и искусственно анизотропных полупроводниковых структурах является актуальной и служит увеличению эффективности лабораторных исследований контроля качества полупроводниковых структур.

Цель работы: установить особенности явлений электронного транспорта в анизотропных полупроводниковых пластинах, пленках и кластерах.

Научные задачи:

1. Исследование особенностей распределения потенциала в объеме анизотропных полупроводниковых кристаллов и пленок, в том числе в случае зондовых измерений. Исследовать структуру стационарного электрического поля в анизотропных полупроводниках при различных граничных условиях.

2. Разработка модели механических деформаций, энергетической структуры и кинетических свойств напряженных гетероструктур кремний-германий.

3. Анализ основных характеристик полупроводниковых кремниевых кластеров с малым числом атомов. В частности выявить влияние числа атомов структуры, величины заряда наночастиц, примесей и внешних полей на значение энергии связи и электронной структуры кремниевых наноформ.

4. Теоретическая разработка и практическое обоснование оригинальных методик измерения и контроля электрофизических параметров анизотропных и неоднородных полупроводников. Методы исследования. Цели диссертационной работы достигаются путем формулирования и решения определенных краевых задач электродинамики и квантовой физики и экспериментальной проверкой с дальнейшим обсуждением имеющихся решений с применением вычислительной техники.

#### Научная новизна исследования:

1. Выполнено теоретическое исследование трехмерного распределения потенциала электрического поля при многозондовых измерениях на анизотропных полупроводниковых пластинах и пленках. Впервые представлены выражения для нахождения распределений потенциала, дающие возможность определять величину электрического поля в конкретной области для малого токового зонда при сканировании поверхности анизотропной пленки, с учетом граничных условий. Предложены новые теоретические выражения для определения сопротивления слоистых структур, основой которых служит контакт двух анизотропных полупроводниковых кристаллов.

2. Построены модели гетероструктур на основе напряженных пленок кремния и германия. Разработана оригинальная модель деформаций в напряженной полупроводниковой структуре, состоящей из произвольного числа тонких кристаллических слоев Si и Ge на податливой пленке. Впервые изучено влияние деформации и соотношения толщин композиционных слоев на основные параметры энергетической зонной диаграммы неоднородной многослойной структуры кремний-германий. Предложена модель показывающая, что в напряженных кремниевых пленках на германиевой подложке подвижность в направлении растяжения возрастает более чем в два раза.

3. Представлены результаты полуэмпирических квантовохимических расчетов воздействия внешнего электрического поля и избыточного заряда на энергетические характеристики кремниевых наноструктур MetalSi<sub>12</sub>. Проведена оптимизация атомной структуры и расчет электронных параметров напряженных кремниевых нанокластеров Si на германиевой подложке, исследовано распределение электронных состояний.

4. Разработана и практически реализована новая методика совместных измерений удельной электропроводности и холловской подвижности носителей заряда в слоистых полупроводниках. Теоретически обоснована методика измерений удельных электропроводностей  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  двуслойных n+/n и p+/p полупроводниковых структур на основе четырехзондового метода с линейным расположением зондов.

Достоверность и надежность результатов исследования обеспечивается выбором известных методов математической физики для решения соответствующих краевых задач, подбором надежного сертифицированного оборудования для экспериментов, сопоставлением с результатами других авторов. Основные положения работы не только теоретически обоснованы, но и подтверждены экспериментально. Необходимо указать, что все использованные в диссертации алгоритмы реализованы автором в виде пакетов прикладных программ в средах MathCad и MatLab, при написании которых использовались стандартные подпрограммы. Результаты расчетов, приведенные в главе 3, выполнены на базе свободного программного обеспечения (PC-Gamess, Mopac-2012, Ghemical, Molekel).

Практическая и научная значимость результатов диссертационной работы. Представленные в работе формулы для распределений электрических полей в анизотропных пленках полезны при разработке новых методик определения анизотропии и неоднородности пленок и наноструктур, а также при анализе данных сканирующей зондовой микроскопии. Полученные и проанализированные в работе выражения для деформаций и параметров зонной диаграммы напряженных гетеропереходов могут быть использованы для моделирования физических свойств деформированных полупроводников и электрических характеристик приборов на основе напряженных полупроводниковых гетероструктур различных составов. Результаты работы позволяют производить расчет и моделирование на ПК наиболее важных кинетических и энергетических

явлений кремниевых наноструктур. Выполненные нами расчеты позволяют предлагать использование исследуемых наночастиц в одноэлектронных приборах наноэлектроники.

#### Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Теоретические выражения в виде рядов аналитических функций для расчета трехмерных распределений потенциалов при зондовых измерениях в объеме анизотропного полупроводника с плоскими границами, позволившие показать эффекты концентрирования и растекания плотности тока в анизотропных материалах.

2. Модель искусственной анизотропии в структуре на основе пленок кремния и германия с совмещенной решеткой позволившей выявить, что смещение дна зоны проводимости долины  $\Delta_1$  в пленке кремния приводит двукратному возрастанию подвижности электронов и концентрированию плотности электрического тока в растянутом *n* - Si с анизотропией проводимости.

3. Результаты полуэмпирических квантовохимических расчетов по оптимизации атомной структуры и расчету электронных характеристик кремниевых напряженных нанокластеров и сфероидальных кластеров MetalSi<sub>n</sub>, показывающие, что при возрастании величины внешнего электрического поля значения ширины HOMO - LUMO щели у наночастиц FeSi<sub>12</sub>, NiSi<sub>12</sub> – возрастают, а у наночастиц CuSi<sub>12</sub>, ZnSi<sub>12</sub> – убывают, при оптимизации атомной структуры нанокластеров кремния на германиевой подложке происходит перенос отрицательного заряда от подложки германия к кластеру кремния.

4. Оригинальные методики исследований кинетических параметров полупроводников: четырехзондовый метод определения компонент тензоров удельной электропроводности и холловской подвижности анизотропных и слоистых полупроводниковых материалов, методика измерений удельных электропроводностей  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  двуслойных n+/n и p+/p полупроводниковых структур четырехзондовым методом с линейным расположением зондов.

**Апробация.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях и семинарах:

Международная научно-техническая конференция «Микроэлектроника И 2008» (Москва, 2008); Всероссийская наноинженерия конференция «Неравновесные процессы в природе», (Елец, 2010); Международные семинары «Физико-математическое моделирование систем» (Воронеж, 2009, 2010, 2011); Международная конференция молодых ученых «Молодежь в науке: Проблемы и перспективы» (Липецк, 2010); Всероссийская конференция «Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания» (Липецк, 2008), Школы молодых ученых Липецкой области «Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания» (Липецк, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012); ученых Липецкой области Школа молодых «Актуальные проблемы технических наук и их преподавания» (Липецк, 2009, 2012); Международная конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2011); Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2011); Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011).

В 2010 г. за цикл работ по теме «Исследование физических свойств кремниевых и кремний-германиевых наноструктур» автор был награжден региональной научной премией им. С.Л. Коцаря, в период обучения в аспирантуре удостоен стипендии Президента РФ.

**Публикации.** По теме диссертации автором опубликована 31 работа, среди которых: 7 статей в журналах рекомендованных ВАК, 6 – статей в тематических сборниках и научных журналах, 18 – работ в материалах конференций, 1 учебное пособие.

Личный вклад автора. Направление исследований, постановка задач, разработка методов исследования определялись совместно с научным руково-

дителем. Основные теоретические и экспериментальные результаты, а также компьютерные модели включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор внес значительный вклад в написание статей, раскрывающих содержание работы. Анализ и интерпретация полученных результатов, выводы и научные положения, выносимые на защиту сформулированы лично автором.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа включает в себя введение, три главы основного текста, заключение и список использованной литературы из 209 наименований. Работа изложена на 166 страницах, содержит 18 таблиц и 47 рисунков.

### ГЛАВА 1. Распределение электрических полей в анизотропных кристаллах и пленках при зондовых измерениях

# § 1.1. Особенности кинетических явлений в анизотропных полупроводниках (обзор)

Активное использование полупроводниковых материалов для нужд электроники вызывает процесс неуклонного развития научных изысканий в этой области и приводит к вопросу о дальнейшем изучении свойств полупроводников и созданию новых необычных композиций материалов. Одним из современных направлений является вопрос изучения и применения полупроводниковых материалов, обладающих анизотропией электрофизических свойств [1, 2]. На основе тензорезистивного эффекта, вызванного деформационными эффектами, созданы полупроводниковые тензодатчики, чувствительность которых на 1 – 2 порядка превышает чувствительность обычных проволочных датчиков [3, 4]. Изучение полупроводников в атомарном виде, находящихся под давлением или, например, под действием внешних полей привело к выявлению у них анизотропии физических свойств [1, 2, 5], которая может также иметь связь с процессом роста кристаллов [6]. В частности многие кристаллы  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{II}B^{VI}$ обладают ярко выраженной анизотропией электрических и оптических свойств. Обращают на себя внимание электрические и гальваномагнитные свойства, которые зависят от направленного движения носителей заряда в анизотропных полупроводниках и имеют большое значение при использовании полупроводниковых материалов в науке и технике. В публикациях [1, 2, 5, 7-9] можно найти также упоминание об анизотропии не только электрических, но различных других характеристик полупроводниковых монокристаллов.

В ряду наиболее интересных по своим свойствам анизотропных материалов в электронной технике можно рассматривать кристаллы соединений  $A^{II}B^{V}$ . Довольно обширно вопросы применения указанных материалов и некоторые физические свойства раскрываются в достаточной мере в литературе [1, 2, 1115]. В рассматриваемых публикациях уделяется внимание изучению некоторых редко встречающихся параметров полупроводников, таких как некоторые кинетические коэффициенты электронного переноса в соответствующих материалах, сингонии кристаллизации, зонная структура и различные другие свойства. Рассматриваемые чаще всего общие свойства данных полупроводниковых материалов представлены в широко известных работах [16, 17]. В приведенных монографиях можно рассмотреть методы роста кристаллов, способы кристаллизации, параметры решеток, тип связей, а иногда дается ширина запрещенных зон и величины тензоров эффективных масс. Но, все-таки, опираясь на указанный список публикаций, можно заметить, что значения кинетических коэффициентов электронного переноса часто не совпадают [12, 16, 17]видимо из-за отличающейся методики их измерения. Широкое описание свойств диарсенидов кадмия и цинка приведено в работах [12, 18, 19], там же предлагаются ссылки на другие публикации авторов и источники заимствования кинетических коэффициентов рассматриваемых материалов.

Ранее всех были опубликованы работы Херринга и Фогта [20], в которых они рассматривал явления электронного переноса в искусственно анизотропных средах, здесь же ими были предложены выражения для кинетических коэффициентов электронного переноса, при этом они опирался на основные элементарные квантовые представления. Однако наличие некоторого числа приближений для найденных выражений приводит к тому, что предлагаемые выражения надо будет считать больше качественными, чем количественными, но они все-таки сумели рассмотреть и понять различные моменты электронного переноса в средах с анизотропией проводимости.

При изучении полупроводников часто необходимо знать и применять наиболее значимые моменты теории явлений электронного переноса в анизотропных полупроводниках, которые наиболее широко представлены в работах [21, 22]. В данных публикациях за основу берется кинетическое уравнение Больцмана [21] и рассматриваются классические законы явлений переноса [22], а затем, опираясь на них, подлежат рассмотрению такие явления, как распределение носителей заряда в области анизотропного образца при общем действии электрического и магнитного полей, механизм токопрохождения и связанные с ним термоэлектрические явления. При изучении протяженных образцов было выведено общее выражение для поперечного напряжения, которое возникает между симметричными точками 3, 4, находящимися на противоположных гранях рассматриваемого анизотропного монокристалла, вырезанного под углом  $\Theta$  к кристаллографическим осям:

$$U_{3,4} = \frac{I(\sigma_1 - \sigma_2)}{2\sigma_1 \sigma_2 d} \cdot \sin \Theta.$$
(1.1.1)

Среди всего многообразия научных работ наиболее обширно анизотропия физических свойств рассмотрена для самых распространенных материалов, применяемых в электронной технике – для Si и Ge например, в работе [21]. При изучении анизотропных полупроводниковых материалов наиболее часто встречаются исследования по термоэлектрическим и термомагнитным явлениям этих структур. Ряд дополнительных явлений в анизотропных полупроводниках наблюдаются также при электрон-фононных взаимодействиях. Процесс электронного и фононного переноса в ограниченных анизотропных полупроводниках широко освещен в работах [21, 23, 24], однако надо отметить, что там отражены в основном общие моменты теории этих явления. Можно отметить, что в предлагаемых трудах особенно удачно рассмотрены вопросы распределения температуры и электрического поля в анизотропных полупроводниках, основывающиеся на полуклассических представлениях, рассматриваемые выражения дают возможность определять соответствующие поля и рассматривать их характер более детально.

Существует ряд экспериментально наблюдаемых явлений: электрический пинч (концентрация носителей заряда в узком слое анизотропного образца) [22], поперечные термоэлектрические токи, известные в теории термо-э.д.с., фотомагнитная э.д.с. Кикоина-Носкова, поперечная демберовская фото-э.д.с. и др. [2, 10, 11, 22, 25-28], которые очень сложно объяснить на практике, если не знать макроскопического распределения электрического потенциала и также

плотности тока. В названных ранее научных публикациях не имеется выверенной и хорошо рассчитанной математической модели рассматриваемых процессов, наиболее широкое и точное описание этих явлений дано в трудах [29-31]. При изучении макроскопического распределения потенциала в анизотропных полупроводниках удобнее всего опираться на работы [29, 30, 32]. При изучении работы [32] устанавливается, что нахождение распределения потенциала в анизотропных полупроводниках осуществляется методом разделения переменных с использованием комплексных рядов Фурье, в [30] краевая задача интегрируется с помощью комплексного интеграла Кристоффеля-Шварца. Изучив теоретические выкладки, рассмотренные в публикациях [2, 23, 24, 27, 31], можно сделать вывод о существовании в анизотропных полупроводниках вихревой составляющей плотности тока. Некоторые ученые, работая отдельно, получили одинаковые результаты, например, в публикации [33] методом разделения переменных для образца, вырезанного вдоль кристаллографических осей (в данной ситуации, когда два токовых контактов размещаются на противоположных гранях) получено решение, совпадающее с выражением, представленным в работе [30].

Как показывают результаты работ [21, 22, 34, 35], что основываясь на выводах полученных из эксперимента можно использовать полученные распределения потенциала к образцам различных материалов, так как установлено, что распределение потенциала в анизотропных полупроводниках не зависит от природы анизотропии.

Вопросы нахождения распределения потенциала квазистационарного электрического поля в анизотропных полупроводящих средах были отражены в трудах [36, 37]. Научные выкладки в указанных публикациях строго обоснованы и четко сформулированы, при этом рассматриваются совершенно новые типы независимых волн [36], кроме того, полученные значения сравниваются с экспериментальными данными.

В современной полупроводниковой электронике зачастую приходится иметь дело с многослойными структурами, обладающими анизотропией и не-

однородностью электрофизических свойств, а именно встречаются такие виды устройств, у которых электропроводимость в различных его частях будет разной [38, 39]. Одним из широких классов материалов электронной техники являются слоистые полумагнитные полупроводники. В частности, данные материалы перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [40, 41]. Применение данных материалов в электронике требует разработки надежных и в тоже время простых методов исследования их физических свойств, поэтому при изготовлении устройств, в которых применяются полупроводниковые материалы важно иметь макроскопические модели электрических полей, чтобы можно было более четко учитывать особенности распределение плотности тока и электрического потенциала в рассматриваемых частях полупроводников при определенных граничных условиях. Особенно сложно выполнить правильный расчет распределений электрического потенциала и плотности тока в пленочных структурах полупроводников, так как здесь они имеют особенно сложный вид. При анализе результатов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [42] необходимо также учитывать характер распределения потенциала токового зонда в рассматриваемой пленке.

Из проделанного выше обзора литературы видно, что вопросы, возникающие при исследовании анизотропных материалов, приводят к глубокому изучению и совершенствованию экспериментальных методов и измерений рассматриваемых процессов, особенно при прохождении через них тока, чтобы в итоге эти явления можно было правильно объяснять и применять на практике. Можно отметить, что общая теория процесса электронного переноса уже достаточно изучена и широко освещена в научных трудах.. При этом, когда проводятся узконаправленные исследования, требуется знание весьма взаимосвязей совершенно различных параметров, например: конечные размеры и форму образцов, угол ориентации кристаллографических направлений относительно границ образцов, расположение и размеры токовых контактов и др. В современных публикациях вопросы распределения электрического потенциала и плотности тока

в исследуемых образцах, имеющих свойства анизотропии, рассмотрены недостаточно широко, это объясняется сложным характером распределений и большой трудностью учета всех взаимосвязей. Учитывая создавшуюся ситуацию, в первой главе диссертации рассматриваются вопросы, связанные с нахождением распределения потенциала и плотности тока в анизотропных полупроводниках. На основе методов разделения переменных и электрических изображений автором получены выражения для потенциала, создаваемого токовыми электродами малой площади, расположенными на боковой поверхности анизотропного образца.

## § 1.2. Моделирование электрического поля в пластинах анизотропных полупроводников

В данном параграфе выполнено исследование распределения потенциала электрического тока в случае зондовых измерений на анизотропных полупроводниковых пластинах и пленках. Получены выражения для распределений потенциала, позволяющие определять область локализации поля зонда силового туннельного микроскопа в случае сканирования анизотропной пленки. Показано влияние размеров и электропроводности на изменение сопротивления растекания зонда в ограниченных пленках.

### 1.2.1. Распределение электрического потенциала токового зонда к анизотропной пластине

В известной литературе описаны закономерности изменения структур кристаллических решеток под действием давления, изменение эффективных масс во внешних полях и других факторов, приводящих к искусственной анизотропии пленок нанометровых толщин [43-46]. При исследовании электрических полей в области пленки, в том числе с помощью зондовой сканирующей туннельной микроскопии, необходимо учитывать изменение проводимости по различным направлениям [42, 47].



Рис. 1.1.

а) Расположение токового зонда к исследуемой пленке.

 $I_1$  – ток зонда;  $(x_1, y_1)$  – координаты центра токового зонда;

а, b, d – геометрические размеры пленки;

b) схема контакта в случае, когда влияние границ не учитывается;

с) схема контакта в случае учета влияния границ.

Рассмотрим распределение потенциала токового зонда к анизотропной полупроводниковой пленке (рис. 1.1.*а*). Используя декартову систему координат, тензор удельной электропроводности в ней можно представить следующим образом [48, 49]:

$$\widehat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{\rm II} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\rm II} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix},$$
(1.2.1)

где  $\sigma_{\perp}$  – значение удельной электропроводности вдоль оси *z*;  $\sigma_{II}$  – удельная проводимость по осям *x* и *y*. Подобного рода анизотропия может быть вызвана структурой кристалла или влиянием деформаций [21, 49], а также возникать в квантово-размерных пленках [43, 44].

Уравнение для электрического потенциала запишется следующим образом [48, 49]:

$$\sigma_{\rm II} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_{\rm II} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_{\perp} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \qquad (1.2.2)$$

Выполнив в (1.2.2) замену переменной имеем уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} = 0, \qquad (1.2.3)$$

$$p = gz, \quad g = \sqrt{\sigma_{\rm II} / \sigma_{\perp}} \,. \tag{1.2.4}$$

В случае неограниченной пленки удобно воспользоваться цилиндрической системой координат, в которой уравнение (1.2.3), согласно [49, 50] примет вид:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} = 0.$$
 (1.2.5)

Полагаем начало цилиндрической системы координат в центре токового зонда. Если приравняем к нулю нормальную составляющую плотности тока на всей поверхности образца, кроме точек под токовым электродом острия радиусом  $r_0$  (рис. 1.1.*b*), то таким образом мы найдем граничные условия для потенциала, при этом потенциал нижней грани принимаем равным нулю:

$$\phi|_{r \to \infty} = 0, \quad \phi|_{p=gd} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial p}\Big|_{p=0} = \begin{cases} 0, & r_0 > r; \\ -\frac{I_1}{g\sigma_\perp \pi r_0^2}, & r \le r_0 \end{cases}.$$
(1.2.6)

Уравнение Лапласа с граничными условиями (1.2.6) представимо в виде интеграла Фурье-Бесселя [50, 51] и имеет следующее решение:

$$\phi(r,p) = \int_{0}^{\infty} \Phi(t,p) \mathbf{J}_{0}(t \cdot r) t \, dt \,, \qquad (1.2.7)$$

где коэффициенты  $\Phi(t, p)$  определяются равенством:

$$\Phi(t,p) = \int_{0}^{\infty} \phi(r,p) \mathbf{J}_{0}(t \cdot r) r \, dr \,, \qquad (1.2.8)$$

Подставим выражение для потенциала (1.2.7) в уравнение (1.2.5), умножим его на  $J_0(t \cdot r)rdr$ , проинтегрируем по r от 0до  $\infty$  и учтем свойство ортогональности функций Бесселя [50, 51], тогда для  $\Phi(t, p)$  имеем уравнение:

$$\frac{d^2\Phi}{dp^2} - t^2 \cdot \Phi = 0. \qquad (1.2.9)$$

Следовательно,

$$\Phi(t,p) = (A \cdot \operatorname{sh}(t \cdot p) + B \cdot \operatorname{ch}(t \cdot p)), \qquad (1.2.10)$$

где постоянные А и В определяются из граничных условий (1.2.6).

В результате, выражение для потенциала представимо в виде:

$$\phi(r,p) = -\frac{I_1}{\pi g \sigma_\perp r_0} \int_0^\infty \frac{\mathbf{J}_0(t \cdot r) \mathbf{J}_1(t \cdot r_0) \cdot \operatorname{sh}(t(p-gd))}{t \cdot \operatorname{ch}(t \cdot gd)} dt.$$
(1.2.11)

Возвращаясь к стандартным цилиндрическим координатам, получаем:

$$\phi(r,z) = -\frac{I_1}{\pi g \sigma_\perp r_0} \int_0^\infty \frac{\mathbf{J}_0(t \cdot r) \mathbf{J}_1(t \cdot r_0) \cdot \operatorname{sh}(t \cdot g(z-d))}{t \cdot \operatorname{ch}(t \cdot g \cdot d)} dt \,. \tag{1.2.12}$$

Определив среднее значение потенциала по площади круга контакта, находим сопротивление растекания:

$$R_0 = \frac{2}{\pi \sigma_\perp g r_0^2} \int_0^\infty \frac{\left(\mathbf{J}_1(t \cdot r_0)\right)^2 \cdot \operatorname{sh}(t \cdot g \cdot d)}{t^2 \cdot \operatorname{ch}(t \cdot g \cdot d)} dt \,. \tag{1.2.13}$$

В соответствии с полученным выражением (1.2.13), величинами, характеризующими растекание тока в пленке, являются площадь контактной поверхности [51], толщина пленки и параметры анизотропии.

## 1.2.2. Распределение потенциала токового зонда в ограниченных полупроводниках

Для учета влияния границ пленки рассмотрим распределение потенциала токового зонда к прямоугольной анизотропной пленке (рис. 1.1.*a*), острие токового зонда представим квадратом, со стороной  $2\varepsilon$  (рис. 1.1.*c*). Указанная форма контактной площадки позволяет получить формулы для нахождения потенциала в прямоугольном образце.

При этом требуется записать граничные условия для потенциала, и они примут вид:

$$\sigma_{\mathrm{II}} \frac{\partial \phi}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \sigma_{\mathrm{II}} \frac{\partial \phi}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = 0, \quad \phi\Big|_{z=d} = 0, \quad \sigma_{\perp} \frac{\partial \phi}{\partial z}\Big|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_1}{4\varepsilon^2}, x_1 - \varepsilon \le x \le x_1 + \varepsilon, \\ y_1 - \varepsilon \le y \le y_1 + \varepsilon; \\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases}$$
(1.2.14)

Заметим, что грани контактирующей поверхности параллельны граням образца, а *x*<sub>1</sub>и *y*<sub>1</sub> – координаты центра подвижного зонда (рис. 1.1.*а*).

Окончательное решение задачи (1.2.2), (1.2.14)получено методом разделения переменных, и распределения потенциала представимо в виде двойного ряда Фурье:

$$\phi(x,y,z) = \frac{I_1}{ab\sigma_{\perp}} [d-z] - \frac{4I_1}{ab\sigma_{\perp}} \times$$

$$\times \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \cdot \frac{\sinh(\eta_{nk}(z-d))}{\eta_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk}d)} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1).$$
(1.2.15)

$$\alpha_n = \frac{\pi n}{a}, \ \beta_k = \frac{\pi k}{b}, \ \eta_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_{\rm II}}{\sigma_\perp}} \left( \alpha_n^2 + \beta_k^2 \right), \tag{1.2.16}$$

$$\Theta_{nk} = \begin{cases} 1, \ n \neq 0 \land k \neq 0; \\ 1/2, \ n = 0 \land k \neq 0 \lor n \neq 0 \land k = 0; \\ 0, n = k = 0. \end{cases}$$
(1.2.17)

Находим сопротивление растекания ограниченной анизотропной пленки:

$$R = \frac{d}{ab\sigma_{\perp}} \left[ 1 + \frac{4}{d} \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \left( \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \right)^2 \cdot \frac{\sin(\eta_{nk} d)}{\eta_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d)} \cdot \cos^2(\alpha_n x_1) \cos^2(\beta_k y_1) \right] . (1.2.18)$$

Одним из главных условий применимости выражений для потенциала (1.2.8), (1.2.15) является наличие гладкой границы на плоскости раздела контакта и металлической поверхности. Также не учтено влияние квантовых и зарядовых эффектов [43, 44, 52], которые наиболее ярко проявляются при низких температурах.

Смоделируем электрическое поле в сечении полупроводниковой пленки в плоскости y = b/2 с соотношением сторон:  $a = b = a/10, 2\varepsilon = d$ , контакт находится по центру поверхности пленки (рис. 1.2). Модели распределений потенциала и тока построены на основе выражения (1.2.15) при  $x_1 = a/2, y_1 = b/2$ . На

представленном рис. 1.2 общее число эквипотенциалей в сечении образца равно 20, линий тока – 10. Близкие к предложенным параметрам анизотропии на рис. 1.2 обладают диарсениды кадмия (естественная анизотропия) или могут иметь место при деформациях полупроводников.



Рис. 1.2. Модели линий электрического потенциала (пунктир) и тока (сплошные линии) в анизотропной пленке а)  $\sigma_{II} = \sigma_{\perp}, b) \sigma_{II} = \sigma_{\perp}/5, c) \sigma_{II} = 5\sigma_{\perp}.$ 

Из полученных нами моделей распределения потенциала и токовых линий (рис. 1.2) видно, что увеличение параметра анизотропии  $\sigma_{\perp}/\sigma_{II}$  приводит к значительному сгущению эквипотенциалей и токовых линий в области под контактом, а соответственно уменьшение параметра  $\sigma_{\perp}/\sigma_{II}$  – к растеканию поля по объему пленки. Следовательно, полученные распределения потенциалов (1.2.12), (1.2.15) позволяют определять область локализации потенциала зонда в зависимости от размеров пленки, зонда и компонент тензора электропроводности.

Построим графическую зависимость отношения сопротивления пленки, полученное согласно (1.2.18), к сопротивлению без учета границ (1.2.13). В данном случае полупроводниковая пленка имеет вид квадрата с параметрами a = b, d = a/10. Зонд с шириной контакта  $2\varepsilon = d$  находится по центру поверхности пленки ( $x_1 = a/2, y_1 = b/2, z = 0$ ) (рис. 1.3). Весьма близкими к предложенным параметрам анизотропии на рис. 1.3 обладают диарсениды кадмия и цинка (естественная анизотропия) или данные параметры могут иметь место при деформациях полупроводников. Из рис. 1.3. видно, что величина параметра анизотропии  $\sigma_{\perp} / \sigma_{II}$  оказывает значительное влияние на величину сопротивления растекания, наиболее ярко выражено влияние анизотропии и границ образца при размерах контакта зонда  $2\varepsilon < 20a$ .



Рис. 1.3. Соотношение относительных сопротивлений с параметрами квадратной пленки (a = b, d = a/10) при параметрах электропроводности

$$\sigma_{\rm II} = \sigma_{\perp}/5, \sigma_{\rm II} = \sigma_{\perp}, \sigma_{\rm II} = 5\sigma_{\perp}.$$

Следовательно, при моделировании электрофизических свойств пленок необходимо учитывать, что в пленках с длиной порядка трех-четырех радиусов контакта, изменение размеров и электропроводности приводит к значительным изменениям сопротивления.

### § 1.3. Распределения трехмерного электрического поля в объемных анизотропных полупроводниках

В данной части работы выполнен теоретический анализ распределения потенциала в ограниченных полупроводниках с тензорным характером электропроводимости. Рассмотрены различные виды граничных условий, позволившие определить распределение потенциала в анизотропном кристалле, расположенном на металлической, полупроводниковой и диэлектрической подложках.

# 1.3.1. Моделирование электрического потенциала токового зонда к проводящему анизотропному полупространству

Проанализируем влияние расположения точечного токового зонда к анизотропному полупроводниковому кристаллу, и какое при этом получается распределение электрического поля (рис. 1.4). В декартовой системе координат тензор удельной электропроводности для данной ситуации представим в виде [21, 49]:

$$\widehat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \tag{1.3.1}$$

где  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  – значения удельных электропроводимостей по осям *x*, *y*, *z* – соответственно. Подобного рода анизотропия может быть вызвана структурой кристалла или влиянием деформаций [21, 46], а также возникать в квантоворазмерных пленках [43, 44].



Рис. 1.4. Размещение токовых зондов к полупроводнику образцу.

Уравнения для плотности тока и электрического потенциала в случае стационарных токов примут соответственно такой вид [49, 53]:

$$(\nabla, \vec{j}) = 0, \ \vec{j} = \widehat{\sigma} \cdot \nabla \phi.$$
 (1.3.2)

В результате имеем:

$$\sigma_{x}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial x^{2}} + \sigma_{y}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial y^{2}} + \sigma_{z}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial z^{2}} = 0.$$
(1.3.3)

Представим, что геометрические параметры исследуемого образца бесконечно большие  $(a, b, d \to \infty)$ , рассмотрим при этом первоначальное распределение потенциала в полубесконечном объеме. Для упрощения решения произведем совмещение начала координат с точкой касания зонда поверхности анизотропного полупроводника областью, при этом оси координат будут располагаться вдоль кристаллофизических осей (рис. 1.4).

В уравнении (1.3.3) выполним замену переменных:

$$x = \sqrt{\sigma_x} \cdot r \cdot \sin \Theta \cdot \cos \alpha, \quad y = \sqrt{\sigma_y} \cdot r \cdot \sin \Theta \cdot \sin \alpha,$$
  
$$z = \sqrt{\sigma_z} \cdot r \cdot \cos \Theta, \quad r = \sqrt{\frac{x^2}{\sigma_x} + \frac{y^2}{\sigma_y} + \frac{z^2}{\sigma_z}}.$$
 (1.3.4)

В результате получаем дифференциальное уравнение для потенциала:

$$\sin\Theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial\phi}{\partial\Theta}\right) + \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha^2} = 0.$$
(1.3.5)

То есть получили уравнение, подобное уравнению Лапласа в сферических координатах. В рассматриваемом случае, ввиду симметрии задачи и специального выбора замены переменных:

$$\phi = \phi(r) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = 0.$$
 (1.3.6)

Решением последнего дифференциального уравнения будет выражение:

$$\phi = \frac{C_1}{r} + C_2 = \frac{C_1}{\sqrt{\frac{x^2}{\sigma_x} + \frac{y^2}{\sigma_y} + \frac{z^2}{\sigma_z}}} + C_2, \qquad (1.3.7)$$

Значения  $C_1$ ,  $C_2$  – постоянные величины интегрирования. Если будем считать потенциал равным нулю на бесконечности, то значение  $C_2 = 0$ .

Из условия, что поток вектора плотности тока  $\vec{j}$  через замкнутую поверхность будет равен ток I, проходящему через зонд определим постоянную интегрирования  $C_1$ 

$$I = \oint_{S} \vec{j} d\vec{s} . \tag{1.3.8}$$

В итоге найдем потенциал точечного зонда, находящегося на поверхности анизотропной пленки в начале координат (в дальнейшем нижними цифрами будем обозначать распределения потенциалов, которые соответствуют определенным граничным условиям):

$$\phi_{\rm I} = \frac{I}{2\pi\sqrt{\sigma_x \sigma_y \sigma_z}} \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{\sigma_x} + \frac{y^2}{\sigma_y} + \frac{z^2}{\sigma_z}}}.$$
(1.3.9)

Тогда формула для распределения потенциала поля, создаваемого двумя токовыми зондами, имеющими координаты  $(x_1, y_1, 0)$ ,  $(x_2, y_2, 0)$  может быть представлена так:

$$\phi_{\rm II} = \phi_1 + \phi_2, \tag{1.3.10}$$

$$\phi_{I} = \frac{I}{2\pi \sqrt{\sigma_{x} \sigma_{y} \sigma_{z}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_{1})^{2}}{\sigma_{x}} + \frac{(y-y_{1})^{2}}{\sigma_{y}} + \frac{z^{2}}{\sigma_{z}}}},$$
(1.3.11)

$$\phi_{2} = \frac{-I}{2\pi\sqrt{\sigma_{x}\sigma_{y}\sigma_{z}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_{2})^{2}}{\sigma_{x}} + \frac{(y-y_{2})^{2}}{\sigma_{y}} + \frac{z^{2}}{\sigma_{z}}}}.$$
(1.3.12)

С помощью выражения (1.3.2) определяем проекции и ротор вектора плотности тока j и напряженности  $\vec{E}$  в образце

$$\operatorname{rot}_{x} \vec{j} = (\sigma_{y} - \sigma_{z}) \frac{\partial^{2} \phi}{\partial y \partial z}, \operatorname{rot}_{y} \vec{j} = (\sigma_{z} - \sigma_{x}) \frac{\partial^{2} \phi}{\partial x \partial z}, \operatorname{rot}_{z} \vec{j} = (\sigma_{x} - \sigma_{y}) \frac{\partial^{2} \phi}{\partial x \partial y}, (1.3.13)$$
$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0. \tag{1.3.14}$$

Полученные выражения указывают на наличие в образце вихревых токов анизотропии (BTA), хотя электрическое поле  $\vec{E}$ , является потенциальным. Действительно, т.к. rot  $\vec{j} = 0$  только в случае  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z$ , что соответствует изотропному образцу, то наличие вихревых токов, следовательно, обусловлено только анизотропией образца, а их конфигурация будет определяться относительным расположением кристаллографических осей и линями токовых зондов.

Применим метод электрических изображений для расчета электрического

поля в области ограниченного полупроводника. Настоящий метод позволяет получать относительно простые выражения для потенциала в ряде практически важных случаев.

Проанализируем влияние непроводящей границы на распределение потенциала. Если точечный зонд I, находящийся в точке  $A(x_1, y_1, 0)$ , создает поле, то это поле можно представить как суперпозицию полей, создаваемых заданным токовым зондом I расположенном в точке A и фиктивным зондом I расположенным в точке  $A'(x_1', y_1', 0)$ . Найдем такие координаты точки A', при которых нормальная составляющая плотности тока к границе пластины равна нулю.

Граничное условие для непроводящей границы x = 0 запишется в виде:

$$j_x\big|_{x=0} = 0. \tag{1.3.15}$$

В соответствии с принципом суперпозиции, потенциал, создаваемый точечными токовыми зондами, расположенными в точках *А* и *А*'

$$\phi_{\rm III} = \phi_l + \phi_l', \qquad (1.3.16)$$

$$\phi_{I}' = \frac{I}{2\pi \sqrt{\sigma_{x} \sigma_{y} \sigma_{z}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x - x_{1}')^{2}}{\sigma_{x}} + \frac{(y - y_{1}')^{2}}{\sigma_{y}} + \frac{z^{2}}{\sigma_{z}}}}.$$
(1.3.17)

Отсюда получаем координаты положения фиктивного токового зонда:  $x_1' = -x_1$ ,  $y_1' = y_1$ .

Следовательно, если пластина ориентирована, т.е. граница образца совпадает с одной из кристаллофизических осей, то изображение точечного зонда определяется также как и в случае изотропной пластины.

Видно, что если рассматривается проводящая граница ( $\phi(x, y, z)|_{x=0} = 0$ ), то можно выбрать изображение токового источника с противоположным направлением тока (-*I*) при одних и тех же координатах фиктивного зонда:

$$\phi_{\rm IV} = \phi_l - \phi_l'. \tag{1.3.18}$$

Проанализируем второй наиболее трудный на практике случай модели полупроводника, который имеет две плоские параллельные границы вдоль одной из кристаллографических осей. Выполним решение задачи для случая пленки конечной толщины d (рис. 1.4) с непроводящей нижней границей.

Граничное условие для непроводящей границы z = d запишется в виде:

$$j_z|_{z=d} = 0. (1.3.19)$$

Применяя метод электрических изображений, расположим на расстоянии *d* ниже непроводящей границы мнимый источник тока *I*, что обеспечивает выполнение требования превращения в ноль нормальной составляющей плотности тока на нижней грани. Однако все-таки, при этом нарушается граничное условие на верхней поверхности пластины. Для того чтобы выполнить требование равенства нулю нормальной составляющей тока на верхней поверхности образца введем на расстоянии 2*d* выше уровня z = 0 мнимый источник тока *I*. При этом граничное условие на верхней поверхности будет выполнено, но нарушится граничное условие на нижней границе. Для того чтобы удовлетворить условию на нижней границе, введем еще один мнимый источник тока на расстоянии 3d от нижней поверхности. Видно, что введение мнимых источников для выполнения граничных условий необходимо продолжать до бесконечности. На рис. 1.5 указана схема расположения положительного и отрицательного токовых зондов и необходимых для расчета потенциала мнимых зондов при двух видах условий на нижней границе – непроводящая ( $j_n|_{z=d} = 0$ ) и проводниковая ( $\phi |_{z=d} = 0$ ).



Рис. 1.5. Совокупность схем источников изображения для тонкой пластины с непроводящей (a) и проводящей (b) границей.

Следовательно, распределение потенциала в полупроводниковой пластине определяется как суперпозиция бесконечного числа источников тока *I* :

$$\phi_{\rm V} = \frac{I}{2\pi \sqrt{\sigma_x \sigma_y \sigma_z}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_1)^2}{\sigma_x} + \frac{(y-y_1)^2}{\sigma_y} + \frac{(z-2kd)^2}{\sigma_z}}}.$$
(1.3.20)

В работе [54] показано, что для случая проводящей границы необходимо чередовать направление тока мнимых источников с противоположными знаками: +I и -I (рис. 1.5*b*). В данном случае распределение потенциала определяется выражением:

$$\phi_{\rm VI} = \frac{I}{2\pi\sqrt{\sigma_x \sigma_y \sigma_z}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\sqrt{\frac{(x-x_1)^2}{\sigma_x} + \frac{(y-y_1)^2}{\sigma_y} + \frac{(z-2kd)^2}{\sigma_z}}}.$$
(1.3.21)

Отметим, что поскольку установлена взаимозаменяемость для записи уравнений переноса заряда и тепла в стационарных режимах [23, 24], то приведенные выше распределения потенциала, при некоторых допустимых упрощениях и преобразованиях, могут переходить в функции, описывающие распределение температуры в образцах соответствующих форм. При этом делают следующую замену: электрический ток заменяют потоком тепла, потенциал – температурой, электропроводность – теплопроводностью.

### 1.3.2. Распределение потенциала токового зонда к ограниченному анизотропному полупроводниковому образцу

Проанализируем распределение электрического поля токового зонда к анизотропной полупроводниковой пластине или пленке (рис. 1.4). Применяя декартову систему координат можно тензор удельной электропроводности для данного образца записать следующим образом [21, 48]:

$$\widehat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \qquad (1.3.22)$$

где  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  – значения удельных электропроводимостей по осям x, y, z – соответственно.

Для случая стационарных токов уравнение для электрического потенциала запишется следующим образом [48, 53]:

$$\sigma_{x}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial x^{2}} + \sigma_{y}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial y^{2}} + \sigma_{z}\frac{\partial^{2}\phi}{\partial z^{2}} = 0.$$
(1.3.23)

Для учета влияния границ образца рассмотрим распределение потенциала токового зонда к прямоугольной анизотропной пленке (рис. 1.6). Здесь острие зонда представлено квадратом, со стороной  $2\varepsilon$  (данная форма контакта позволяет получить аналитическое решение для потенциала в пленке). Обычно, форма острия зонда трудно контролируема, параметром, характеризующим растекание тока, является площадь контактной поверхности [42].



Рис. 1.6. Пример размещения токового зонда к исследуемой пленке на металлической или полупроводниковой подложке. I<sub>1</sub> – ток зонда; (x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub>) – координаты центра токового зонда; a,b,d – геометрические размеры пленки.

Равенство нулю нормальной составляющей плотности тока на рассматриваемой поверхности образца, за исключением точек под токовым электродом, где плотность тока постоянна, являются граничными условиями для потенциала и формируют задачу Неймана. Потенциал нижней грани принимаем равным нулю – это соответствует положению полупроводниковой пленки на металлической подложке. В данном случае полученные выражения (1.3.23) формируют смешанную краевую задачу Неймана и Дирихле:

$$\sigma_{x} \frac{\partial \phi}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \sigma_{y} \frac{\partial \phi}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = 0, \ \phi_{z=d} = 0,$$
(1.3.24)

$$\sigma_{z} \frac{\partial \phi}{\partial z}\Big|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_{1}}{4\varepsilon^{2}}, x_{1} - \varepsilon \leq x \leq x_{1} + \varepsilon \wedge y_{1} - \varepsilon \leq y \leq y_{1} + \varepsilon; \\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases}$$
(1.3.25)

Считаем, что координаты центра подвижного зонда *x*<sub>1</sub> и *y*<sub>1</sub>, при этом грани контактирующей поверхности параллельны граням образца (рис. 1.5).

Применим метод разделения переменных при решении краевой задачи (1.3.23)-(1.3.25). При этом находим выражение для потенциала  $\phi(x, y, z)$ , которое можно представить в виде двойного ряда Фурье по косинусам:

$$\phi(x, y, z) = \sum_{n,k=0}^{\infty} Z_{nk}(z) \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y), \ \alpha_n = \frac{\pi n}{a}, \ \beta_k = \frac{\pi k}{b}.$$
 (1.3.26)

Используя граничные условия (1.3.24), (1.3.25) и подставляя ряд (1.3.26) в уравнение (1.3.23) найдем выражение для  $Z_{nk}(z)$ . Не вдаваясь в громоздкие упрощения, можем записать окончательную формулу для распределения потенциала в объеме анизотропного кристалла в следующем виде:

$$\phi(x,y,z) = \frac{I_1}{ab\sigma_z} [d-z] - \frac{4I_1}{ab\sigma_z} \times$$

$$\times \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \cdot \frac{\sinh(h_{nk}(z-d))}{h_{nk} \cosh(h_{nk}d)} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1),$$

$$\Theta_{nk} = \begin{cases} 1, n \neq 0 \land k \neq 0; \\ 1/2, n = 0 \land k \neq 0 \lor n \neq 0 \land k = 0; \\ 0, n = k = 0; \end{cases}$$

$$(1.3.27)$$

Сопротивление пленки определяем как разность средних значений потенциала на токовом и металлическом заземленном контактах. Найдем сопротивление растекания ограниченной анизотропной пленки, согласно полученному выражению для потенциала (1.3.27):

$$R = \frac{d}{ab\sigma_z} \left[ 1 + \frac{4}{d} \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \left( \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \right)^2 \cdot \frac{\sinh(h_{nk}d)}{h_{nk} \operatorname{ch}(h_{nk}d)} \cdot \cos^2(\alpha_n x_1) \cos^2(\beta_k y_1) \right].$$
(1.3.29)

# 1.3.3. Распределение потенциала в прямоугольных полупроводниковых образцах на проводящей и диэлектрической подложках

Практически важным также является случай, когда полупроводниковый образец расположен не на металлической, а на полупроводниковой подложке. В данном примере на нижней грани образца следует считать постоянной плотность тока и соответствующие граничные условия задачи Неймана для прямоугольного анизотропного полупроводника примут вид:

$$\sigma_{x} \frac{\partial \phi}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \sigma_{y} \frac{\partial \phi}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = 0, \ \sigma_{z} \frac{\partial \phi}{\partial z}\Big|_{z=d} = -\frac{I_{1}}{ab},$$
(1.3.30)

$$\sigma_{z} \frac{\partial \phi}{\partial z}\Big|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_{1}}{4\varepsilon^{2}}, x_{1} - \varepsilon \leq x \leq x_{1} + \varepsilon, \\ y_{1} - \varepsilon \leq y \leq y_{1} + \varepsilon; \\ 0, \text{ в остальной области,} \end{cases}$$
(1.3.31)

Решение краевой задачи Неймана (1.3.24), (1.3.30), (1.3.31) производим методом Фурье аналогично предыдущему случаю. Тогда окончательное выражение для потенциала здесь представимо в виде:

$$\phi(x,y,z) = \frac{I_1}{ab\sigma_z} [d-z] - \frac{4I_1}{ab\sigma_z} \times$$

$$\times \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \cdot \frac{\cosh(h_{nk}(z-d))}{h_{nk} \sinh(h_{nk} d)} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1).$$
(1.3.32)

Сопротивление анизотропной пленки в данном случае определяется выражением:

$$R = \frac{d}{ab\sigma_z} \left[ 1 + 4\sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \left( \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \right)^2 \cdot \frac{1 - \operatorname{ch}(h_{nk}d)}{h_{nk} \operatorname{sh}(h_{nk}d)} \cdot \cos^2(\alpha_n x_1) \cos^2(\beta_k y_1) \right] . (1.3.33)$$

Для наиболее полного теоретического описания потенциала при зондовых измерениях проанализируем случай, когда полупроводниковая пленка находится на диэлектрической поверхности. Для того чтобы электрическое поле существовало в области образца необходимо два контакта, располагаемых, обычно, на одной из граней. Рассмотрим случай положения контактов, представленный на рис. 1.4 (контактные площадки, центры которых имеют координаты  $(x_1, y_2, 0), (x_2, y_2, 0)$  и обладают формой квадратов с размерами граней  $2\varepsilon_1, 2\varepsilon_2$ ).

Граничные условия в данном случае определяются следующим образом:

$$\sigma_{x} \frac{\partial \phi}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \sigma_{y} \frac{\partial \phi}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = \sigma_{z} \frac{\partial \phi}{\partial z}\Big|_{z=d} = 0, \qquad (1.3.34)$$

$$\sigma_{z} \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} \left. -\frac{I_{12}}{4\varepsilon_{1}^{2}}, x_{1} - \varepsilon_{1} \leq x \leq x_{1} + \varepsilon_{1} \wedge y_{1} - \varepsilon_{1} \leq y \leq y_{1} + \varepsilon_{1}; \\ \frac{I_{12}}{4\varepsilon_{2}^{2}}, x_{2} - \varepsilon_{2} \leq x \leq x_{2} + \varepsilon_{2} \wedge y_{2} - \varepsilon_{2} \leq y \leq y_{2} + \varepsilon_{2}; \\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases}$$
(1.3.35)

Решение для потенциала представимо в виде двойного ряда:

$$\phi(x, y, z) = \frac{4I_{12}}{\sigma_z ab} \sum_{n,k=0}^{\infty} \left\{ \Theta_{nk} \cos(\beta_k y) \cdot \cos(\alpha_n x) \cdot \frac{\cosh(h_{nk}(z-d))}{h_{nk} \sinh(h_{nk}d)} \times \left( \cos(\beta_k y_1) \cdot \cos(\alpha_n x_1) \cdot \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon_1)}{\alpha_n \varepsilon_1} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon_1)}{\beta_k \varepsilon_1} - \frac{\cos(\beta_k y_2) \cdot \cos(\alpha_n x_2)}{\alpha_n \varepsilon_2} \cdot \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon_2)}{\beta_k \varepsilon_2} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon_2)}{\beta_k \varepsilon_2} \right) \right\}.$$
(1.3.36)

В случае  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$  выражение для сопротивления образца представляется в виде:

$$R = \frac{4I_{12}}{\sigma_z ab} \sum_{n,k=0}^{\infty} \left\{ \Theta_{nk} \left( \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \cdot \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \right)^2 \cdot \frac{\operatorname{ch}(h_{nk}d)}{h_{nk} \operatorname{sh}(h_{nk}d)} \times \left( \cos(\alpha_n x_1) \cdot \left( \cos(\beta_k y_1) \right)^2 - \left( \cos(\alpha_n x_2) \cdot \cos(\beta_k y_2) \right)^2 \right) \right\}.$$
(1.3.37)

Следовательно, получены выражения, которые позволяют находить распределение электрического поля в анизотропных полупроводниках при зондовых измерениях, так и в C3M, кроме того, есть возможность использовать их в методиках определения компонент тензора удельной электропроводности. Можно заключить, что распределения потенциалов не зависят от рода материала и являются электродинамическими по своему характеру. Одно из главных условий применимости полученных выражений для потенциала является наличие гладкой границы на плоскости раздела контакта и полупроводниковой поверхности.

## 1.3.4. Расчет распределения электрического потенциала в анизотропных полупроводниках в форме диска и шайбах

При выращивании кристаллов полупроводников наиболее часто получают цилиндры. Соответственно, определим распределение потенциала в области анизотропного цилиндра (рис. 1.7). Считаем, что электропроводность полупроводника отличается в двух направлениях: в плоскости кругового сечения цилиндра и перпендикулярно ему, то есть тензор удельной электропроводности представим в виде:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{\rm II} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\rm II} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix},$$
(1.3.38)

где  $\sigma_{\perp}$  – значение удельной электропроводности вдоль оси z;  $\sigma_{II}$  – удельная проводимость по осям x и y. Подобного рода анизотропия может быть вызвана структурой кристалла или влиянием деформаций [45, 49], а также возникать в квантово-размерных пленках [43, 44].



Рис. 1.7. Вид анизотропного цилиндра с заземленной нижней гранью (a) и непроводящей гранью (b) с размещенными на нем контактами.

Уравнение для электрического потенциала в декартовых координатах запишется следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\rm II}} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \qquad (1.3.39)$$

Осуществив замену переменной в последнем уравнении

$$p = gz, \quad g = \sqrt{\sigma_{\rm II} / \sigma_{\perp}} , \qquad (1.3.40)$$

получаем уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} = 0. \qquad (1.3.41)$$

Учитывая геометрическую форму образца, можно применить цилиндрическую систему координат, при использовании которой уравнение для потенциала примет вид:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} = 0.$$
 (1.3.42)

Считаем, что начало системы координат находится в центре токового зонда. Определим распределение электрического потенциала в анизотропном цилиндре на проводниковой поверхности (рис. 1.7*a*). Если приравняем к нулю нормальную составляющую плотности тока на всей поверхности образца, кроме точек под токовым электродом острия радиусом  $r_0$ , то таким образом мы найдем граничные условия для потенциала, при этом потенциал нижней грани принимаем равным нулю:

$$\frac{\partial \phi}{\partial r}\Big|_{r=R_0} = 0; \ \frac{\partial \phi}{\partial \xi}\Big|_{p=0} = \begin{cases} -\frac{I}{g\pi r_0^2 \sigma_\perp}, \ r \le r_0;\\ 0, r > r_0; \end{cases}; \ \phi\Big|_{p=gd} = 0.$$
(1.3.43)

Можно представить частное решение для потенциала следующим образом:

$$\phi(r, z) = R(r) \cdot Z(z) . \tag{1.3.44}$$

Для потенциала электрического поля можно найти и общее решение, которое имеет вид ряда Фурье-Бесселя [55]:

$$\phi(r,z) = \sum_{n=0,1,2,\dots} \left\{ \left( A_n \operatorname{sh}(\lambda_n z) + B_n \operatorname{ch}(\lambda_n z) \right) \cdot \mathbf{J}_0(\lambda_n r) \right\}, \qquad (1.3.45)$$
где ( $J_0(\lambda_n r)$  – функция Бесселя нулевого порядка,  $A_n$  и  $B_n$  – постоянные интегрирования, определяемые из граничных условий,  $\lambda_n$  – корни уравнения

$$\mathbf{J}_{1}(\lambda_{n}r) = 0. \tag{1.3.46}$$

Чтобы получить окончательное значение для потенциала электрического поля в анизотропном образце, надо применить граничные условия, тогда имеем

$$\phi(r,z) = \frac{I(d-z)}{\pi\sigma_z R_0^2} + \frac{2I}{\pi r_0 \sqrt{\sigma_x \sigma_z}} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\operatorname{sh}(\chi_n g(d-z)/R_0)}{\operatorname{ch}(\chi_n gd/R_0)} \cdot \frac{\operatorname{J}_0(\chi_n r/R_0)}{\chi_n \cdot \operatorname{J}_0^2(p_n)} \cdot \frac{\operatorname{J}_1(\chi_n r_0/R_0)}{\chi_n} \right\}, (1.3.47)$$

где J<sub>0</sub>, J<sub>1</sub> – функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков соответственно,  $\chi_n$  – корни уравнения J<sub>1</sub>( $\chi_n$ )=0. При этом отмечаем, что первое слагаемое в правой части последнего выражения является нулевым членом ряда Фурье-Бесселя и является распределением потенциала без учета растекания тока зонда.

Подобно, в случае непроводящей нижней границы (на нижней грани необходим токовый контакт, рис. 1.7*b*), получаем распределение потенциала:

$$\phi(r,z) = \frac{I(d/2-z)}{\pi\sigma_{z}R_{0}^{2}} + \frac{2I}{\pi r_{0}\sqrt{\sigma_{x}\sigma_{z}}} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\operatorname{ch}(\chi_{n}g(d-z)/R_{0}) - \operatorname{ch}(\chi_{n}\gamma z/R_{0})}{\operatorname{sh}(\chi_{n}gd/R_{0})} \cdot \frac{\operatorname{J}_{0}(\chi_{n}r/R_{0})}{\chi_{n}} \cdot \frac{\operatorname{J}_{1}(\chi_{n}r_{0}/R_{0})}{\chi_{n}} \cdot \frac{\operatorname{J}_{1}(\chi_{n}r_{0}/R_{0})}{\chi_{n}} \right\}.$$
(1.3.48)

Полученные выражения для потенциала в анизотропных цилиндрических образцах будут полезны для контроля свойств полупроводниковых материалов, получаемых из расплава методом Чохральского. Отметим, что схема расчета потенциала и выражения, полученные для электрического поля в области анизотропного цилиндра, могут быть легко применены для изотропных материалов, как это было использовано в работе [56].

### 1.3.5. Экспериментальная проверка теоретического моделирования

Полученные распределения электрического потенциала, которые были описаны выше, экспериментально апробированы на анизотропных монокристаллах диарсенидов кадмия (CdAs<sub>2</sub>), электрофизические параметры которых представлены в работе [57].

В эксперименте применялись токовые электроды в виде вольфрамовых прижимных зондов. В каждом случае значение потенциала определялось с помощью подвижного металлического зонда, относительно исследуемого электрода, его при этом заземляли. С помощью микроскопа МБС - 10 контролировали размер токового контакта и положение зонда. От стабилизированного источника питания Б5-44 через образец в каждом случае пропускался постоянный ток  $I_{12} = 50 \text{ мA}$ , при этом разность потенциалов определялась с помощью высокоомного вольтметра В2 - 34. Погрешность измерений была не более 5%. Были построены графики соответствующих теоретических зависимостей  $\phi(x, y)$  при том же значении тока через образец, когда были получены значения потенциала экспериментально. На рис. 1.8 приведен пример сопоставления теоретической кривой, построенной согласно распределению потенциала (1.3.26)  $(\sigma_{\perp} = 8.760 \, O m^{-1} \cdot m^{-1}, \quad \sigma_{\perp} = 40.96 \, O m^{-1} \cdot m^{-1},$ диарсенида кадмия, для a = 8.65мм, b = 10.15мм, d = 2.65мм,  $2\varepsilon = 1.24$ мм,  $x_1 = a/2$ ,  $y_1 = b/2$ ) на поверхности кристалла в плоскости контакта на прямой y = b/2.



Рис. 1.8. *Сравнение данных эксперимента* (+) и теоретического распределения потенциала (сплошная линия) в прямоугольной пленке диарсенида кадмия.

Следовательно, имеем достаточно полное согласие экспериментальных данных и теоретических моделей распределений потенциала электрического поля в анизотропных образцах. Небольшая разница между экспериментальными значениями и теоретическими объясняется некоторой неоднородностью исследуемых образцов, а также невозможностью совершенно точно разместить измерительный зонд и токовые электроды.

# § 1.4. Четырехзондовый метод измерения электропроводности слоистых полупроводниковых кристаллов

В современной функциональной электронике получают применение приборы, структурными элементами которых являются анизотропные кристаллические полупроводниковые материалы [58]. В частности весьма перспективны полумагнитные материалы [40, 59] имеющие слоистую структуру и проявляющие анизотропию электрических, магнитных и оптических свойств. Внедрение данных материалов в производство требует разработки быстрых и одновременно простых методов исследования основных электрофизических свойств. При исследованиях свойств полупроводниковых материалов одними из наиболее надежных являются зондовые методы [54]. Однако, применение зондовых методов исследования к анизотропным полупроводникам вызывает определенные трудности, связанные с более сложным характером распределения электрических полей по сравнению изотропными материалами [60].

В работах [60, 61] представлены методы исследования электропроводности в случае, когда электропроводность различается в плоскости измерительных зондов, в работе [61] описана методика совместных измерений электропроводности и подвижности слоистых полупроводниковых материалов, но она предполагает изготовление на кристалле омических контактов, что в отдельных случаях вызывает технологические сложности. Ниже представлено теоретическое обоснование методики измерения электропроводности анизотропных полупроводников, в том числе слоистых полумагнитных материалов на основе хорошо известного четырехзондового метода [54].

**Теоретическое описание метода.** Рассмотрим распределение потенциала в области анизотропного полупроводника, на плоской поверхности которого расположены токовые электроды. Представим тензор удельной электропроводности в следующем виде:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_2 \end{pmatrix}.$$
 (1.4.1)

Находим уравнение для потенциала, рассмотрев условия стационарности токов и закона Ома [53]:

$$\left(\vec{\nabla}, \ \vec{j}\right) = 0, \ \vec{j} = \widehat{\vec{OE}}, \ \vec{E} = -\nabla\phi,$$
 (1.4.2)

$$\sigma_1 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_1 \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0.$$
 (1.4.3)

Учтем, что нормальная составляющая плотности тока равна нулю на рассматриваемой поверхности образца, за исключением точек под токовым электродом, где плотность тока постоянна. В случае неограниченной пленки граничные условия для потенциала запишем в виде:

$$\phi|_{r \to \infty} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{I_{14}}{\sigma_1} [\delta(x - x_1)\delta(y - y_1) - \delta(x - x_4)\delta(y - y_4)], \quad (1.4.4)$$

где  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака,  $(x_1, y_1)$ ,  $(x_4, (x_4, y_4)$  – координаты токовых зондов (рис. 1.9). Использование дельта-функции Дирака имеет довольно-таки достаточные основания при использовании для токовых зондов с малой площадью входных сечений [54].



Рис.1.9 Расположение зондов на неограниченной пластине толщиной d

В случае неограниченного полупроводника  $(d \to \infty)$  решение для потенциала несложно получить, используя преобразования координат:

$$x' = \sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_2}} x, \quad y' = \sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_2}}, \quad z' = z.$$
(1.4.5)

Уравнение (1.4.3) принимает вид уравнения Лапласа

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z'^2} = 0$$
(1.4.6)

и решение для потенциала примет вид

$$\phi = \phi_1 + \phi_4 \,, \tag{1.4.7}$$

$$\phi_{1} = \frac{I_{14}}{2\pi\sigma_{1}\sqrt{\sigma_{2}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_{1})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{(y-y_{1})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{z^{2}}{\sigma_{2}}}}, \quad \phi_{4} = \frac{-I_{14}}{2\pi\sigma_{1}\sqrt{\sigma_{2}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_{4})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{(y-y_{4})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{z^{2}}{\sigma_{2}}}}. \quad (1.4.8)$$

Наличие нижней непроводящей границы можно учесть, используя метод электрических изображений [54]. В итоге получаем выражение для потенциала в виде:

$$\phi_{14}^{0} = \frac{I_{14}}{2\pi\sigma_{1}\sqrt{\sigma_{2}}} \times \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_{1})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{(y-y_{1})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{(z-2kd)^{2}}{\sigma_{2}}}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{(x-x_{4})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{(y-y_{4})^{2}}{\sigma_{1}} + \frac{(z-2kd)^{2}}{\sigma_{2}}}} \right], \quad (1.4.9)$$

где *d* – толщина пленки.

В случае положения токовых зондов на прямоугольных образцах решение для потенциала неоднократно описано в литературе [54, 62]. Используя полученные выражения для потенциала применительно к нашему случаю тензора электропроводности (1.4.1) и расположения зондов (рис. 1.10) получим следующее выражение для потенциала  $\phi$ :

$$\phi_{14} = \frac{4I_{12}}{ab\sigma_2} \sum_{n,k=0}^{\infty} \left\{ \Theta_{nk} \cdot \frac{\operatorname{ch}(\eta_{nk}(z-d))}{\eta_{nk}\operatorname{sh}(\eta_{nk}d)} \cdot \cos\left(\beta_k\left(y+\frac{b}{2}\right)\right) \cdot \cos\left(\alpha_n\left(x+\frac{a}{2}\right)\right) \cdot \times \left[\cos\left(\alpha_n\left(x_1+\frac{a}{2}\right)\right) \cos\left(\beta_k\left(y_1+\frac{b}{2}\right)\right) - \cos\left(\alpha_n\left(x_4+\frac{a}{2}\right)\right) \cos\left(\beta_k\left(y_4+\frac{b}{2}\right)\right)\right] \right\},$$

$$(1.4.10)$$

$$\alpha_{n} = \frac{\pi n}{a}, \ \beta_{k} = \frac{\pi k}{b}, \ \eta_{nk} = \frac{1}{g} \sqrt{\alpha_{n}^{2} + \beta_{k}^{2}}, \ g = \sqrt{\frac{\sigma_{2}}{\sigma_{1}}}, \ \Theta_{nk} = \begin{cases} 0, \ n = k = 0; \\ \frac{1}{2}, \ n = 0, k \neq 0 \end{cases} \text{ или } k = 0, n \neq 0; \ (1.4.11) \\ 1, n \neq 0, k \neq 0. \end{cases}$$



Рис. 1.10 Расположение токовых и измерительных контактов на прямоугольном анизотропном образце.

На основании полученных выражений для потенциала находим взаимосвязь тока  $I_{14}$  и измеряемого напряжения  $U_{23}$ :

$$U_{23} = \frac{I_{14}}{2\pi\sigma_1} \frac{1}{s} L_1(g); \qquad (1.4.12)$$

для бесконечной пластины:

$$L_{1}^{\infty}(g) = \frac{1}{g} + 2\sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \left( \left( \frac{g}{2} \right)^{2} + \left( \frac{md}{s} \right)^{2} \right)^{-1/2} - \left( g^{2} + \left( \frac{md}{s} \right)^{2} \right)^{-1/2} \right\}; \quad (1.4.13)$$

для образца с прямоугольными границами (рис. 1.10) получаем:

$$L_1(g) = \frac{32\pi}{g^2} \frac{s}{ab} \sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[ \Theta_k \cdot \frac{\operatorname{cth}(\eta_{nk}d)}{\eta_{nk}} \sin\left(\frac{\alpha_n s}{2}\right) \sin\left(\frac{3\alpha_n s}{2}\right) \right], \quad (1.4.14)$$

где  $\Theta_k = \begin{cases} 0.5, k = 0; \\ 1, k \neq 0. \end{cases}$ 

Однако для определения двух компонент тензора удельной электропроводности  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  необходимо провести дополнительное измерение. Данное

измерение можно произвести, не изменяя нахождения зондов - токовыми зондами теперь считаем 1и3, необходимую разность потенциалов определяем между контактами 2и4.

В этом случае взаимосвязь тока  $I_{13}$  и напряжения  $U_{24}$  определяется равенством

$$U_{24} = \frac{I_{13}}{2\pi\sigma_1} \frac{1}{s} L_2(g) \cdot$$
(1.4.15)

Для бесконечной пластины толщиной *d* :

$$L_{2}^{\infty}(g) = \frac{2}{3g} + 2\sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \left( g^{2} + \left( \frac{2md}{s} \right)^{2} \right)^{-1/2} - \left( (3g)^{2} + \left( \frac{2md}{s} \right)^{2} \right)^{-1/2} \right\}; \quad (1.4.16)$$

для ограниченного образца:

$$L_{2}(g) = \frac{32\pi}{g^{2}} \frac{s}{ab} \sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,2,3...}}^{\infty} \left[ \Theta_{k} \cdot \frac{\operatorname{cth}(\eta_{nk}d)}{2\eta_{nk}} \sin^{2}(\alpha_{n}s) \cdot \left( \cos(\alpha_{n}s) - (-1)^{n} \right) \right].$$
(1.4.17)

На основании полученных выражений взаимосвязи измеряемых токов и напряжений (1.4.11)-( 1.4.17) можно предлагать методику измерения компонент тензора удельной электропроводности.

#### Методика измерения удельной электропроводности.

1.Процедура измерений заключается в следующем. Вначале пропускаем ток через контакты 1, 2 и измеряем напряжение  $U_{34}$ , затем – ток через контакты 1, 3 и измеряем  $U_{24}$ .

2. По данным измерений рассчитываем величину безразмерного параметра Q:

$$Q = \frac{R_1}{R_2} = \frac{U_{23}/I_{12}}{U_{24}/I_{13}},$$
 (1.4.18)

который нам понадобится для расчета отношения проводимости и далее компонент тензора проводимости.

3. Строим теоретический график Q(g) в пределах экспериментального значения  $Q_{_{эксп.}}$ . Согласно полученным выражениям (1.4.13), (1.4.16) для неограниченной пластины:

$$Q^{\infty}(g) = \frac{\left[\frac{1}{g} + 2\sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \left( \left( \frac{g}{2} \right)^2 + \left( \frac{md}{s} \right)^2 \right)^{-1/2} - \left( g^2 + \left( \frac{md}{s} \right)^2 \right)^{-1/2} \right\} \right]}{\left[\frac{2}{3g} + 2\sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \left( g^2 + \left( \frac{2md}{s} \right)^2 \right)^{-1/2} - \left( (3g)^2 + \left( \frac{2md}{s} \right)^2 \right)^{-1/2} \right\} \right]}; \quad (1.4.19)$$

для прямоугольного образца соответственно получаем:

$$Q(g) = \frac{\sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[ \Theta_k \cdot \frac{\operatorname{cth}(\eta_{nk}d)}{\eta_{nk}} \sin\left(\frac{\alpha_n s}{2}\right) \sin\left(\frac{3\alpha_n s}{2}\right) \right]}{\sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,2,3...}}^{\infty} \left[ \Theta_k \cdot \frac{\operatorname{cth}(\eta_{nk}d)}{2\eta_{nk}} \sin^2(\alpha_n s) \cdot \left(\cos(\alpha_n s) - (-1)^n\right) \right]}.$$
(1.4.20)

3. По графику зависимости Q(g) определяем значение параметра g путем со-поставления «теоретического» и экспериментального значений параметра Q.
4. Полученная на предыдущем этапе величина g позволяет определять величину электропроводности σ<sub>1</sub> и σ<sub>2</sub> по формулам:

$$\sigma_1 = \frac{I_{14}}{2\pi U_{23}} \frac{1}{s} L_1, \ \sigma_2 = g^2 \sigma_1.$$
(1.4.21)

Необходимо отметить, что для изотропных образцов ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma, g = 1$ ) получаем известную формулу для удельного сопротивления при измерениях с помощью линейного четырехзондового пробника [54]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 4.532 \frac{U_{23}}{I_{14}} d. \qquad (1.4.22)$$

Достоинство полученных расчетных формул заключается в том, что их параметры не зависят от механизма электропроводности материала.

**Определение подвижности.** Считая, что имеются носители заряда одного типа, и они равномерно распределены в плоскости *хОу* и анизотропия проводимости определяется анизотропией подвижности носителей, можно записать:

$$\sigma_1 / \mu_1 = e n ,$$
 (1.4.23)

где *n* – удельная концентрация носителей, *е* – заряд электрона.

Один из самых надежных методов определения подвижности носителей

заряда – измерение эффекта Холла. Поэтому, для измерения коэффициента Холла и холловской подвижности  $\mu_1^H$  необходимо нанести по периметру слоистого полупроводника четыре контакта согласно рис. 1.11. Контакты должны иметь малую площадь, чтобы можно было пренебречь их шунтирующим влиянием, и располагаться по всей ширине образца, чтобы распределение холловского поля можно было считать плоским. В данном случае выражение для э.д.с. Холла можно записать как

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}^{H} = \frac{\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{R}_{z} \boldsymbol{B}}{\boldsymbol{d}}.$$
 (1.4.24)



Рис. 1.11. Позиции контактов при вычислении холловской подвижности.

Полупроводниковый образец помещается в однородное постоянное магнитное поле с индукцией B, направленной перпендикулярно плоскости xOy. Ток пропускается через любую пару противоположных контактов, например 5 и 7, тогда между контактами 6 и 8 измеряется э.д.с. Холла. Как известно, постоянная Холла, подвижность и концентрация носителей тока в полупроводниках связаны соотношениями

$$R_z = r/(n \cdot e), \ \mu_1^H = R_z \sigma_1 = r \cdot \mu_1.$$
 (1.4.25)

Таким образом, зная характер рассеяния (холл-фактор *r*), можно также определить концентрацию носителей тока *n*.

**Практические рекомендации.** Экспериментальная проверка. Как показывает расчет для достижения расчетных вычислений менее 1% в выражениях в выражениях (1.4.13), (1.4.16) вполне достаточно 20 первых членов ряда, в выражениях (1.4.14), (1.4.17) – необходимо расширить суммирование до 1000 слагаемых по каждому из индексов *п* и *к*.

Согласно приведенной выше теории, необходимо оговорить при каких размерах образцов можно пользоваться формулами для бесконечных образцов (1.4.13), (1.4.16). Расчет, выполненный нами по выражениям (1.4.11) – (1.4.17), позволяет утверждать, что использование формул для неограниченной пластины вполне оправдано в случае если размеры образца  $a,b \ge 100s$ , т.к. в этом случае погрешность от применений более простых расчетных формул не превышает 5%.



Рис. 1.12 Расчетное значение поправочного множителя  $Q = R_1 / R_2$ при различных параметрах анизотропии:

(1) -  $\sigma_1 = \sigma_2$ , (2) -  $\sigma_1 = 4\sigma_2$ , (3) -  $\sigma_1 = 10\sigma_2$ , (4) -  $\sigma_2 = 4\sigma_1$ , (5) -  $\sigma_2 = 10\sigma_1$ .

Для практического применения предлагаемой нами методики необходимо, чтобы величина межзондового расстояния была одного порядка с толщиной пластины т.к. необходима чувствительность зависимости напряжения к анизотропии. Согласно выражениям для неограниченной пластины нами определена зависимость безразмерного множителя Q в зависимости от межзондового расстояния. Представленные на рис. 1.12 зависимости позволяют рекомендовать межзондовые расстояния для практических измерений: 1 < s/d < 2 при  $\sigma_1 > \sigma_2$ , 1/7 < s/d < 1/3 при  $\sigma_1 < \sigma_2$ . Для ограниченного прямоугольного образца достаточно условия  $s/d \approx 1$  в широком диапазоне изменений анизотропии.

Предложенная методика совместных измерений компонент тензоров удельной электропроводности и подвижности носителей экспериментально проверена на монокристаллах диарсенидов кадмия (*n*-тип) и цинка (*p*-тип) с известными значениями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  [12, 18, 63]. Все экспериментальные значения определялись для каждого из образцов 3 раза при различных значениях тока (10,20,50mA), который получали от стабилизированного источника питания Б5-44. При этом разность потенциалов между данными зондами измерялась с помощью высокоомного вольтметра B2 - 34, а размещение зонда контролировалось при помощи микроскопа MEC - 10.

Результаты полученных средних значений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  приведены в таблице 1.1. Для сравнения в таблице приведены контрольные значения главных компонент тензора удельной электропроводности. Небольшие отклонения от контрольных значений можно объяснить незначительной контактной разностью потенциалов на границе металлического зонда и полупроводника.

а,	<i>b</i> ,	<i>d</i> ,	$\sigma_1, \operatorname{Om}^{-1} \cdot \operatorname{m}^{-1}$		$\mu_1,$
ММ	ММ	ММ	[001]		$M^2/(B \cdot c)$
0.47	10.15		10.01	( 10 10)	
8.65	10.15	2.65	40.94	(42.10)	0.0766
12.00	12.25	2.40	5.14	(5.20)	0.0115
	а, мм 8.65 12.00	а, b, мм мм 8.65 10.15 12.00 12.25	a,       b,       d,         MM       MM       MM         8.65       10.15       2.65         12.00       12.25       2.40	$a,$ $b,$ $d,$ $\sigma_1, O_M$ MMMMMM[00]8.6510.152.6540.9412.0012.252.405.14	$a,$ $b,$ $d,$ $\sigma_{1}, OM^{-1} \cdot M^{-1}$ MMMMMM[001]8.6510.152.6540.94(42.10)12.0012.252.405.14(5.20)

Таблица 1.1. Итоговые данные эксперимента (в круглых скобках даны контрольные цифры, в квадратных – кристаллографические направления)

Достоинством предложенного способа является возможность проводить совместные измерения компонент тензоров электропроводимости при помощи одной зондовой головки при неизменном ее положении на поверхности образца. Возможность измерения без изменения положения зондового пробника является весьма полезным, т.к. при этом механическое повреждение поверхности образца зондами становится минимальным. Для применения данной методики требуется достаточно простая установка, что позволяет ее использовать как в промышленных целях, так и в учебных Обязательным условием использования метода является то, что необходимо наличие плоской поверхности. При вычислении погрешности, замечаем, что большая ее часть зависит от качества выполнения эксперимента: точности размещения контактов зондов, температуры, и др. В итоге можно заключить, что погрешность рассматриваемой методики в целом соответствует алгоритму нахождения погрешности широко известного четырехзондового метода [54]. При расчете дополнительной погрешности, которая появляется за счет использования рассчитываемых коэффициентов, считаем, что она, скорее всего, будет гораздо ниже погрешности приборов, так как полученные формулы выведены без приближений, путем строгого решения краевых электродинамических задач.

### Выводы и результаты первой главы

1. Получены теоретические выражения в виде рядов аналитических функций для расчета трехмерных распределений потенциалов при зондовых измерениях в объеме анизотропного полупроводника с плоскими границами.

2. Получены аналитические выражения позволяющие определять распределения электрического потенциала в анизотропных полупроводниковых пленках и образах прямоугольной и цилиндрической форм. Предложены методики расчета распределения потенциала в ограниченных полупроводниковых кристаллах с помощью методов разделения переменных и электрических изображений. В рамках разработанной теории показано наличие вихревых токов в кристаллах анизотропных полупроводников и эффект концентрирования плотности тока.

3. Получены аналитические выражения распределения электрического потенциала в анизотропных полупроводниковых пленках, когда исследуемый образец находится на металлической, полупроводниковой или диэлектрической подложке. Полученные результаты позволяют не только контролировать и измерять значение проводимости полупроводника, но и моделировать электрическое поле в объеме образца с помощью ПК.

4. Предложена и теоретически обоснована оригинальная методика исследования кинетических коэффициентов электронного переноса полупроводниковых материалов: четырехзондовый метод определения компонент тензоров удельной электропроводности и холловской подвижности слоистых полупроводниковых структур.

49

### ГЛАВА 2. Особенности явлений электронного переноса в искусственно анизотропных кремний-германиевых структурах

## § 2.1. Особенности свойств материалов и структур современной электроники на основе механически напряженных полупроводниковых материалов (обзор)

В связи с тем, что полупроводниковые приборы постоянно совершенствуются, необходимо улучшать их характеристики. Достичь улучшения характеристик электронных приборов можно за счет изменения старых конструкций в целом, а также их деталей, кроме того возможно применение новых материалов и использование последних физических эффектов [64, 65]. С данной точки зрения одним из актуальных направлений является изучение методов целенаправленного управления энергетическим спектром и явлениями переноса носителей заряда. Одно из наиболее эффективных направлений решения данного вопроса заключается в применении многослойных напряженных гетероэпитаксиальных структур. В них наблюдается изменение спектра носителей заряда, происходящее из-за наличия эффектов размерного квантования, а также из-за влияния на спектр собственных упругих напряжений в слоях гетеросистемы. Различные комбинации всевозможных типов полупроводников, имеющих разную толщину эпитаксиальных слоев дает возможность создавать структуры с управляемыми характеристиками для применения в микро- и наносистемной технике [66-68].

Связь механических и электрических свойств полупроводников определяют два основных явления: пьезоэффект и деформационный эффект (или эффект деформационного потенциала). Пьезоэффект имеет место в тех кристаллах, которые не обладают центром инверсии. Он лежит в основе работы кварцевых электромеханических преобразователей, а также пленочных преобразователей на CdS и ZnO. Деформационный эффект связан с взаимодействием электронов с кристаллической решеткой, которое имеется во всех полупроводниках [46]. Физической причиной деформационных эффектов является смещение энергетических уровней полупроводника при действии деформации и связанное с

этим изменение спектра носителей тока – электронов и дырок в зависимости от деформации.

В 1951 г. было впервые обнаружено изменение тока в полупроводниках под давлением, когда p-n переходы на германии были подвергнуты всестороннему сжатию [69]. Тем не менее, более глубокие исследования этого явления начались с 1962 г. после работ Ринднера [70], в которых было показано, что при давлении острой иглы на поверхность полупроводникового кристалла с p-n переходом, находящимся на малой глубине под поверхностью, возникают такие значительные изменения тока, что этот эффект может быть использован для создания чувствительного приемника давления. Таким образом, при воздействии деформации на p-n переход или какой-либо полупроводниковый прибор, созданный на его основе — диод, транзистор, туннельный диод и т.п. электрические характеристики прибора оказываются функциями давления. Спустя время появились десятки работ, в которых исследуются как физические явления, про-исходящие в полупроводниковых приборах под давлением, так и возможности их использования в качестве электромеханических преобразователей [3, 4, 71].

В работах авторов [46, 72] представлены общие выражения, позволяющие вычислить изменения положения энергетических уровней полупроводников для любого вида деформаций, приведены результаты расчета смещения энергетических уровней, изменения ширины запрещенной зоны некоторых полупроводников (Si,Ge,GaAs,GaSb) для однородных деформаций растяжения и сжатия по основным кристаллографическим осям. Проанализировано поведение уровня Ферми и концентрации носителей тока при деформации.

В связи с наметившейся перспективой использования в электронике повышенный интерес, в настоящее время, вызывают гетерокомпозиции, где используютя элементарные полупроводники Si, Ge и их твердые растворы [73-75], а также полупроводниковые сверхрешетки (CP) – структуры, состоящие из чередующихся слоев полупроводников с различными электрофизическими характеристиками [43, 76]. Особое внимание исследователей приложено к псевдоморфным напряженным гетероструктурам, в частности, кремний-германиевым структурам, с совмещенной решеткой [76, 77], что обусловлено возможностью

51

управлять широким спектром физических свойств композиционных слоев структуры изменением величины деформации и соотношением толщин контактирующих полупроводников. На основе таких гетерокомпозиций уже реализованы быстродействующие гетеробиполярные транзисторы (HBT) [78] с временами переключения, близкими к соответствующим значениям для GaAs приборов. Особое внимание привлекает возможность создания полевых транзисторов с высокой подвижностью на базе селективно легированных гетероструктур

Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> [79]. Существует большое число ярких примеров реализации многослойных структур на базе Si, Ge для малошумящих транзисторов с двумерным газом носителей заряда, структур со связанными квантовыми ямами и квантовыми точками для резонансно-туннельных диодов, CP и гетеропереходов с внутренним фотоэффектом для фотоприемников инфракрасного излучения [80-83]. На сегодняшний момент актуальным применением напряженных псевдоморфных пленок кремния является их использование в качестве каналов быстродействующих MOSFET транзисторов [76, 77, 84, 85] (рис. 2.1). В новых работах [86-88] Появились сообщения о перспективности использования пленок аморфного и поли-Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> для изготовления тонкопленочных солнечных элементов большой площади, полевых транзисторов и устройств на эффекте Пельтье.



Рис. 2.1. Примеры внедрения деформации в канал транзистора [76]: а) эпитаксиальный кремний на подложке SiGe; б) структура Si/SiGe на изоляторе(SGOI); в) напряженный кремний, находящийся на изоляторе(SSDOI).

По сути, гетерокомпозиции на основе Ge и Si становятся необходимым материалом электронной техники, представляющим широкие возможности при получении микроэлектронных компонентов. Обусловлено это физическими свойствами гетерокомпозиции и совместимостью их технологий с обычной кремниевой технологией [76, 77]. Вышеуказанное оказывает значение для снижения их стоимости и создает простое сопряжение с кремниевыми интегральными схемами, а это необходимо при изготовлении «разумных» сенсоров, актюаторов и микросистем. Таким образом, на современном этапе развития полупроводниковых приборов исследование распределений деформаций и релаксаций напряжений в гетероструктурах и квантовых точках также остается весьма актуальным [89-93]. В работах авторов [89, 90] развита методика расчета упругой деформации в когерентно напряженных гетероструктурах в рамках модели валентных сил (VFF) с использованием функции Грина «атомистической» упругой задачи. Теоретически исследовано пространственное распределение упругих деформаций в системе Ge/Si с квантовыми точками Ge пирамидальной формы, захороненными в матрицеSi. Получена картина распределения деформации в пирамидах и в их окружении. Показано, что величины локальных деформаций и их пространственное распределение практически не зависят (с точностью до масштабирования) от размера квантовых точек в диапазоне изменения основания пирамиды 10-15 нм.

В работах [91-93] рассматриваются способы снятия деформаций в кремний-германиевых структурах с помощью введения в контактирующие кристаллы кремния и германия дополнительных примесей, изменяющих постоянные решеток. Авторы [91] анализируют результаты новых методик выращивания совершенных слоев GeSi и Ge на подложке Si(001), например, таких как использование в пластической релаксации гетероструктур типа GeSi/Si(001) низкотемпературного (300-400°C) буферного слоя Si, а также поверхностноактивных примесей – сурфактантов (сурьма, водород). Рассмотрены примеры искусственного введения центров зарождения дислокаций несоответствия.

Большое значение при практическом применении полупроводниковых кремний-германиевых гетеросистем имеют работы по изучению особенностей

53

структуры энергетических зон и зонных переходов гетеросистем. В экспериментальных работах [79, 90, 94] рассмотрены электрические параметры релаксированного изотипного  $n - Si_{1-x}Ge_x / n - Si$ -гетероперехода при прохождении процесса создания в окрестности гетерограницы сетки дислокаций несоответствия, а затем, опираясь на эти параметры рассмотрены особенности структуры энергетических зон гетеросистемы. Характеристики потенциального барьера уточнены в результате сравнения температурных зависимостей вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик системы. Авторами публикации [95] осуществлен расчет зонной структуры сверхрешеток  $Ge_{0.8}Si_{0.2}/Ge_{0.1}Si_{0.9}$  (рис. 2.2) с вертикально совмещенными квантовыми точками и их спектров фотолюминесценции, основываясь на эффекте туннелирования, экситон-фононного взаимодействия и флуктуаций высоты квантовых точек Ge<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>, а также размеров слоев Ge<sub>0.1</sub>Si<sub>0.9</sub>. Если рассчитать спектр оптических переходов в 20-слойной структуре для комнатной температуры, он будет согласовываться с экспериментально измеренным спектром фотолюминесценции, дающим интенсивную полосу вблизи 1.5 мкм.



Рис. 2.2. Энергетическая зонная диаграмма многослойной структуры,  $Ge_xSi_{1-x}/Ge_ySi_{1-y}$  (x > y), где N - количество периодов, а координата z – показывает направление роста структуры [95].

В структурах современной технологии [73, 74] толщина напряженного

слоя кремния не превышает 100 нм, зачастую, лежит в диапазоне 5-10нм. Поэтому, зная толщину алмазоподобного кристалла нетрудно определить относительное число атомов на поверхности пленки [96, 97]:

$$\delta(d) = \frac{N_{nosepx}}{N_{oбщee}} 100\% = \frac{a}{2d} 100\%, \qquad (2.1.1)$$

где *a* – постоянная решетки (0.543нм для кремния), *d* – толщина псевдоморфной пленки. Согласно (2.1.1) в кристаллическом кремнии при толщинах порядка 5 нм доля поверхностных атомов составляет не более 6% относительно общего числа атомов в напряженном слое Si; для кристалла кремния толщиной более 30 нм  $\delta(d) < 1\%$  и, поэтому, вкладом поверхностной энергии в общую энергию напряженного кристалла можно пренебречь [97, 98]. Авторами работы [99] показано хорошее совпадение экспериментальных данных по величине деформаций с рассчитанными по классическим законам упругости при толщине напряженного кремния 30 нм на подложке Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> (рис. 2.3). Соответственно расчетам, выполненным на основе экспериментальной зависимости межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса [100], для кристаллического кремния при деформациях  $\varepsilon \le 2\%$  отклонение от нелинейности законов механических деформаций не превосходит 5%



Рис. 2.3. Результаты эксперимента и теоретических напряжений в пленках

кремния на подложках SiGe [99].

Изменение зонной структуры от механических напряжений описывается в теории деформации полупроводниковых кристаллов [46, 72, 101, 102]. Численные соотношения указанных работ оказываются справедливы и для нанокристаллов толщин порядка10нм, когда доля энергии поверхностных атомов кристалла относительно общей энергии невелика, однако, для толщин менее 100 нм численные значения деформационных потенциалов отличаются от соответствующих величин для объемных кристаллов. Как представлено в работах [103-107] разрушение псевдоморфного состояния напряженных пленокSi<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> за счет дислокаций происходит при толщинах 30-100 нм в зависимости от условий получения напряженных кремний-германиевых гетероструктур.

В работах [108-111] рассмотрены деформации и построена качественная картина смещения энергетических уровней в полупроводниковых кристаллах Si и SiGe, а также изучено влияние деформаций на энергетическую зонную схему гетероперехода Si/SiGe. При исследовании зонной структуры от величин деформаций в напряженных пленках кремния толщиной порядка 10 нм [101-103, 112] наблюдается согласование деформационных потенциалов с соответствующими значениями для объемных кристаллов кремния и германия в пределах точности измерений. В обзорных работах [77, 112] представлены результаты расчета зонных диаграмм гетероструктуры Si \ Ge (рис. 2.4) для температур близких к 0 · K. Указанные на рис. 2.4 значительные изменения положений энергетических зон кремния и германия не могут не сказаться на перераспределении электронов между долинами и соответственно изменении подвижности электронов и дырок.

Автором [113] проведен анализ влияния кристаллографической ориентации псевдоморфных пленок на основе Ge и Si на компоненты тензоров деформации и механического напряжения. Рассчитаны зависимости удельного сопротивления твердых растворов  $Ge_{1-x}Si_x$  *n*-типа от одноосной деформации. Определены значения параметров модели, при которых наблюдается наилучшее согласие расчета и эксперимента. На основе экспериментальных данных получены зависимости коэффициентов пьезосопротивления второго и третьего

56

порядков для Si от концентрации дырок. В рамках трехзонной модели рассчитаны концентрационные зависимости коэффициентов пьезосопротивления  $\pi_{44}$  для твердых растворов Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> *p*-типа. Установлено, что зависимость коэффициента  $\pi_{44}$  от состава имеет немонотонный характер.



Рис. 2.4. Вид зонной диаграммы гетероперехода Ge/Si для разных случаев; без учета упругих деформаций (а); для псевдоморфной пленки Ge на подложке Si(001) (б); для псевдоморфной пленки Si на подложке Ge(001) (в) [112].

Одними из основных параметров полупроводниковых материалов при их практическом применении являются кинетические параметры. Существенные изменения положений энергетических зон кремния и германия [74, 77, 112] не могут не сказаться на перераспределении электронов между долинами и соответственно изменении подвижности электронов и дырок. Как показано в ряде теоретических работ и экспериментальных работ изменение эффективной массы дырок в напряженном кремнии весьма значительно, но при всем этом, эффективная масса электронов в зоне проводимости практически неизменна [46, 72, 77, 113].





Рис. 2.5. Итоги эксперимента при Рис. 2.6. Связь между относительной определении относительной подвиж- подвижностью электронов в n-Si на ности вдоль направления растяжения подложке Ge(001) и толщиной плен-кремния на подложке Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> [74]. ки напряженного кремния [74].

Упругие деформации растяжения в псевдоморфных пленках Si на релаксированных буферных слоях Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>(001)способствуют увеличению подвижности электронов за счет расщепления шестикратно вырожденной зоны проводимости на два изоэнергетических эллипсоида с большой осью, перпендикулярной к направлению тока, и 4 эллипсоида, лежащих в плоскости двухмерного электронного газа. Описанная реконфигурация зонной структуры приводит к значительному уменьшению междолинного рассеяния на *f*-фононах, вызывающего изменение направления квазиимпульса электронов на 90<sup>0</sup>, но не затрагивает значительно более слабое междолинное рассеяние на *g*-фононах, приводящее к изменению направления квазиимпульса электронов на 180<sup>0</sup>. Совокупность перечисленных факторов обеспечила увеличение подвижности примерно в два раза по отношению к ненапряженному кремнию [77]. На рисунках 2.5, 2.6 представлены результаты экспериментальных работ, представленных в обзоре [74], по исследованию электронной подвижности напряженных псевдоморфных нанопленок кремния  $\varepsilon$  – Si на подложке Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $\mu_{eff.} = \mu(\varepsilon - \text{Si})/\mu_0$ ). Из рисунков видно, что подвижность электронов в направлении растяжения кремния  $\mu(\varepsilon \cdot \text{Si})$  может возрастать примерно в два раза по отношению к подвижности ненапряженного кремния  $\mu_0$ . Как показывают результаты, представленные на рис. 2.6, при толщине канала MOSFET структуры менее 5 нм наблюдается значительное уменьшение подвижности в кремниевом канале и, соответственно, быстродействия устройства.

Несмотря на то, что существует большой объем литературы по деформациям в кремний-германиевых наноструктурах, отсутствует достаточно полная модель, описывающая расчет внутренних деформаций в напряженных гетероструктурах и их влияние на основные энергетические параметры гетеропереходов. Также, в литературе не достаточно разработаны модели, описывающие влияние деформации в кремнии на проводимость канала в нано- КМОП структурах.

### § 2.2. Деформации и зонная структура напряженных кремнийгерманиевых гетероструктур

Настоящий параграф посвящен моделированию механических деформаций и анализу зонной диаграммы структуры Si/Ge. Построена модель для расчета деформаций в структуре из произвольного числа тонких кристаллических слоев Si и Ge на неупругой пленке. Рассчитаны относительные деформации в слоях Si и Ge и их зависимости от отношения толщин контактирующих полупроводников. Исследовано влияние деформации и соотношения толщин композиционных слоев на основные параметры энергетической зонной диаграммы гетероперехода кремний-германий. Расчеты основаны на известных экспериментальных и теоретических данных, полученные результаты имеют практическое применение [114, 115].

# 2.2.1. Расчёт деформаций в гетероструктурах с совмещенной кристаллической решеткой

На сегодняшний момент в электронике пристальное внимание направлено на гетерокомпозиции, созданные с помощью элементарных полупроводников Si, Ge и их твердых растворов [74, 77, 116]. Наибольший интерес у исследователей вызывают псевдоморфные напряженные гетероструктуры, в частности, кремний-германиевые структуры с совмещенной решеткой на податливой мембране, нанесенной на подложку (рис. 2.7) [116]. Изоляции механических напряжений от относительно толстой подложки можно добиться, использованием податливых тонких слоев [116-118].



Рис. 2.7. Кристаллографическая ориентация слоистой структуры, состоящей из полупроводниковых пленок.

Воздействие деформаций на отдельно взятый полупроводник в литературе описано достаточно подробно. существуют как экспериментальные [46, 74, 103], так и теоретические [72, 73] исследования. Проанализированы деформации и построена качественная картина смещения энергетических уровней в полупроводниковых кристаллах Si и SiGe [77, 108-111], а также влияние деформаций на энергетическую зонную схему гетероперехода Si/SiGe

[99, 112, 119]. Однако при всем этом, в литературе отсутствует достаточно полная модель, описывающая расчет внутренних деформаций в напряженных гетеропереходах и их влияние на основные энергетические параметры кремний-германиевых гетеропереходов и СР.

Кристаллическая решетка большинства полупроводников (типа алмаза или цинковой обманки) обладает кубической симметрией. Если полупроводник подвергнут действию деформации, то его симметрия в общем случае понижается и спектр электронов изменяется. Для малых деформаций тензор деформации  $\varepsilon_{ik}$  равен [46, 109]:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{du_i}{dx_k} + \frac{du_k}{dx_i} \right), \tag{2.2.1}$$

где *u<sub>i</sub>* – составляющая вектора смещения точки кристаллической решетки при деформации.

Найдём величины деформаций в полупроводниковой структуре из *N* слоев кремния и германия для случая, когда слоистая структура образуется путем сращивания по направлению [001] (рис. 2.7). Из-за несоответствия постоянных решеток слоев ( $a_{Si} = 5,431A \cdot a_{Ge} = 5,658A$ ) возникают механические напряжения. Симметрия кристаллических слоев понижается и необходимо вводить два параметра решетки. Постоянные решетки в направлениях [100], [010] обозначим  $a_{II}$  (общие для всех слоев), в направлении [001]  $-a_{\perp i}$  (различные в каждом *i*-м слое). Считаем, что деформации в каждом слое однородны по всей его толщине.

В соответствии с теорией упругости [120] величина механического напряжения в однородной кристаллической пленке с первоначальной постоянной решетки *a<sub>i</sub>* и толщиной *h<sub>i</sub>* определяется выражением

$$\tau_i = \chi_i h_i \frac{(a_{\rm II} - a_i)}{a_i}, \ \chi_i = \frac{E_i}{1 - \nu_i},$$
(2.2.2)

где  $E_i$  и  $v_i$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно.

Запишем условие равновесия механических напряжений:

$$\sum_{i=1}^{N} \tau_i = 0, \qquad (2.2.3)$$

где  $\tau_i$  – механическое напряжение в *i*-м слое на единицу толщины.

Из уравнения (2.2.3) получаем следующие выражения для постоянных решеток кристаллических слоев рассматриваемой структуры вдоль контактной плоскости  $a_{II}$  и в перпендикулярном направлении  $a_{\perp i}$ :

$$a_{\rm II} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \chi_i h_i}{\sum_{i=1}^{N} \frac{\chi_i h_i}{a_i}}, \qquad a_{\perp i} = a_i + \frac{2\nu_i}{1 - \nu_i} \left( a_i - \frac{\sum_{i=1}^{N} \chi_i h_i}{\sum_{i=1}^{N} \frac{\chi_i h_i}{a_i}} \right).$$
(2.2.4)

Относительные деформаций в каждом из слоев определяются равенствами:

$$(\varepsilon_i)_{12} = (\varepsilon_i)_{23} = (\varepsilon_i)_{13} = 0, \ (\varepsilon_i)_{11} = (\varepsilon_i)_{22} = \frac{a_{II} - a_i}{a_i}, \ (\varepsilon_i)_{33} = \frac{a_{\perp i} - a_i}{a_i}, \ (2.2.5)$$

где индексы 1,2,3 определяют направления [100], [010], [001] соответственно.

Полученные нами выражения (2.2.4), (2.2.5) позволяют определять постоянные решеток и относительные деформации в слоистых структурах на основе полупроводниковых материалов с кристаллическими решетками типа алмаза или цинковой обманки.

В случае, когда кремниево-германиевые структуры представляют собой систему слоев Si и Ge на неупругой подложке, выражения (2.2.5), определяющие деформацию в кристаллических пленках кремния и германия, удобно представить в виде:

$$(\varepsilon_{Si})_{11} = (\varepsilon_{Si})_{22} = \frac{a_{Ge} - a_{Si}}{\xi \cdot a_{Ge} + a_{Si}}, \quad (\varepsilon_{Si})_{33} = -\frac{2\nu_{Si}}{1 - \nu_{Si}} \frac{a_{Ge} - a_{Si}}{\xi \cdot a_{Ge} + a_{Si}}, \quad (2.2.6)$$

$$(\varepsilon_{Ge})_{11} = (\varepsilon_{Ge})_{22} = \frac{a_{Si} - a_{Ge}}{a_{Si}/\xi + a_{Ge}}, \quad (\varepsilon_{Ge})_{33} = -\frac{2\nu_{Ge}}{1 - \nu_{Ge}} \frac{a_{Si} - a_{Ge}}{a_{Si}/\xi + a_{Ge}}, \quad (2.2.7)$$

где безразмерный параметр  $\xi$  определяется соотношением механических свойств ( $E_{Si} = 130 \Gamma \Pi a$ ,  $v_{Si} = 0,28$ ,  $E_{Ge} = 103 \Gamma \Pi a$ ,  $v_{Ge} 0,26$  [46]) и суммарных толщин  $h_{Ge}$ ,  $h_{Si}$  контактирующих полупроводниковых слоев):

$$\xi = \frac{E_{Si}}{E_{Ge}} \cdot \frac{1 - v_{Ge}}{1 - v_{Si}} \cdot \frac{h_{Si}}{h_{Ge}}.$$
 (2.2.8)

Отметим, что в случае  $h_{Ge} >> h_{Si}$  величины деформаций определяются только упругими константами кремния, а в случае  $h_{Si} >> h_{Ge}$  только упругими константами германия и разницей постоянных решеток контактирующих материалов в обоих случаях.



Рис. 2.8. Вид аналитической зависимости относительных деформаций в пленках кремния (a) и германия (b) от отношения толщин Ge и Si.

На рис. 2.8 представлены зависимости величин деформаций от отношения общих толщин слоев кремния и германия в рассматриваемой структуре. Из рисунка видно, что в кремнии в направлениях [100], [010] величина относительной деформации  $\varepsilon_{\Pi}$  положительна (слои растянуты), в направлении [001] деформация  $\varepsilon_{\perp}$  отрицательна (слои сжаты) (рис. 2.8*a*). В германии, напротив, в направлениях [100], [010] происходит сжатие, а в направлении [001] – растяжение (рис.2.8*b*). Видим, что наибольшее изменение параметров решетки происходит при соотношении 0,1 <<  $h_{Si}/h_{Gei}$  <<10, поэтому в дальнейших вычислениях рассматривается только данный интервал.

### 2.2.2. Смещения энергетических зон в гетероструктуре Si-Ge

Используя данные о компонентах тензора деформации, определим смещение уровней энергии в деформированных слоях кремния и германия исследуемой структуры, а также изменение ширины запрещенной зоны этих полупроводников под влиянием деформации.

В деформированном кристалле кремния изменение энергетического спектра электронов определяется следующим образом [46, 72]:

$$\Delta E_i = \Xi_d \left( \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \right) + \Xi_u \varepsilon_{ii}. \tag{2.2.9}$$

Константа  $\Xi_d$  характеризует влияние всестороннего сжатия, а  $\Xi_u$  – одноосной деформации (для кристаллического кремния  $\Xi_d = -3,2$  эВ,  $\Xi_u = 8,6$  эВ при температуре  $T = 300^0 K$  [101, 102]).

В кремнии энергетические минимумы зоны проводимости ∆<sub>1</sub> расположены по направлениям [100], [010] и [001] и их смещения под действием деформации определяются равенствами:

$$\Delta E_1[100] = \Xi_d \Delta + \Xi_u \varepsilon_{11};$$
  

$$\Delta E_2[010] = \Xi_d \Delta + \Xi_u \varepsilon_{22};$$
  

$$\Delta E_3[001] = \Xi_d \Delta + \Xi_u \varepsilon_{33},$$
  
(2.2.10)

где  $\Delta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$  – изменение объема при деформации.

В германии простое сжатие или растяжение (без сдвиговых деформаций) приводит к одинаковому смещению энергетических минимумов L<sub>1</sub> зоны проводимости в эквивалентных направлениях <111>

$$\Delta E_i = \left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u\right)\Delta.$$
 (2.2.11)

Для кристаллического германия при температуре  $T = 300^{\circ} K$  параметры деформационного потенциала равны:  $\Xi_d = -8,64$  эВ,  $\Xi_u = 16,2$  эВ [101, 102].

Рассчитанные зависимости для величин смещений минимумов зоны проводимости в кремнии и германии от отношения  $h_{Ge}/h_{Si}$  представлены на рис. 2.9. Из рисунка видно, что с ростом деформации сжатия вдоль направления [001] край зоны проводимости в кремнии в этом направлении опускается и поднимается в направлениях [100], [010] с увеличением растяжения вдоль данных направлений (рис. 2.9*a*). В германии с увеличением рассматриваемых деформаций край зоны проводимости поднимается (рис. 2.9*b*).



Рис. 2.9. Сдвиги дна зоны проводимости в моделируемых образцах кремния (a) и германия (b).

Под действием деформации изменение валентной зоны имеет сложный характер. Выражение для расщепления валентной зоны при рассматриваемых однородных деформаций представляется в виде [46, 72]

$$\Delta E_{v} = a_{v} \Delta \pm b_{v} |(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33})|, \qquad (2.2.12)$$

где  $a_y, b_y$  – константы деформационного потенциала (для кремния и германия  $a_y(Si) = 1.8$  эВ,  $b_y(Si) = -2.1$  эВ,  $a_y(Ge) = -1.24$  эВ,  $b_y(Ge) = -2.86$  эВ при  $T = 300^\circ$  К [101, 102]), знак «+» соответствует легким дыркам, знак «-» тяжелым.

Действие деформаций в Si и Ge приводит к снятию вырождения валентных зон легких (*lh*) и тяжелых (*hh*)дырок в точке Г и их расщеплению. При этом в кремнии (рис. 2.10*a*) с увеличением отношения  $h_{Ge}/h_{Si}$  максимум зоны легких дырок ( $E_{y1}$ ) под влиянием деформации поднимается, тяжелых ( $E_{y2}$ ) – опуска-

ется. В германии (рис. 2.10*b*) наблюдается обратная картина. С увеличением отношения  $h_{Si}/h_{Ge}$  край зоны легких дырок опускается ниже края зоны тяжелых дырок.



Рис. 2.10. Изменение положения краев валентных зон в моделируемых образцах кремния (a) и германия (b).



Рис. 2.11. Изменение значений ширины запрещенной зоны в кремнии (a) и германии (b).

Рассчитанные величины смещений краев зоны проводимости и расщепления валентной зоны кремния и германия позволяют определить зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  этих полупроводников в условиях деформации от соотношения толщин Si и Ge и построить зонную диаграмму гетероперехода Si/Ge. Зависимости  $E_g$  от отношения  $h_{Ge}/h_{Si}$  в Si и Ge (при температуре T = 300° K) приведены на рис. 2.11. Из рисунка 2.11*a* видно, что в кремнии с увеличением деформации растяжения ширина запрещенной зоны значительно уменьшается. В предельном случае при  $h_{Ge} >> h_{Si}$  і ширина запрещенной зоны кремния  $E_g(Si) \approx 0,5$   $_{3}B$ , т.е. становится примерно вдвое меньше, чем в недеформированном кремнии. Полученные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными результатами [101, 102, 108-111], в частности, ширина запрещенной зоны в деформированной пленке кремния на германиевой подложке примерно в два раза меньше, чем в недеформированном кристалле [101, 102]. В германии деформации также приводят к изменению ширины запрещенной зоны  $E_g$  (Ge), однако их влияние меньше (рис. 2.11*b*).

Следовательно, деформации в напряженных гетеропереходах или СР Si/Ge приводят к заметным изменениям в энергетической зонной структуре псевдоморфных слоев Si и Ge. Подбор соотношений толщин кремния и германия позволяет прогнозировать и управлять параметрами зонной диаграммы и, следовательно, электронными свойствами гетеропереходов Si/Ge. Приведенные в работе выражения для деформаций и параметров зонной диаграммы напряженных гетеропереходов могут быть полезны для моделирования физических свойств деформированных полупроводников и электрических характеристик приборов на основе напряженных полупроводниковых гетероструктур [73, 77].

## § 2.3. Особенности электрических полей в механически напряженных каналах кремниевых транзисторов

В данном параграфе рассмотрено влияние деформации кристаллического полупроводникового кремния на его кинетические параметры, а также выполнен расчет распределения электрического поля в механически напряженном полупроводниковом кристалле. Исследовано влияние деформации на проводниковые свойства канала транзистора напряженного *n*-Si на высокоомной германиевой подложке.

## 2.3.1. Моделирование подвижности носителей тока в напряженных слоях кремния

В деформированном полупроводнике перераспределение электронов между уровнями приводит к изменению концентрации носителей тока в зоне. На практике, как правило, деформация полупроводников не приводит к существенному изменению концентрации неосновных носителей [46, 72] и, таким образом, не оказывает заметного влияния на изменение электропроводности полупроводниковой пленки.

Изменение подвижности полупроводника приводит к возрастанию быстродействия приборов на основе напряженных полупроводниковых наноструктур и вследствие этого представляет особый интерес. В существующей на данный момент литературе хорошо освещены только изменения кинетических параметров полупроводников при их сжатии [21, 46, 72]. Проанализируем изменение подвижности в кубических полупроводниках при их растяжении на примере кремния. В рассматриваемом нами случае монокристаллический кремний растянут подложкой Ge (SiGe) и ввиду смещения положения энергетических уровней наблюдается изменение концентрации и подвижности (рис.2.12).



Рис. 2.12. Модель пленки кристаллического кремния на деформирующей подложке германия.

Перераспределение энергических носителей заряда при деформациях в объёмных кристаллах кремния и германия хорошо описаны в обзорных рабо-

тах. В недеформированном кристалле полупроводникового кристаллического кремния *n*-типа выражение для подвижности  $\mu^0$  вдоль главных осей кристалла представляется в виде [46, 72]:

$$\mu^{0} = \frac{2\mu_{\perp}^{0} + \mu_{\mathrm{II}}^{0}}{3} \implies \mu_{\perp}^{0} = \mu^{0} \frac{3}{1 + 2K}, \quad \mu_{\mathrm{II}}^{0} = \mu^{0} \frac{3}{2 + K}, \quad (2.3.1)$$

где параметр анизотропии К определяется согласно выражению:

$$K = \frac{\mu_{\perp}^{0}}{\mu_{\rm II}^{0}} = \frac{\tau_{\perp}^{0}}{\tau_{\rm II}^{0}} \frac{m_{\rm II}^{*}}{m_{\perp}^{*}}, \qquad (2.3.2)$$

где  $\mu_{\Pi}^0$  и  $\mu_{\perp}^0$ - подвижности по направлению оси эллипсоида и перпендикулярно ей, (при T = 300 K,  $\mu^0 = 1.350 \text{ см}^2/(\text{B·c})$ , K = 5.471 [20]). В пункте 2.2 настоящей работы определены величины деформаций для пленок кремния (001) на подожке кристаллического германия (или Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>). Согласно [46, 72] для рассматриваемых деформаций пленки Si, с учетом смещения положения изоэнергетических эллипсоидов по направлениям [001], [010], [100], имеем:

 $\mu_{[001]} = \mu_0 \frac{3}{1+2K} \frac{1+2K \cdot \exp(\Delta E_3 / (kT))}{1+2\exp(\Delta E_3 / (kT))}, \ \mu_{[100]} = \mu_{[010]} = \mu_0 \frac{3}{2+K} \frac{2+K \cdot \exp(\Delta E_1 / (kT))}{2+\exp(\Delta E_1 / (kT))}, \ (2.3.3)$ где величины  $\Delta E_1, \ \Delta E_3$  определяются согласно (2.2.10).



Рис. 2.13. Вычисленные зависимости относительных подвижностей в растянутом кремнии от отношения толщин Ge и Si.

Представленные выражения (2.3.3) позволяют рассчитать изменение подвижности в деформированном монокристаллическом кремнии. Изменение относительной подвижности в пленке кремния на германиевой подложке (001) показано на рис. 2.13. Верхняя кривая показывает изменение подвижности в направлении растяжения пленки, а нижняя - в перпендикулярном направлении (направлении сжатия). Видно, что в направлении растяжения пленки подвижность может возрастать более чем на 100%.

Сравним полученные результаты вычислений подвижности с приведенными в обзорной части 2.1 экспериментальными данными. Определим изменение подвижности напряженного кремния на подложке $Si_{1-x}Ge_x(001)$ . В данном случае, не учитывая деформации в подложке, согласно полученным формулам (2.2.6), определим компоненты тензора деформации в  $\varepsilon$  – Si по направлениям [100], [010] и [001] соответственно:

$$\left(\varepsilon_{Si}\right)_{11} = \left(\varepsilon_{Si}\right)_{22} = \frac{a_{Si(1-x)Ge(x)} - a_{Si}}{a_{Si}}, \ \left(\varepsilon_{Si}\right)_{33} = -\frac{2\nu_{Si}}{1 - \nu_{Si}} \frac{a_{Si(1-x)Ge(x)} - a_{Si}}{a_{Si}}, \quad (2.3.4)$$

где постоянная решетки подложки:  $a_{Si(1-x)Ge(x)} = a_{Si} + (a_{Ge} - a_{Si})x$ .



Рис. 2.14. Вычисленные взаимосвязи (сплошные кривые) относительных подвижностей в растянутом кремнии от наличия германия в подлож-

ке  $Si_{1-x}Ge_x$ . Экспериментальные точки - данные обзора [74].

В соответствии с (2.2.10) определяем смещения энергетических минимумов зоны проводимости и подвижность по формулам (2.2.13), (2.2.14). На рис. 2.14 представлены полученные нами зависимости, они хорошо согласуются с известными экспериментальными результатами, представленными в обзоре [74].

## 2.3.2. Распределение электрических полей в напряженных полупроводниковых каналах МДП транзисторов

На сегодняшний момент в электронике все большее применение находят полупроводники и полупроводниковые соединения, в кристаллах которых из-за сложности строения решеток, под давлением или под влиянием внешних полей наблюдается анизотропия электрических, термоэлектрических и гальваномагнитных свойств, в частности, большие перспективны имеют структуры на основе механически напряженных кремнии и германии, а также их соединений [39, 121]. Как показывает обзор литературы, в данное время отсутствует подробно описанная теоретическая картина пьезосопротивления в растянутом нанокристаллическом кремнии.

Для проверки применимости теории линейного эффекта пьезопроводимости, нужно найти долю поверхностной энергии в общей энергии кристалла, а также проверить квадратичность зависимости потенциальной энергии межатомного взаимодействия от величины деформации.

В соответствии с выполненным нами расчетам на основе экспериментальной зависимости межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса [100], для кристаллического кремния при деформациях  $\varepsilon \leq 2\%$  отклонение от нелинейности законов механических деформаций не превосходит 5%. Изменение зонной структуры от механических напряжений описывается в теории деформации полупроводниковых кристаллов [17, 46]. Численные соотношения указанных работ оказываются справедливы и для нанокристаллов толщин порядка десятков нанометров, когда доля энергии поверхностных атомов кристалла относительно общей энергии невелика. Так, для кристалла толщиной ~ 50 нм доля атомов на поверхности порядка 1% относительно общего числа атомов кристалла и, соответственно, вкладом поверхностной энергии в общую энергию кристалла можно пренебречь [97, 98].

Следовательно, для кристаллического кремния величина относительного изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от механического напряжения для наноструктур порядка 50 нм и более изменяется по тем же законам, что и для объемных кристаллов. Отклонение от нелинейности закона Гука упругих деформаций и эффекта пьезосопротивления не превышает 5% при относительных деформациях не более 2% и, обычно, лежит в пределах погрешности измерений. Одной из основных задач здесь является четкое определение деформаций и напряжений в используемом кристалле.

В настоящий момент наиболее распространен метод получения напряженного (растянутого) кремния на подложке кристалла Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> [39, 121]. В кремнии возникают деформации в плоскости, параллельной поверхности подложки, величина которых будет варьироваться в пределах 0÷5% в зависимости от соотношения компонентов сплава Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> [17].

При малых деформациях (для  $n - Si \in 2$ ) тензор напряжений определяется выражением [17]:

$$P_{ij} = c_{ijnk} \varepsilon_{nk}, \qquad (2.3.5)$$

где  $c_{ijnk}$  и  $\varepsilon_{ij}$  – компоненты тензора жесткости и деформации соответственно, а относительное изменение электропроводности выражается через коэффициенты эластосопротивления (пьезосопротивления)  $\pi_{iink}$  [121]:

$$\Delta \sigma_{ij} / \sigma_0 = -\pi_{ijnk} P_{nk}. \tag{2.3.6}$$

В случае если кремний растянут только в направлениях [100], [010], а кристаллические плоскости подложки и кристалла совпадают, тензор деформаций имеет вид:
$$\widehat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (2.3.7)

В общем случае ориентации подложки и растянутого кристалла кремния методика вычисления тензора деформаций  $\hat{\varepsilon}$  описана в работе [113].

С учетом симметрии кубических кристаллов, для *n*-Si зависимость механического напряжения и относительного изменения электропроводности вдоль плоскости подложки от величины деформации можно представить в виде:



$$P_{11} = P_{22} = c_{11}\varepsilon, \ \Delta\sigma_{11}/\sigma_0 = \Delta\sigma_{22}/\sigma_0 = -\pi_{11}c_{11}\varepsilon.$$
(2.3.8)

Рис. 2.15. Связь электропроводности кристаллического n-Si с относительным удлинением.

На рис. 2.15 представлена рассчитанная нами зависимость электропроводности кристаллического *n*-Si от относительного удлинения (данные для  $c_{11}$ ,  $\pi_{11}$ взяты из работ [17, 46]).

Изменение электропроводности кристалла вдоль какого-либо из направлений не может не сказаться на распределении электрического поля в приборах, в которых применяется данный полупроводник.

Рассмотрим задачу нахождения в анизотропном полупроводниковом кристалле (рис. 2.16) распределения потенциала электрического поля, которое появляется за счет наличия двух токовых электродов на противоположных гранях. В анализируемом случае полупроводниковый образец деформирован в плоско-

сти *ху*. На рис. 2.16 указано пространственное расположение токового канала напряженного кремния и расположение контактов на его поверхности. Решетка растянута в направлениях [100] и [010].



Рис. 2.16. Размещение контактов на искусственно анизотропном канале.

В установившемся режиме электрического тока плотность тока  $\vec{j}$ , напряженность электрического поля  $\vec{E}$  и потенциал  $\phi$  имеют определенные связи, которые выражаются в виде формул [53]:

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \cdot \vec{E}, \ \vec{E} = \operatorname{grad} \phi, \ \operatorname{div} \ \vec{j} = 0,$$
 (2.3.9)

где  $\hat{\sigma}$  – симметричный тензор электропроводимости кристалла. Тензор  $\hat{\sigma}$  имеет диагональный вид, поскольку так выбрана система координат:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_0 + \Delta \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 + \Delta \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix}.$$
 (2.3.10)

В результате получаем дифференциальное уравнение для потенциала:

$$\sigma_x \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0.$$
 (2.3.11)

Известно, что равенство нулю нормальной составляющей плотности тока на рассматриваемой поверхности образца, за исключением точек под токовым электродом, где плотность тока постоянна, являются граничными условиями для потенциала [53]

$$-\sigma_{y}\frac{\partial\phi}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = -\sigma_{z}\frac{\partial\phi}{\partial z}\Big|_{z=0,d} = 0, \qquad (2.3.12)$$

$$-\sigma_{x} \frac{\partial \phi}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \begin{cases} \frac{I}{s^{2}}, \ y \in [b/2 - s/2; \ b/2 + s/2], \ z \in [d/2 - s/2; \ d/2 + s/2], \\ 0, \ e \ ocmaльной \ oбласти. \end{cases}$$
(2.3.13)

где *a*,*b*,*d*,*s* – геометрические параметры растянутого полупроводникового канала и токовых электродов (рис. 2.16).

При решении задач (2.3.11) – (2.3.13) используется метод Фурье разделения переменных. В итоге получаем значение потенциала  $\phi(x, y, z)$ , которое можно представить в виде двойного ряда Фурье по косинусам:

$$\phi(x, y, z) = \sum_{n,k=0}^{\infty} X_{nk}(x) \cos(\alpha_n y) \cdot \cos(\beta_k z), \ \alpha_n = \frac{\pi \cdot n}{b}, \ \beta_k = \frac{\pi \cdot k}{d}. \ (2.3.14)$$

Подставляя ряд в уравнение (2.3.14) и учитывая граничные условия (2.3.12), (2.3.13) получаем выражение для  $X_{nk}(x)$ .

Не рассматривая громоздкие математические выкладки, запишем итоговое выражение для распределения потенциала в объеме анизотропного полупроводникового канала в окончательном виде:

$$\phi(x, y, z) = -\frac{I}{\sigma_x bd} \left( x - \frac{a}{2} \right) - \frac{16 \cdot I}{\sigma_x bd} \cdot \sum_{n,k=0,2,4...}^{\infty} \left\{ \Theta_{n,k} \frac{(-1)^{(n+k)/2}}{\eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk}a)} \times \right.$$

$$\times \frac{\sin(\alpha_n s/2)}{\alpha_n s} \cdot \frac{\sin(\beta_k s/2)}{\beta_k s} \cdot \left[ \operatorname{ch}(\eta_{nk}x) - \operatorname{ch}(\eta_{nk}(a-x)) \right] \cdot \cos(\alpha_n y) \cdot \cos(\beta_k z) \right\},$$

$$\alpha_n = \frac{\pi \cdot n}{b}, \quad \beta_k = \frac{\pi \cdot k}{d}, \quad \eta_{nk} = \sqrt{g_1 \alpha_n^2 + g_2 \beta_k^2}, \quad (2.3.16)$$

$$g_{1} = \frac{\sigma_{y}}{\sigma_{x}}, \ g_{2} = \frac{\sigma_{z}}{\sigma_{x}}, \ \Theta_{n,k} = \begin{cases} 1, n, k \neq 0; \\ 1/2, n, k = 0, n \neq k; \\ 0, n = k = 0. \end{cases}$$
(2.3.17)

Согласно полученному распределению потенциала определено сопротивление анизотропного кристалла:

$$R = \frac{a}{\sigma_x bd} + \frac{128}{\sigma_x bd} \cdot \sum_{n,k=0,2,4\dots}^{\infty} \left\{ \Theta_{n,k} \frac{\operatorname{cth}(\eta_{nk}a)}{\eta_{nk}} \left( \frac{\sin(\beta_k s/2)}{\beta_k s} \right)^2 \left( \frac{\sin(\alpha_n s/2)}{\alpha_n s} \right)^2 \right\}.$$
 (2.3.18)

Приведенное выражение вида (2.3.15) дает возможность изучить распределение потенциала электрического поля в анизотропных полупроводниковых пленках, а также моделировать его с помощью ПК. Построим распределение эквипотенциалей и линий тока в двух плоскостях z = d/2 и y = b/2 (в среднем сечении канала).



Рис. 2.17. Изображение моделируемых эквипотенциальных поверхностей и токовых линий в анизотропном полупроводниковом канале в двух взаимно перпендикулярных сечениях.

На рис. 2.17 представлены распределения электрического потенциала (пунктир) и электрического тока (сплошные линии) в анизотропном полупроводниковом кристалле (a/b=1.5, d/b=1, s/b=0.1,  $\sigma_x = \sigma_y = 4\sigma_z$ ). В данной модели между двумя токовыми линиями протекает равный ток – I/12, шаг построения эквипотенциалей –  $\Delta \phi_k/20$ , где – I общий ток через полупроводник,  $\Delta \phi_k$  – разность потенциалов на токовых контактах. Выбор параметра анизотропии  $\sigma_x/\sigma_z = \sigma_y/\sigma_z = 4$  вполне оправдан и соответствует известным литературным данным [100, 113].

Проведенное моделирование показывает, что электрический ток в растянутом *n* - Si протекает по более узкому каналу, чем в недеформированном состоянии. Данное распределение тока вдоль узких каналов в растянутых кремниевых каналах полупроводниковых структур приводит к следующим физическим эффектам:

1) концентрация носителей заряда становится неравномерной по объему кристалла – она максимальна вдоль токовых каналов небольшой ширины;

2) неравномерный разогрев по объему полупроводника;

3) уменьшение тока утечки через границы полупроводник-диэлектрик в МДП структурах (т.к. плотность тока на границе растянутого *n*-Si меньше чем для недеформированного полупроводника).

Подробное рассмотрение влияния анизотропии кристаллов на распределение электрического поля выполнено в работах [29, 122].

Выполненный анализ показывает, что использование растянутых n-Si каналов в МДП структурах не только позволяет увеличить их быстродействие, за счет миниатюризации и увеличения величины электропроводности, но и уменьшить ток утечки. Изменение сопротивления кристалла n-Si согласно выражению (2.3.18) зависит от параметров анизотропии нелинейно, следовательно, данную нелинейность необходимо учитывать и при определении изменения электропроводности в результате деформации канала. При этом, изменение величины электрического поля вблизи границ канала, а также изменение его сопротивления можно найти по представленным выражениям для потенциала и сопротивления.



Рис. 2.18. Пример расположения контактов к напряженному кремниевому каналу, штриховкой отмечены контуры токовых контактов 1 и 2.

На практике при изготовлении MOSFET структур токовые контакты могут располагаться на грани канала, примыкающей к затворному слою диэлектрика. Таким образом, определим распределение потенциала и плотности тока, а также сопротивление анизотропного полупроводникового канала в случае расположе-

ния токовых контактов на одной плоскости согласно (рис. 2.18). Тензор удельной электропроводности в анизотропных материалах в выбранной нами системе координат можно представить в виде:

$$\widehat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{\Pi} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\Pi} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix},$$
(2.3.19)

где $\sigma_{\perp}$  – усредненное значение удельной электропроводности вдоль оси *z*;  $\sigma_{II}$  – удельная проводимость по осям *x* и *y*.

Деформирующая подложка, как правило, является высокоомной по отношению к растянутой пленке, значит, распределение потенциала будем искать только в области канала транзистора. Согласно [49, 53], уравнение для потенциала в области анизотропного материала запишется следующим образом:

$$\sigma_{\rm II} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_{\rm II} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_{\perp} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \qquad (2.3.20)$$

Соответственно указанному на рис. 2.18 положению токовых контактов электрическое поле не зависит от координаты у, таким образом, получаем двумерную задачу для потенциала. Известно, что равенство нулю нормальной составляющей плотности тока на рассматриваемой поверхности образца, за исключением точек под токовым электродом, где плотность тока постоянна, являются граничными условиями для потенциала [53]. При пропускании тока  $I_{12}$  через контакты 1, 2 краевые условия будут выглядеть так:

$$\sigma_{\mathrm{II}} \frac{\partial \varphi}{\partial x}\Big|_{x=0,l} = 0, \quad \sigma_{\perp} \frac{\partial \varphi}{\partial z}\Big|_{z=h_{\mathrm{I}}} = 0, \quad \sigma_{\perp} \frac{\partial \varphi}{\partial z}\Big|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_{12}}{c \cdot s}, x \in [0;c];\\ \frac{I_{12}}{c \cdot s}, x \in [l-c;l];\\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases}$$
(2.3.21)

Опустив сложные расчеты для краевой задачи (2.3.20), (2.3.21) методом Фурье [123] можно определить распределение потенциала и плотности тока в анизотропном канале в виде рядов аналитических функций:

$$\phi(x,z) = \frac{4I_{12}}{\sqrt{\sigma_{\perp}\sigma_{\Pi}}ls} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n c/2)}{\beta_n c} \cdot \frac{\operatorname{ch}(\delta_n(h-z))}{\beta_n \operatorname{sh}(\delta_n h)} \cdot \cos(\beta_n x) \cdot \sin\left(\beta_n \frac{l-c}{2}\right) \cdot \sin\left(\beta_n \frac{l}{2}\right), (2.3.21)$$

$$j_x(x,z) = \frac{4I_{12}}{ls} \sqrt{\frac{\sigma_{\Pi}}{\sigma_{\perp}}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n c/2)}{\beta_n c} \cdot \frac{\operatorname{ch}(\delta_n(h-z))}{\operatorname{sh}(\delta_n h)} \cdot \sin(\beta_n x) \cdot \sin\left(\beta_n \frac{l-c}{2}\right) \cdot \sin\left(\beta_n \frac{l}{2}\right), (2.3.22)$$

$$j_z(x,z) = \frac{4I_{12}}{ls} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n c/2)}{\beta_n c} \cdot \frac{\operatorname{sh}(\delta_n(h-z))}{\operatorname{sh}(\delta_n h)} \cos(\beta_n x) \cdot \sin\left(\beta_n \frac{l-c}{2}\right) \cdot \sin\left(\beta_n \frac{l}{2}\right), (2.3.23)$$

где введены обозначения:

$$\beta_n = \pi n/l, \ \delta_n = \beta_n \sqrt{\sigma_{\rm II}/\sigma_{\perp}}.$$
 (2.3.24)

Таким образом, выражение для сопротивления принимает вид:

$$R = \frac{\langle \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 \rangle}{I_{12}} = \frac{4}{l \cdot s \sqrt{\sigma_{\perp} \sigma_{\Pi}}} \sum_{n=1,3,5\dots} \frac{1 - \cos(\beta_n (l-c))}{\beta_n \operatorname{th}(\delta_n h_1)} \left(\frac{\sin(\beta_n c/2)}{\beta_n c/2}\right)^2, \quad (2.3.25)$$

где <  $\phi_1$  > и <  $\phi_2$  > - средние потенциалы контактов 1 и 2 соответственно.

Выражения, полученные для распределения электрического поля и сопротивления анизотропного канала, могут быть использованы не только для кремний-германиевых структур, но и для напряженных каналов на основе какихлибо других материалов, так как данные формулы получены исходя из общих представлений электродинамики.

Примеры распределения потенциала (пунктир) и линий тока (сплошные линии) в анизотропном канале в плоскости XZ при различных параметрах анизотропии представлены на рис. 2.19 (l = s = 5c = 5h). На рисунке приведены распределения в части образца от токового контакта до его середины, т.к. картина электрического поля в полупроводнике при заданном положении токовых контактов симметрична относительно линии x = l/2. Случай на рис. 2.19,*b* соответствует распределению поля в деформированном канале *n*-кремния на высокоомной подложке германия при  $\sigma_{II}/\sigma_{\perp} = 8$ , т.к. из графика на рис. 2.13 видно, что  $\mu_{[100]} = \mu_{[010]} \approx 8\mu_{[001]}$ . На рис. 2.19,*c* представлено распределение величины плотности тока в среднем сечении полупроводника  $j_x(l/2, z)$ , отнесенной к среднему значению  $I_{12}/(ls)$ . Проведенное моделирование показывает, что электрический ток в растянутом *n* - Si протекает по более узкому каналу, чем в недеформированном состоянии. Концентрация носителей заряда становится неравномерной по объему кристалла – она максимальна вдоль токовых каналов небольшой ширины, это приводит к уменьшению растекания тока в области канала транзистора.



Рис. 2.19

(a) - изображение моделируемых эквипотенциалей и линий тока в изотропном канале транзистора;

(b) – изображение моделируемых эквипотенциалей и линий тока в анизотропном канале n - Si на высокоомной подложке Ge;

(c) – изображение моделируемой плотности тока в среднем сечении канала транзистора при различных параметрах анизотропии.

Следовательно, построена теоретическая модель, позволяющая определять изменение сопротивления анизотропного напряженного кремниевого канала транзистора в зависимости от соотношения толщин пленки *n*-Si и подложки Ge. Вычислены величины деформаций и механических напряжений в пленках на деформирующей подложке. Полученные зависимости для подвижности электронов могут быть использованы для определения изменения быстродей-

ствия приборов на основе напряженного кремния. Результаты представленной работы позволяют количественно оценить концентрацию электрического тока и изменение сопротивления кремниевого канала электронного типа в результате его деформации.

# § 2.4. Моделирование распределения электрического поля в слоистых анизотропных и изотропных полупроводниках

Использован метод представления стационарного электрического поля в определенной области, имеющей форму прямоугольника, состоящей из двух структурных элементов с различными электропроводностями  $\hat{\sigma}^{(1)}$  и  $\hat{\sigma}^{(2)}$ . Представлена методика определения удельных электропроводностей тонких полупроводниковых изотропных пластин на основе известного четырехзондового метода. Предложенный метод имеет научное обоснование, осуществленное при решении основных важных задач электродинамики, сопровождается не сложными вычислениями и измерениями, при этом используются простые приборы, кроме того, выполнен учет граничных условий.

#### 2.4.1. Двухслойная анизотропно-неоднородная структура

В настоящее время в полупроводниковой электронике широкое применение получили многослойные структуры, то есть такие типы устройств, в которых электропроводимость в разных его частях не одинакова [38, 39]. При создании электронных устройств на базе полупроводниковых материалов необходимо рассматривать возможные варианты распределения плотности тока и электрического потенциала в определенных ограниченных полупроводниковых областях при соответствующих краевых условиях.

Ниже рассмотрен метод создания модели стационарного электрического поля в определенной области прямоугольной формы, располагающей двумя структурными элементами, имеющими различные электропроводности  $\hat{\sigma}^{(1)}$  и

 $\hat{\sigma}^{(2)}$  (рис. 2.20) (в пренебрежении контактной разностью потенциалов).

Известно, что значение потенциала *ф* в области анизотропного образца находится из уравнения [53]:



Рис. 2.20. Размещение токовых контактов на двухслойной структуре:
а) токовые контакты находятся на противоположных гранях;
b) токовые контакты находятся на одной грани;
с) токовый электрод на верхней грани, нижняя грань заземлена.

Рассмотрим поле малых токовых квадратных контактов сторонами  $2c_1$  и  $2c_2$  для верхней и нижней граней соответственно (рис. 2.20*a*), центры токовых контактов имеют координаты  $(x_1, y_1, z_1)$ ,  $(x_2, y_2, z_2)$ . Граничные условия для потенциалов  $\phi^{(1)}(x, y, z)$  в верхней области и  $\phi^{(2)}(x, y, z)$  в нижней области вытекают из условия, что нормальная составляющая плотности тока обращается в ноль на всей поверхности образца, кроме тех точек, что расположены под рассматрива-емыми токовыми электродами [53]:

$$\frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial x}\bigg|_{x=0,a} = \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial x}\bigg|_{x=0,a} = 0, \qquad (2.4.2)$$

$$\frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = 0, \qquad (2.4.3)$$

$$\sigma_{z}^{(1)} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial z} \bigg|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I}{4c_{1}^{2}}, x \in [x_{1}-c_{1};x_{1}+c_{1}] \cap y \in [y_{1}-c_{1};y_{1}+c_{1}];\\ 0, \text{ в остальной области}; \end{cases}$$
(2.4.4)

$$\sigma_{z}^{(2)} \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial z} \bigg|_{z=d} = \begin{cases} -\frac{I}{4c_{2}^{2}}, x \in [x_{2}-c_{2}; x_{2}+c_{2}] \cap y \in [y_{2}-c_{2}; y_{2}+c_{2}];\\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases}$$
(2.4.5)

Помимо того, в дальнейшем будем учитывать, что потенциал и нормальная составляющая плотности тока на границе раздела двух анизотропных полупроводников равны:

$$\left(\phi^{(1)} = \phi^{(2)}, \sigma_z^{(1)} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial z} = \sigma_z^{(2)} \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial z}\right)\Big|_{z=d_1}.$$
 (2.4.6)

Уравнение (2.4.1) с граничными условиями (2.4.2) – (2.4.6) решается с помощью метода Фурье, согласно методике, описанной в главе 1 [123]. Итоговое выражение для распределения потенциала удобно представить в виде:

$$\phi^{(1)}(x, y, z) = -\frac{I}{ab\sigma_{z}^{(1)}}z + \frac{I}{ab}\sum_{n,k=0,1,2...}^{\Theta} \Theta_{nk}\cos(\alpha_{n}x)\cos(\beta_{k}y) \cdot [A_{nk}\operatorname{ch}(\eta_{nk}z) + B_{nk}\operatorname{sh}(\eta_{nk}z)], (2.4.7)$$
  
$$\phi^{(2)}(x, y, z) = -\frac{I}{ab}\left(\frac{z-d_{1}}{\sigma_{z}^{(2)}} + \frac{d_{1}}{\sigma_{z}^{(1)}}\right) + \frac{I}{ab}\sum_{n,k=0,1,2...}^{\infty} \Theta_{nk}\cos(\alpha_{n}x)\cos(\beta_{k}y) \cdot [C_{nk}\operatorname{ch}(\xi_{nk}z) + D_{nk}\operatorname{sh}(\xi_{nk}z)] \cdot (2.4.8)$$

В данных выражениях введены обозначения:

$$A_{nk} = \frac{\cos(\alpha_{n}x_{1})\cos(\beta_{k}y_{1})}{\sigma_{z}^{(1)}\eta_{nk}} \frac{\sin(\alpha_{n}c_{1})\sin(\beta_{k}c_{1})}{\alpha_{n}\beta_{k}c_{1}^{2}} \times \frac{\sigma_{z}^{(2)}\xi_{nk}\sin(\eta_{nk}d_{1})\sin(\xi_{nk}d_{2}) + \sigma_{z}^{(1)}\eta_{nk}\cosh(\eta_{nk}d_{1})\cosh(\xi_{nk}d_{2})}{\sigma_{z}^{(2)}\xi_{nk}\cosh(\eta_{nk}d_{1})\sin(\xi_{nk}d_{2}) + \sigma_{z}^{(1)}\eta_{nk}\sin(\eta_{nk}d_{1})\cosh(\xi_{nk}d_{2})} - \frac{1}{\alpha_{n}\beta_{k}c_{2}^{2}}\frac{\cos(\alpha_{n}x_{2})\cos(\beta_{k}y_{2})\sin(\alpha_{n}c_{2})\sin(\beta_{k}c_{2})}{\sigma_{z}^{(2)}\xi_{nk}\cosh(\eta_{nk}d_{1})\sin(\xi_{nk}d_{2}) + \sigma_{z}^{(1)}\eta_{nk}\sin(\eta_{nk}d_{1})\cosh(\xi_{nk}d_{2})}, \quad (2.4.9)$$

$$B_{nk} = -\frac{\cos(\alpha_n x_1)\cos(\beta_k y_1)}{\sigma_z^{(1)}\eta_{nk}} \frac{\sin(\alpha_n c_1)\sin(\beta_k c_1)}{\alpha_n \beta_k c_1^2},$$
(2.4.10)

$$C_{nk} = \frac{1}{\alpha_n \beta_k c_1^2} \frac{\cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1) \sin(\alpha_n c_1) \sin(\beta_k c_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d)}{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2)} - \frac{\cos(\alpha_n x_2) \cos(\beta_k y_2)}{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk}} \frac{\sin(\alpha_n c_2) \sin(\beta_k c_2)}{\alpha_n \beta_k c_2^2} \times \frac{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_1) - \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_1)}{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2)},$$
(2.4.11)

$$D_{nk} = -\frac{1}{\alpha_n \beta_k c_1^2} \frac{\cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1) \sin(\alpha_n c_1) \sin(\beta_k c_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d)}{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2)} + \frac{\cos(\alpha_n x_2) \cos(\beta_k y_2)}{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk}} \frac{\sin(\alpha_n c_2) \sin(\beta_k c_2)}{\alpha_n \beta_k c_2^2} \times \frac{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_1) - \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_1)}{\sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2)}, \qquad (2.4.12)$$

$$\alpha_n = \frac{\pi n}{2}, \quad \beta_k = \frac{\pi k}{2}, \quad \Theta_{nk} = \begin{cases} 0, n = k = 0; \\ 2, n = 0 \text{ или } k = 0; \end{cases}$$

$$\alpha_{n} = \frac{\pi a}{a}, \quad \beta_{k} = \frac{\pi k}{b}, \quad \Theta_{nk} = \begin{cases} 2, n = 0 \text{ или } k = 0; \\ 4, n \neq 0, k \neq 0; \end{cases}$$
(2.4.13)

$$\eta_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_x^{(1)}}{\sigma_z^{(1)}}} \alpha_n^2 + \frac{\sigma_y^{(1)}}{\sigma_z^{(1)}} \beta_k^2, \quad \xi_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_x^{(2)}}{\sigma_z^{(2)}}} \alpha_n^2 + \frac{\sigma_y^{(2)}}{\sigma_z^{(2)}} \beta_k^2. \quad (2.4.14)$$

Полученные выражения для распределения потенциала позволяют определить сопротивление двухслойной структуры, учитывающее различные характеристики соприкасающихся материалов, их параметры и местоположение токовых электродов:

$$R = \left( \langle \phi_K^{(2)} \rangle - \langle \phi_K^{(1)} \rangle \right) / I, \qquad (2.4.15)$$

при этом  $\langle \phi_K^{(1)} \rangle$  и  $\langle \phi_K^{(2)} \rangle$  принимаются как средние значения потенциалов, относящиеся к первому и второму токовому контакту соответственно.

Проанализируем распределение потенциала в двуслойных анизотропных структурах при расположении двух токовых зондов на поверхности одной из контактирующих пленок (рис. 2.20*b*). Для получения аналитического решения будем считать контакты малых размеров, имеющие квадратную форму со стороной 2*c*, стороны которых расположены параллельно соответственно определенным граням образца.

В таком случае выражение для нахождения потенциала описывается равенством (2.4.1), а граничные условия принимают вид:

$$\frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial x}\bigg|_{x=0,a} = \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial x}\bigg|_{x=0,a} = 0, \qquad (2.4.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial y} \Big|_{y=0,b} &= \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial y} \Big|_{y=0,b} = 0, \end{aligned}$$
(2.4.17)  
$$\sigma_{z}^{(1)} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \begin{cases} -\frac{I}{4c^{2}}, x \in [x_{1}-c \ ;x_{1}+c \ ] \cap y \in [y_{1}-c \ ;y_{1}+c \ ]; \\ \frac{I}{4c^{2}}, x \in [x_{2}-c \ ;x_{2}+c] \cap y \in [y_{2}-c \ ;y_{2}+c]; \\ \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial z} \Big|_{z=d} &= 0, (2.4.18) \\ 0, \text{ в остальной области}; \end{cases}$$

$$\left(\phi^{(1)} = \phi^{(2)}, \sigma_z^{(1)} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial z} = \sigma_z^{(2)} \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial z}\right)\Big|_{z=d_1}.$$
 (2.4.19)

Уравнение (2.4.1), имеющее краевые условия (2.4.16) – (2.4.19) может быть решено с помощью метода Фурье. Тогда заключительная запись формулы для распределения потенциала будет выглядеть следующим образом:

$$\phi^{(1)}(x, y, z) = \frac{I}{ab} \sum_{n,k=0,1,2...} \Theta_{nk} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cdot \left[ A_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} z) + B_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} z) \right], \quad (2.4.20)$$

$$\phi^{(2)}(x, y, z) = \frac{I}{ab} \sum_{n,k=0,1,2...}^{\infty} \Theta_{nk} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cdot \left[ C_{nk} \operatorname{ch}(\xi_{nk} z) + D_{nk} \operatorname{sh}(\xi_{nk} z) \right].$$
(2.4.21)

В данных выражениях введены обозначения:

$$A_{nk} = f_{nk} \Big( \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) \Big), \quad (2.4.22)$$
$$B_{nk} = -f_{nk} \Big( \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) \Big), \quad (2.4.23)$$

$$C_{nk} = f_{nk} \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{ch}(\xi_{nk} d), \qquad (2.4.24)$$

$$D_{nk} = -f_{nk}\sigma_z^{(1)}\eta_{nk}\operatorname{sh}(\xi_{nk}d), \qquad (2.4.25)$$

$$f_{nk} = \frac{1}{\sigma_z^{(1)} \eta_{nk}} \cdot \frac{\cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1) - \cos(\alpha_n x_2) \cos(\beta_k y_2)}{\sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \sin(\eta_{nk} d_1) \cot(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \cot(\eta_{nk} d_1) \sin(\xi_{nk} d_2)} \cdot \frac{\sin(\alpha_n c)}{\alpha_n c} \cdot \frac{\sin(\beta_k c)}{\beta_k c}, (2.4.26)$$

$$\alpha_n = \frac{\pi n}{a}, \quad \beta_k = \frac{\pi k}{b}, \quad \Theta_{nk} = \begin{cases} 0, \ n = k = 0; \\ 2, \ n = 0 \text{ или } k = 0; \\ 4, n \neq 0, \ k \neq 0; \end{cases}$$
(2.4.27)

$$\eta_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_x^{(1)}}{\sigma_z^{(1)}} \alpha_n^2 + \frac{\sigma_y^{(1)}}{\sigma_z^{(1)}} \beta_k^2}, \quad \xi_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_x^{(2)}}{\sigma_z^{(2)}} \alpha_n^2 + \frac{\sigma_y^{(2)}}{\sigma_z^{(2)}} \beta_k^2}.$$
 (2.4.28)

Определим теперь распределение потенциала токового зонда при заземлении противоположной грани (рис. 2.20*c*). Полученное для данного случая распределение потенциала будет весьма полезно для анализа данных зондовой микроскопии при сканировании слоистых n+/n или p+/p. Будем считать, что токовый контакт малых размеров имеет квадратную форму со стороной 2*c* и стороны параллельны граням образца.

В этом случае уравнение для потенциала описывается выражением (2.4.1), а граничные условия принимают вид:

$$\frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = 0, \qquad (2.4.29)$$

$$\frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = 0, \qquad (2.4.30)$$

 $\sigma_{z}^{(1)} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial z}\Big|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I}{4c^{2}}, x \in [x_{1}-c \ ;x_{1}+c \ ] \cap y \in [y_{1}-c \ ;y_{1}+c \ ]; \\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases} \phi^{(2)}\Big|_{z=d} = 0, \quad (2.4.31)$ 

$$\left(\phi^{(1)} = \phi^{(2)}, \sigma_{z}^{(1)} \frac{\partial \phi^{(1)}}{\partial z} = \sigma_{z}^{(2)} \frac{\partial \phi^{(2)}}{\partial z}\right)_{z=d_{1}}.$$
(2.4.32)

Уравнение (2.4.1) с граничными условиями (2.4.29) – (2.4.32) решается с помощью метода Фурье. Окончательное выражение для распределения потенциала удобно представить в виде:

$$\phi^{(1)}(x, y, z) = \frac{I}{ab} \left( \frac{d_1 - z}{\sigma_z^{(1)}} + \frac{d_2}{\sigma_z^{(2)}} \right) + \frac{I}{ab} \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cdot \left[ A_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} z) + B_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} z) \right], (2.4.33)$$

$$\phi^{(2)}(x,y,z) = \frac{I}{ab} \left( \frac{d-z}{\sigma_z^{(2)}} \right) + \frac{I}{ab} \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y) \cdot \left[ C_{nk} \operatorname{ch}(\xi_{nk} z) + D_{nk} \operatorname{sh}(\xi_{nk} z) \right]. \quad (2.4.34)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A_{nk} = f_{nk} \left( \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2) \right)$$
(2.4.35)

$$B_{nk} = -f_{nk} \Big( \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{sh}(\xi_{nk} d_2) + \sigma_z^{(2)} \xi_{nk} \operatorname{ch}(\eta_{nk} d_1) \operatorname{ch}(\xi_{nk} d_2) \Big), (2.4.36)$$

$$C_{nk} = f_{nk} \sigma_z^{(1)} \eta_{nk} \operatorname{sh}(\xi_{nk} d), \qquad (2.4.37)$$

$$D_{nk} = -f_{nk}\sigma_z^{(1)}\eta_{nk} \operatorname{ch}(\xi_{nk}d), \qquad (2.4.38)$$

$$f_{nk} = \frac{1}{\sigma_{z}^{(1)} \eta_{nk}} \frac{\cos(\alpha_{n}x_{1})\cos(\beta_{k}y_{1})}{\sigma_{z}^{(1)} \eta_{nk}\sin(\eta_{nk}d_{1})\sin(\xi_{nk}d_{2}) + \sigma_{z}^{(2)}\xi_{nk}}ch(\eta_{nk}d_{1})ch(\xi_{nk}d_{2})} \frac{\sin(\alpha_{n}c)}{\alpha_{n}c} \frac{\sin(\beta_{k}c)}{\beta_{k}c}, (2.4.39)}{\beta_{k}c}, (2.4.39)$$

$$\alpha_{n} = \frac{\pi n}{a}, \quad \beta_{k} = \frac{\pi k}{b}, \quad \Theta_{nk} = \begin{cases} 0, n = k = 0; \\ 2, n = 0 \text{ WIM } k = 0; \\ 2, n = 0 \text{ WIM } k = 0; \\ 3, n \neq 0, k \neq 0; \end{cases}$$

$$\eta_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_{x}^{(1)}}{\sigma_{z}^{(1)}}\alpha_{n}^{2} + \frac{\sigma_{y}^{(1)}}{\sigma_{z}^{(1)}}\beta_{k}^{2}}, \quad \xi_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_{x}^{(2)}}{\sigma_{z}^{(2)}}\alpha_{n}^{2} + \frac{\sigma_{y}^{(2)}}{\sigma_{z}^{(2)}}\beta_{k}^{2}}. \quad (2.4.41)$$

Рис. 2.21. Примеры распределения эквипотенциалей на верхней грани двухслойной анизотропной структуры (в плоскости z = 0) с заземленной нижней гранью ( $\phi(z = d) = 0$ ). Количество эквипотенциалей в каждом из случаев равно 21. Параметры структуры: a = b = 10d,  $d_1 = d_2$ , 2c = a/10,  $x_1 = a/2$ ,  $y_1 = b/2$ .

Представленные выше математические выкладки для распределения потенциала дают возможность провести компьютерное моделирование для конкретного распределения эквипотенциалей и линий тока в двухслойных полупроводниках. Такое моделирование поможет лучше изучить характер электрического поля в рассматриваемых неоднородных полупроводниках.

Несколько примеров моделирования потенциала электрического поля согласно полученным выражениям (2.4.33)-(2.4.41) представлены на рис. 2.21. Выполненные расчеты указывают на то, что параметры анизотропии слоев оказывают существенное значение на распределение потенциала при зондовых методах исследования слоистых анизотропных структур.

### 2.4.2. Методика измерения удельных электропроводностей двуслойных изотропных полупроводниковых пластин и пленок

Обширное применение в современной полупроводниковой электронике получили слоистые структуры [38, 39, 124]. Слоистые полупроводники могут быть использованы для создания лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем. Использование этих материалов в электронике требует разработки простых и надежных методов исследования их физических свойств. Таким образом, разработка методов исследования характеристик изотропных полупроводников становится все более актуальной.

В данном пункте работы предложена методика измерений удельных электропроводностей  $\sigma_1$ и  $\sigma_2$  двуслойных n+/n и p+/p полупроводниковых структур (в пренебрежении переходной разности потенциалов между слоями) четырехзондовым методом с линейным расположением зондов, проведена оценка применимости данного метода и погрешности измерений.

Первоначально определим теоретическое распределение потенциала при зондовых измерениях на постоянном токе. В установившемся режиме при отсутствии источников и стоков зарядов векторы плотности тока  $\vec{j}$ , напряженности  $\vec{E}$  и потенциал поля  $\phi$  связаны соотношениями [53]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad \vec{E} = -\text{grad } \varphi, \text{ div } \vec{j} = 0.$$
 (2.4.42)

Отсюда получаем дифференциальное уравнение второго порядка относи-

тельно потенциала:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \qquad (2.4.43)$$

Чтобы сформулировать граничные условия учтем, что нормальная составляющая плотности тока на поверхности образца во всех точках равна нулю кроме точек под токовыми электродами [53]. Тогда при расположении зондов согласно рис. 2.22,*а* граничные условия принимают вид:

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = \frac{\partial \phi_2}{\partial x}\Big|_{x=0,a} = 0, \quad \frac{\partial \phi_1}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = \frac{\partial \phi_2}{\partial y}\Big|_{y=0,b} = 0, \quad \frac{\partial \phi_2}{\partial z}\Big|_{z=d} = 0, \quad (2.4.44)$$
$$\frac{\partial \phi_1}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{I_{14}}{\sigma_1} [\delta(x-x_1)\delta(y-y_1) - \delta(x-x_4)\delta(y-y_4)], \quad (2.4.45)$$

где  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака, которая применяется при использовании токовых зондов, имеющих небольшую площадь входных сечений;  $\phi_1$  и  $\phi_2$  - функции распределения потенциала в областях с электропроводностями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  соответственно;  $(x_1, y_1)$ ,  $(x_4, y_4)$  – координаты токовых зондов. В нашем случае эквидистантного зондового пробника(рис.2.22a:  $x_1 = a/2 - 3s/2, x_4 = a/2 + 3s/2, y_1 = y_4 = b/2$ )



Рис. 2.22. Модели размещения зондов на прямоугольном образце

К тому же, в дальнейших расчетах требуется применить условие «сшивания» для потенциала и нормальной составляющей плотности тока на границе раздела полупроводников:

$$\left(\phi_1 = \phi_2, \ \sigma_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial z} = \sigma_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial z}\right)\Big|_{z=d_1}.$$
(2.4.46)

При нахождении решения задачи (2.4.43) – (2.4.46) используется метод разделения переменных. В результате окончательное значение потенциала  $\phi$  на поверхности образца можно записать в виде двойного ряда Фурье

$$\phi_{1}(x, y) = \frac{I_{14}}{\sigma_{1}ab} \times \sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[ \Theta_{k} \left( (-1)^{\frac{n+k-1}{2}} \right) \frac{1}{\eta_{nk}} \frac{2\sin\left(\frac{\alpha_{n}3s}{2}\right) \left( ch(\eta_{nk}d_{1})ch(\eta_{nk}d_{2}) + \frac{\sigma_{2}}{\sigma_{1}}sh(\eta_{nk}d_{1})sh(\eta_{nk}d_{2}) \right)}{sh(\eta_{nk}d_{1})ch(\eta_{nk}d_{2}) + \frac{\sigma_{2}}{\sigma_{1}}ch(\eta_{nk}d_{1})sh(\eta_{nk}d_{2})} \cos(\alpha_{n}x)\cos(\beta_{k}y) \right],$$
(2.4.47)

где

$$\alpha_n = \frac{\pi n}{a}, \ \beta_k = \frac{\pi k}{b}, \ \eta_{nk} = \sqrt{\alpha_n^2 + \beta_k^2}, \ \Theta_k = \begin{cases} 2, \ k = 0; \\ 4, \ k \neq 0. \end{cases}$$
(2.4.48)

Используя выражение для распределения потенциала можно вычислить теоретическую разность потенциалов, например, между зондами 2 и 3:

$$U_{23} = \frac{I_{14}}{\sigma_1 a b} L_1, \tag{2.4.49}$$

$$L_{1} = \sum_{\substack{k=0,2,4..\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[ \Theta_{k} \frac{1}{\eta_{nk}} \cdot \frac{4\sin\left(\frac{\alpha_{n}3s}{2}\right)\sin\left(\frac{\alpha_{n}s}{2}\right) \cdot \left(ch(\eta_{nk}d_{1})ch(\eta_{nk}d_{2}) + gsh(\eta_{nk}d_{1})sh(\eta_{nk}d_{2})\right)}{sh(\eta_{nk}d_{1})ch(\eta_{nk}d_{2}) + gch(\eta_{nk}d_{1})sh(\eta_{nk}d_{2})} \right], (2.4.50)$$

где

$$\alpha_{n} = \frac{\pi n}{a}, \ \beta_{k} = \frac{\pi k}{b}, \ \eta_{nk} = \sqrt{\alpha_{n}^{2} + \beta_{k}^{2}}, \ g = \frac{\sigma_{2}}{\sigma_{1}}, \ \Theta_{k} = \begin{cases} 2, \ k = 0; \\ 4, \ k \neq 0. \end{cases}$$
(2.4.51)

Для второго измерения расположим токовый зонд симметрично по центру образца, на противоположной грани вдоль прямой, параллельной оси x (рис. 2.22b:  $x_5 = a/2 - 3s/2$ ,  $x_8 = a/2 + 3s/2$ ,  $y_5 = y_8 = b/2$ ), измеряем ток  $I_{58}$  и разность потенциалов  $U_{67}$ . Аналогично получаем выражение для взаимосвязи то-ка  $I_{58}$  и напряжения  $U_{67}$ :

$$U_{67} = \frac{I_{58}}{\sigma_2 a b} L_2, \qquad (2.4.52)$$

где *L*<sub>2</sub> – соответствующий поправочный множитель для данного случая расположения зондов:

$$L_{2} = \sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[ \Theta_{k} \frac{1}{\eta_{nk}} \cdot \frac{4\sin\left(\frac{\alpha_{n}3s}{2}\right)\sin\left(\frac{\alpha_{n}s}{2}\right) \cdot \left(ch(\eta_{nk}d_{2})ch(\eta_{nk}d_{1}) + \frac{1}{g}sh(\eta_{nk}d_{2})sh(\eta_{nk}d_{1})\right)}{sh(\eta_{nk}d_{2})ch(\eta_{nk}d_{1}) + \frac{1}{g}ch(\eta_{nk}d_{2})sh(\eta_{nk}d_{1})} \right].$$
(2.4.53)

По данным измерений определяем величину безразмерного параметра *Q*:

$$Q = \frac{R_1}{R_2} = \frac{U_{23}/I_{14}}{U_{67}/I_{58}},$$
(2.4.54)

который понадобится для расчета значения *g*, необходимого для вычисления значений удельной электропроводности.

Согласно выражениям (2.4.49) и (2.4.52), «теоретическая» зависимость  $Q(\gamma)$  имеет вид:

$$Q(\gamma) = g \cdot \frac{L_1}{L_2}. \tag{2.4.55}$$

Таким образом, предлагаемая методика измерения удельной электропроводности двуслойной структуры сводится к следующему

1.При некотором значении тока  $I_{14}$  измерить напряжение $U_{23}$ , затем, используя тот же линейный зондовый пробник при значении тока  $I_{58}$ , измерить напряжение  $U_{67}$  (рис. 2.22).

2.Вычислить из эксперимента величину параметра $Q = R_1 / R_2$  согласно выражению (2.4.54).

3. По графику зависимости Q/(g) определить значение параметра  $\gamma$  путем сопоставления «теоретического» и экспериментального значений параметра Q (полученных по формулам (2.4.55) и (2.4.54) соответственно). Для некоторых значений отношений a/s, b/s нами была построена зависимость Q от параметра неоднородности g и представлена на рис. 2.23.

4. Определить значения поправочных множителей  $L_1$  и  $L_2$  по формулам (2.4.51) и (2.4.53).

5. Вычислить значения электропроводностей  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  по формулам:



Рис. 2.23. Зависимость величины Q от коэффициента неоднородности электропроводимости g при  $a = b = 20d_1 = 20d_2$  и различных s.

Предлагаемая методика определения электропроводностей подобна методике описанной в работах [59, 125, 126] для анизотропных полупроводников.

Представляет практический интерес определение величин поправочных множителей  $L_1$  и  $L_2$  для неограниченного образца ( $a/s \rightarrow \infty, b/s \rightarrow \infty$ ). В результате вычисления соответствующих пределов получено, что в случае бесконечной пластины выражения (2.4.56) представляются в виде:

$$\sigma_1 = 0.2206 \frac{I_{14}}{(d_1 + g \cdot d_2) \cdot U_{23}}, \ \sigma_2 = 0.2206 \frac{I_{58}}{(d_1 + d_2/g) \cdot U_{67}}.$$
 (2.4.57)

Для изотропных образцов ( $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma, g = 1$ ) получаем известную формулу для удельного сопротивления при измерениях с помощью линейного четырехзондового пробника [54, 127]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 4.532 \frac{U_{23}}{I_{14}} d. \qquad (2.4.58)$$

Из [54, 127] следует, что при величине отношения d/s < 0.07 образец при четырехзондовых измерениях допустимо считать тонким. В этом случае можно полагать  $ch(\eta_{nk}d) \approx 1$ ,  $sh(\eta_{nk}d) \approx \eta_{nk}d$ . В результате в приближении тонких образцов формулы (2.4.49) и (2.4.52) примут вид:

$$U_{23}^{*} = U_{67}^{*} = \frac{I_{14}}{ab(\sigma_{1}d_{1} + \sigma_{2}d_{2})} \sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[ \Theta_{k} \cdot \frac{4\sin\left(\frac{\alpha_{n}3s}{2}\right)\sin\left(\frac{\alpha_{n}s}{2}\right)\cdot\left(1 + \frac{\sigma_{2}}{\sigma_{1}}\eta_{nk}^{2}d_{1}d_{2}\right)}{\eta_{nk}^{2}} \right]. \quad (2.4.59)$$

Опустим множитель  $\left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \eta_{nk}^2 d_1 d_2\right) \approx 1$ , т.к. при малых *d* слагаемое

 $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\eta_{nk}^2 d_1 d_2 \approx 0$ , тогда окончательно имеем:

$$U_{23}^{*} = U_{67}^{*} = \frac{I_{14}}{ab(\sigma_{1}d_{1} + \sigma_{2}d_{2})} \sum_{\substack{k=0,2,4...\\n=1,3,5...}}^{\infty} \left[\Theta_{k} \cdot \frac{4\sin\left(\frac{\alpha_{n}3s}{2}\right)\sin\left(\frac{\alpha_{n}s}{2}\right)}{\eta_{nk}^{2}}\right].$$
 (2.4.60)

Найдем относительную погрешность выражения (2.4.60) по формуле (2.4.61):

$$\varepsilon(s/d) = \frac{U_{23}(s/d) - U_{23}^*(s/d)}{U_{23}(s/d)} \cdot 100\% = \frac{U_{67}(s/d) - U_{67}^*(s/d)}{U_{67}(s/d)} \cdot 100\%. \quad (2.4.61)$$

На рис. 2.24 представлена зависимость погрешности вычислений напряжения от отношения s/d при различных значениях электропроводности в слоях полупроводникового образца. На левом рисунке указана погрешность при вычислении приближенного значения напряжения  $U_{23}$ , а на правом для  $U_{67}$ . Из рисунков видно, что погрешность уменьшается с ростом отношения s/d; при увеличении электропроводности в первом слое погрешность вычисления напряжения  $U_{23}$  уменьшается, а при определении погрешности  $U_{67}$  соответственно растет. Наличие минимума на графике погрешности можно объяснить тем, что приближенное значение напряжения — это напряжение именно в этой точке, где имеется минимум погрешности. Из графика также можно сказать, что погрешность вычисления приближенного значения приближенного значения напряжения напряжения  $U_{23}$  и  $U_{67}$ 

меньше 5% при отношении 
$$\frac{s}{d} > 2$$



Рис. 2.24. Зависимость относительной погрешности вычислений напряжения от отношения s/d при различных значениях электропроводности в слоях полупроводникового образца 1) $\sigma_1 = 10\sigma_2$ ;2) $\sigma_1 = 5\sigma_2$ ;3) $\sigma_1 = \sigma_2 4$ ) $\sigma_2 = 5\sigma_1 5$ ) $\sigma_2 = 10\sigma_1$ .

При практических измерениях электропроводностей необходимо чтобы s/d < 1 поскольку в противном случае величины разности измерений напряжений на верхней и нижних гранях полупроводникового образца будут не существенны и могут лежать в пределах погрешностей измерений.

Преимущество предложенного метода заключается в том, что при его использовании можно обойтись без изготовления омических контактов к образцу, нанесение которых вызывает определённые сложности, а также зачастую приводит к невозможности дальнейшего использования полупроводниковой структуры. Погрешность предлагаемой методики в основном определяется неточностью известного четырехзондового метода [54, 127].

#### Выводы и результаты второй главы

1. Построена модель для расчёта внутренних деформаций в структуре из кристаллических слоёв кремния и германия. Показано, что увеличение отношения толщины подложки германия к толщине пленки кремния приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны в кремнии и двукратному возрастанию подвижности электронов. Выполнен расчёт энергетического спектра в гетероструктурах Si - Ge при учёте деформации.

2. Выполнен анализ распределения электрического поля в механически напряженных слоистых структурах. Показано, что расположение зон в псевдоморфных пленках германия, выращенных на подложке кремния, благоприятствует созданию двухмерного дырочного газа, и в псевдоморфных пленках кремния, выращенных на подложке германия – созданию двухмерного электронного газа.

3. Получены аналитические выражения, согласно которым возможно вычислить сопротивление двухслойной структуры, учитывая многообразие характеристик контактирующих материалов, их параметры и положения токовых электродов. Построены компьютерные модели эквипотенциалей и токовых линий для двухслойных полупроводниковых структур при различных соотношениях  $\sigma_1/\sigma_2$  и  $d_1/d_2$ .

4. Теоретически обоснована методика измерений удельных электропроводностей  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  двуслойных n + /n и p + /p полупроводниковых структур (при отсутствии p - n-перехода между слоями) четырехзондовым методом с линейным расположением зондов.

## Глава 3. Моделирование атомной и электронной структуры кремниевых кластеров

## § 3.1. Основные расчетные методы современной квантовой теории строения молекул (обзор)

Основы квантовой теории расчета кластеров и наноструктур. Основополагающие моменты теории орбиталей при изучении многоэлектронных систем были заложены Хартри, Фоком и Слэтером [128]. В данной модели 2n электронов у молекулы, имеющей замкнутые электронные оболочки, расположены по *n* орбиталям  $\psi_i$  (*i* = 1,...,*n*), поэтому рассматриваемая многоэлектронная волновая функция характеризуется следующим определителем:

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \det[(\psi_1 \alpha)(\psi_1 \beta)(\psi_2 \alpha)...].$$
(3.1.1)

Учтем, что  $\psi_i$  ортонормированны, а  $\alpha$  и  $\beta$  – спиновые функции. Данная рассматриваемая одноконфигурационная волновая функция получила название слэтеровского детерминанта. Если найти молекулярные орбитали  $\psi_i$  с минимальным значением энергии, расчитываемые как среднее значение полного гамильтониана *H*,

$$E = \left\langle \Psi \middle| H \middle| \Psi \right\rangle, \tag{3.1.2}$$

тогда энергия *E* считается окончательно определенной, а также, опираясь на вариационный принцип, она будет являться верхней границей для точной шрёдингеровской энергии из рассматриваемого общего волнового уравнения

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi. \tag{3.1.3}$$

Описанный процесс позволяет получить систему связанных дифференциальных уравнений для  $\psi_i$ , впервые предложенных Фоком. Этот метод в дальнейшем получил название приближение Хартри-Фока; первые работы по его применению к атомам были выполнены Хартри.

Большой успех был, достигнут, когда были написаны уравнения Рутана [129]. Рутан рассмотрел молекулярные орбитали, представляя их как линейные

комбинации рассматриваемой совокупности предложенных трехмерных одноэлектронных функций  $\chi_{\mu}$  ( $\mu = 1, 2, ..., N$ , где N > n). Таким образом,

$$\psi_{i} = \sum_{\mu}^{N} c_{\mu i} \chi_{\mu} \,. \tag{3.1.4}$$

В дальнейшем полная энергия (3.1.2) соотносится с коэффициентами  $c_{\mu i}$ . Тогда получаем систему алгебраических уравнений, при этом их запись осуществляется в матричном виде (здесь всюду используются вещественные функции и атомные единицы):

$$F \cdot C = S \cdot C \cdot E, \qquad (3.1.5)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{(\mu\nu|\lambda\sigma)}{2} \right], \qquad (3.1.6)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} H \chi_{\nu} d\tau \tau, \quad S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau, \qquad (3.1.8)$$

$$E_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}, \ P_{\mu\nu} = 2\sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} , \qquad (3.1.10)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)\frac{1}{r_2}\chi_{\lambda}(2)\chi_{\sigma}(2)d\tau_1 d\tau_2.$$
(3.1.1)

В этих и последующих уравнениях используются, как это обычно принято, латинские индексы при обозначении молекулярных орбиталей  $\psi$  и греческие – при обозначении функций  $\chi$ , с применением которых проводится разложение. Величина H – гамильтониан остова, используемый для описания движения одного электрона, движущегося только в поле ядер. Собственные значения  $\varepsilon_i$  являются одноэлектронными фоковскими энергиями, когда n нижних собственных значений соответствуют занятым молекулярным орбиталям с индексами 1,2,...,n.

Если заданные функции  $\chi_{\mu}$  однозначно определяются положениями ядер, то вышеприведенные нелинейные уравнения представляют собой законченную математическую модель. Их часто называют уравнениями самосогласованного поля (ССП) – self-consistent field (SCF). В первых версиях метода молекулярных орбиталей в качестве  $\chi_{\mu}$  выбирались атомные орбитали составляющих молекулу атомов; этот метод известен как "метод линейной комбинации атомных орбиталей" (linear combination of atomic orbitals, LCAO), или LCAOSCF (в русской литературе – ССП МО ЛКАО). В общем случае набор функций { $\chi_{\mu}$ } получил название базисного набора. Чаще всего используют такие базисные функции, которые центрированы на ядрах и у них наблюдается зависимость только от их атомного номера.

Уравнения типа Рутана можно обобщить на случай таких электронных конфигураций, когда одни орбитали заполнены двумя электронами, а другие – одним. Другое обобщение заключается в том, что если берем электроны со спинами  $\alpha$  и  $\beta$ , то они имеют отношение к разным молекулярным орбиталям  $\psi^{\alpha}$  и  $\psi^{\beta}$ ; такое приближение обычно называют спин-неограниченной конфигурацией. В этом случае возникает два набора коэффициентов  $c_{\mu i}^{\alpha}$  и  $c_{\mu i}^{\beta}$ . Соответствующее обобщение уравнений Рутана было получено Поплом совместно с Несбетом [130]. Это приближение называется неограниченным (unrestricted) методом Хартри-Фока (НХФ), или UHF, при этом приближение, когда возможно двукратное и однократное заполнение орбиталей, получило название ограниченного метода Хартри-Фока для незамкнутых оболочек (ОХФ) – restricted open shell HF method (ROHF).

Вычисление трех- и четырехцентровых интегралов считалось основным препятствием для продвижения вперед. Было предложено два пути преодоления описанных трудностей с интегрированием. Один из них заключается в том, чтобы ввести приближения для наиболее сложных интегралов, а для остальных ввести некие параметры и определить значения этих параметров эмпирически – путем подгонки под экспериментальные данные. Такие методы стали называть полуэмпирическими. Что касается альтернативного подхода, без введения приближений или эмпирической параметризации, его область применения в то время неизбежно ограничивалась лишь очень небольшими молекулами; такой подход получил название неэмпирического, или первопринципного (*ab initio*). Наиболее широко используются полуэмпирические методы, основанные на приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП) – zero differential overlap (ZDO), при этом чаще всего не учитывают в интегралах произведения различных атомных орбиталей  $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$ . Это приближение соотносящее π-электроны с органическими молекулами с сопряженными связями получило название теории Паризера-Парра-Попла, ППП (РРР) [131-133]. Позднее были осуществлены обобщения этой теории, характеризующие все валентные электроны – методы полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП, ЧПДП) – complete and intermediate neglect of differential overlap (CNDO, INDO) [134], а затем метод РРР был сведен к более эмпирическому варианту группой Дьюара (M.J.S. Dewar) [135]. Методы CNDO/INDO являются настоящими химическими моделями в том смысле, что их можно использовать для изучения многих молекул, для варьирования структуры с целью определения равновесной геометрии и для построения потенциальных поверхностей. Однако их возможности ограничены погрешностями, которые возникают из-за многочисленных аппроксимаций интегралов и наличия большого количества эмпирических параметров. В дальнейшем эти методы были модифицированы.

Модификация основывалась на способе выбора характеристик: они зависят только от свойств отдельных атомов, а не от их парных комбинаций. Это дает возможность параметризовать метод по большему количеству соединений, увеличивая, таким образом, область его использования. В процессе применения этого метода создавались различные схемы, имеющие большой выбор параметров: AM1 (Austin Model 1) [136], PM3 (Parameterised Model 3) [137] и другие. Известно, что в методе AM1 параметры рассматривались по 100 молекулам (от 7 до 21 параметра на элемент), а, например, в методе PM3 параметры определядись по 657 молекулам (18 параметров на элемент).

Серьезный скрытый недостаток метода Хартри-Фока состоит в неучитывании электронной корреляции при движении электронов с антипараллельными спинами ( $\alpha\beta$ -корреляция). Наиболее точный способ учета электронной корреляции заключается в применении вариационного метода. Просто можно поменять обозначения и перейти к другим базисным функциям – спин-орбиталям, которые рассматриваются как произведения декартовых базисных функций на спиновые функции  $\alpha$  или  $\beta$ . Тогда N – это размер базиса спин-орбиталей (который в два раза больше числа ранее использованных базисных функций), а n – общее число электронов. Применяя эти обозначения можно описывать как спин-ограниченный, так и спин- неограниченный вариант. Индексы i, j, k,... для заполненных спин-орбиталей, а a, b, c,... – для виртуальных, при этом используются однодетерминантные функции, построенные на фоковских орбиталях, можно подразделить на исходную (т.е. хартри-фоковскую)  $\Psi_0$ , однократно возбужденные  $\Psi_{ij}^{ab}$  и т.д. В конечном итоге полную многодетерминантную функцию можно представить так:

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_{ia} a_i \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij} \Psi_{ij}^{ab} + \dots$$
(3.1.12)

При нахождении коэффициентов применяют вариационный метод, минимизируя рассматриваемую энергию. Применяемый метод носит название метода конфигурационного взаимодействия (KB) – configuration interaction (CI). Когда добавлены лишь однократно возбужденные детерминанты, то понижения энергии не происходит, потому что заполненные орбитали уже оптимизированы. При использовании простой эффективной формы метода CI в формуле (3.1.12) рассматриваются лишь двукратно (double) возбужденные детерминанты. Такой метод чаще всего называют CID. При этом, когда однократно возбужденные (single) определители учитываются, такой метод имеет название CISD. Если стандартный базис задан, то модели CID и CISD являются хорошо определенными, но все-таки у них можно найти значительные упущения. Больше всего это относится к понятию размерной согласованности. При использовании некоторого метода, например CID, применяемого к двум полностью изолированным системам, найденная по окончании расчетов энергия не равна сумме энергий, полученных при использовании этого же метода применительно к каждой системе в отдельности. В случае, когда метод CID используется применительно к двум изолированным атомам гелия, тогда волновая функция не учитывает одновременного возбуждения пар в каждом из атомов, так как это возбуждение является строго четырехкратным. Рассмотренный недостаток моделей CID и CISD приводит к неудовлетворительному описанию больших молекул и взаимодействующих систем.

Из подходов, концептуально близких к вариационному методу, простейший – приближение независимых электронных пар (independent electron pair approximation, IEPA) [138]. В рамках этого приближения рассматривают корреляцию только для отдельных пар электронов, пренебрегая изменением состояний всех остальных (N-2) электронов и описывая их функциями, определенными методом Хартри-Фока. Фактически это метод конфигурационного взаимодействия с учетом только двукратных возбуждений, (CI with doubles, CID), разделенный на независимые N(N-1)/2 подзадач, взаимосвязью которых (т.е. соответствующими недиагональными блоками в матрице гамильтониана) пренебрегают. Это приближение наиболее приемлемо лишь для систем, состоящих из легких атомов [139].

Рассмотрим еще один метод учета электронной корреляции, который заключается в применении теории возмущений. Предположим, что мы определили возмущенный гамильтониан как

$$H(\lambda) = F_0 + \lambda \{ H - F_0 \}, \qquad (3.1.13)$$

при этом  $F_0$  – гамильтониан Фока (известно, что для него однодетерминантные в (3.1.12) функции являются точными собственными функциями), имеем  $\Psi_0$  – волновая функция при  $\lambda = 0$ , а точная  $\Psi$  (FCI-функция) рассматривается при  $\lambda = 1$ . Затем необходимую энергию представляют по степеням  $\lambda$ :

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots$$
(3.1.14)

ряд значений обрывают на каком-то слагаемом и потом считают  $\lambda = 1$ . Такой метод теории возмущений был рассмотрен Мёллером и Плессе [140]; здесь

применяют обозначение MP*n*, которое означает, что ряд заканчивается на члене порядка *n*. Энергия ( $E_0 + E_1$ ) в приближении MP1 тождественно равна хартри-фоковскому значению. MP2 – простейшее применяемое на практике приближение, учитывающее электронную корреляцию; оно содержит только эффекты двукратных возбуждений. В третьем порядке MP3 также учитывает только двукратные возбуждения. В 4-м порядке приближение MP4 характеризует (косвенные) эффекты однократных возбуждений, большую часть 3кратных, и иногда возможно, некоторых 4-кратных.

Специфика подходов, опирающихся на различные формы теории возмущений [141-143], заключается в их невариационном характере, что исключает, как правило, возможность говорить об оценках «сверху» или «снизу» по величине энергии. К тому же при решении задач многоэлектронных систем зачастую сложно судить о сходимости (пусть даже асимптотической) соответствующих рядов [139].

Третий общий подход к учету электронной корреляции, впервые введенный Чижеком [144], заключается в использовании методов связанных кластеров. Если волновую функцию в приближении конфигурационного взаимодействия CID записать в виде

$$\Psi = (1 + T_2)\Psi_0, \tag{3.1.15}$$

где  $T_2$  – оператор, определяющий все двукратные возбуждения с неопределенными коэффициентами, то соответствующая функция в приближении связанных кластеров (coupled clusters-double, CCD) есть

$$\Psi = \exp(T_2)\Psi_0. \tag{3.1.16}$$

Рассматриваемые коэффициенты ССD находятся не вариационным методом, а при условии, что проекции  $(H - E)\Psi$  на  $\Psi_0$  и на все  $\Psi_{ij}^{ab}$  должны быть нулевыми. Этот метод впервые был реализован в работах [145, 146]. Однократные возбуждения используются при применении оператора  $\exp(T_1 - T_2)$  вместо  $\exp(T_2)$ . Таким образом получаем модель CCSD [147]. Следует особо отметить модели на основе теории функционала плотности (ТФП) – density functional theory (DFT). В этих методах двухэлектронные взаимодействия не рассматриваются явно, они учитываются через свойства одноэлектронной плотности. Это приводит к меньшим вычислительным затратам и, следовательно, к более широкой области применимости. Основное положение метода функционала плотности опирается на то обстоятельство, что основные свойства большого числа рассматриваемых частиц могут быть раскрыты при применении функционала электронной плотности

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \qquad (3.1.17)$$

где N – количество электронов. Эта скалярная функция трех переменных (точки наблюдения) содержит в себе все положения об основном состоянии и спектре возбуждений. Наличие данного функционала для многоэлектронной системы, рассматриваемую при нулевой температуре, было осуществлено в трудах Кона и Хоэнберга [148]. В дальнейшем в публикациях Мермина [149] теорема типа Кона и Хоэнберга была доказана для случая системы при произвольной температуре. При этом все-таки в этих работах не предлагался конкретный способ построения такого функционала. Только в совместной работе Кона и Шэма (the Kohn-Sham ansatz) [150] был предложен практический вариант построения функционала плотности.

Теория функционала плотности в ее современном виде также в значительной степени включает эмпирическую параметризацию, иногда на основе тех же самых экспериментальных данных. В настоящее время принципиальная ограниченность моделей DFT заключается в том, что не существует четкого маршрута их сходимости к правильному ответу.

По причине аппроксимационного выражения функционала плотности метод не дает однозначного знания о том, что для энергии будут получены оценки «сверху» или «снизу», и не гарантирует достаточной уверенности в уровне точности получаемых результатов при расчете других свойств. В связи с тем, что теорема Хоэнберга-Кона справедлива лишь для основного состояния молекул, пришлось выполнить значительную работу по обоснованию того, в каких случаях и как метод можно распространить на низшие возбужденные состояния. По аналогии с временным методом Хартри-Фока (timedependent Hartree-Fock, TDHF) или методом случайных фаз для систем, явно от времени не зависящих (random phase approximation, RPA) [151], вводят временной метод функционала плотности (time-dependent density functional theory, TDDFT) [152], хотя в уравнениях обоих методов величина времени явно не присутствует. Это по существу методы линейного отклика, позволяющие оценивать энергии возбужденных состояний молекул. Принятое название этих методов обусловлено тем, что соответствующие уравнения могут быть получены как решения временного уравнения Шрёдингера в первом порядке временной теории возмущений.

**Теоретическое исследование полупроводниковых кластеров.** Необходимо отметить, что самым распространенным материалом современной электроники является кремний [64-66]. Естественно полагать, что различные наноформы кремния можно использовать в качестве структурных элементов наноэлектронных транзисторов, выпрямляющих элементов, а также одноэлектронных приборов. Соответственно, в настоящее время у инженеров и ученых наблюдается особый интерес, направленный на экспериментальные исследования кремниевых кластеров [153, 154], а также на теоретическое моделирование известных кластеров и прогнозирование их свойств [155-160]. В настоящее время уже получены устойчивые модификации некоторых кремниевых кластеров [153, 154], а также фуллереноподобные структуры [161, 162], кремниевые нанотрубки (КНТ) [163, 164] и однослойные пленки силицена [165, 166]. Однако, физико-химические свойства указанных кремниевых наноформ исследованы не достаточно.



Рис. 3.1. Примеры экспериментальных [153] и теоретических [155, 157] фотоэлектронных спектров для кластеров Si<sub>12</sub>(a), Si<sub>13</sub>(b), Si<sub>14</sub>(c), Si<sub>15</sub>(d), Si<sub>16</sub>(e), Si<sub>20</sub>(f) (сплошные кривые). Выполненные штриховые кривые – вклады sсостояний, изображенные штрихпунктирно – вклад р-состояний.

В работах [155, 156, 167-171] представлены результаты оптимизации геометрической структуры кремниевых кластеров Si<sub>2</sub> - Si<sub>16</sub>, а также расчёт их электронной структуры, частично представленный на рис. 3.1. Для вычислений использовались как полуэмпирические методы пренебрежения двухатомным

105

дифференциальным перекрыванием (NDDO) [155, 156, 168-171], так и неэмпирические методы: Хартри-Фока (HF) и функционала плотности (DF) [167, 171]. Получены устойчивые геометрические конфигурации этих кластеров, а в качестве характеристик электронной структуры полные и парциальные плотности электронных состояний. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными фотоэлектронными спектрами показало хорошее согласие теории и эксперимента.



Рис. 3.2. *Кремневодородные модели, имеющие небольшое содержание водорода* [150].

В работе [157, 173] на основе численного моделирования получены структуры основных состояний кремневодородных кластеров Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, содержащих до 60 атомов кремния (рис. 3.2). Оптимизация геометрии кластеров для широкого набора исходных структур проводилась с использованием метода Монте-Карло, а для описания межатомного взаимодействия использовано приближение MINDO3 в стандартной параметризации [174]. Исследована зависимость энергии кластера от содержания водорода и показано, что энергия Si-H и Si-Si связей слабо зависит от размеров кластера. Полуэмпирическим методом MINDO3 в кластерном приближении рассчитана электронная структура нитрида кремния в работе [175]. Проанализировано влияние размеров кластеров и граничных условий на парциальную плотность одноэлектронных состояний (ППС). Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными для аморфного нитрида кремния. Обсуждается происхождение пика в верхней части валентной зоны, наблюдаемого в SiL<sub>2,3</sub>-спектре, но не воспроизводимого расчетами. Расчеты SiO<sub>2</sub> методом MINDO3 также дают заниженное значение переноса заряда на связи Si - O [176].



Рис. 3.3. Структура SiO<sub>2</sub> в виде нанотруб. (a) и (b) изучены методом PM3, (c) изучены методом MM + [177].

В работе [177] описываются новые диоксидные нанотрубы, свернутые из "квадратной" решетки атомов, отличной от обычной гексагональной, изоэлектронной графиту (рис. 3.3). Расчет оптимальной геометрии был проведен на фрагментах труб одинаковой длины с использованием методов молекулярной динамики MM + и полуэмпирического квантово-химического метода PM3, применяемых ранее для вычисления структуры углеродных и диборидных фуллеренов [178] и кластеров (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> (N = 6-12) [179]. Для фрагмента SiO<sub>2</sub>-слоя из 7×7 ячеек расчет по РМЗРМЗ дает объемную энергию E = -18.9 эB/SiO<sub>2</sub>, что весьма близко к экспериментально измеренному для  $\alpha$ -кварца значению E = -19.2 эB/SiO<sub>2</sub> [180], тогда как по методу плотности функционала теории (DFT) E = -22.4 эB/SiO<sub>2</sub> [181].

Известны работы, в которых в рамках одного подхода проводились систематические исследования электронной структуры серии полупроводниковых соединений III-V групп, например [182-185]. Были произведены вычисления равновесных параметров решетки, а также рассчитана ширина фундаментальной щели  $E_g$ . Проведенные расчеты в работах показали, что применение полнопотенциального метода присоединенных волн и LDA-приближения [182] для обменно-корреляционного потенциала позволяет с более высокой точностью получить равновесные значения параметров решетки для полупроводниковых соединений III-V групп в сравнении с псевдопотенциального подходами [183-185]. Полученные значения объемного модуля упругости и его первой производной по давлению также находятся в лучшем согласии с экспериментом, хотя наблюдается достаточно большой разброс в точности определения *B* в изученной серии полупроводников. Однако, использование LDA-приближения для обменно-корреляционного потенциала не дает большой точности значения ширины фундаментальной щели, как и в псевдопотенциальных подходах.

Как видно из проделанного обзора литературы при оптимизации геометрической структуры кремниевых кластеров, а также при расчете их электронной структуры вполне допустимо воспользоваться полуэмпирическим методом PM3 [136, 137]. Вышеуказанное обусловлено тем, что при его параметризации было учтено значительно большее количество экспериментальных данных, чем при параметризации других методов [136, 137], что позволяет получать более адекватные результаты, особенно для систем, содержащих атомы переходных металлов. В настоящее время появилась модификация NDDO PM6 [186, 187], однако, пока нет достаточного количества работ, позволяющих говорить об
улучшении качества расчетов по отношению к РМЗ для кремниевых кластеров данным.

## § 3.2. Модельные представления о проводимости полупроводниковых наночастиц

В данной части работы представлена модель одноэлектронного транспорта в наноструктурах, основанных на нанокластерах и наночастицах. Впервые выполнен анализ квантовохимических методов расчёта структурных, энергетических и транспортных параметров кремниевых наночастиц. Нами предлагается комплексный метод оценки основных электронных и транспортных свойств кремниевых наночастиц известными квантовохимическими методами.

Перенос заряда вдоль цепочки наночастиц в случае низкой плотности электронов описывается гамильтонианом [188]:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4. (3.2.1)$$

Здесь *H*<sub>1</sub> - оператор энергии возбуждения:

$$H_1 = \sum_n \varepsilon_n a_n^+ a_n + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} (b_{\lambda}^+ b_{\lambda} + 1/2), \qquad (3.2.2)$$

где  $a_n^+$  и  $a_n^-$  операторы рождения и аннигиляции возбужденного электрона с энергией  $\varepsilon_n^-$  в наночастице *n*; аналогично  $b_{\lambda}^+$  и  $b_{\lambda}^-$  операторы рождения и уничтожения фонона с энергией  $\hbar \omega_{\lambda}^-$ .

Гамильтониан  $H_2$  описывает перенос электрона от наночастицы (n) к наночастице (m) за счет перекрывания электронных оболочек  $J_{mn}$ :

$$H_2 = \sum_{n,m} J_{mn} a_n^+ a_n.$$
(3.2.3)

Операторы  $H_3$  и  $H_4$  описывают влияние колебаний решетки на движения электронов. Соответствующий оператору  $H_3$  диагональный матричный элемент (n = m) дает изменение энергии электрона, локализованного в узле n при взаимодействии с фононами:

$$H_{3} = \sum_{\lambda,n} g_{n\lambda}^{2} \hbar \omega_{\lambda} a_{n}^{\dagger} a_{n} \left( b_{\lambda} + b_{-\lambda}^{\dagger} \right), \qquad (3.2.4)$$

где  $g_{n\lambda}$  – безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия. Данный гамильтониан записан в предположении, что электрон взаимодействует лишь с одной ветвью нормальных колебаний решетки. Учет других фононных ветвей требует суммирования всех их вкладов с соответствующим статистическим весом. Оператор  $H_4$  записывается для случая  $n \neq m$  и отражает влияние линейных колебаний на вероятность перехода с одного узла на другой:

110

$$H_4 = \sum_{n,m,\lambda} f_{nm\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^+ a_m \left( b_\lambda + b_{-\lambda}^+ \right), \qquad (3.2.5)$$

 $f_{nm\lambda}$  – константа взаимодействия.

При теоретическом описании конкретных молекулярных систем учесть все перечисленные выше составляющие гамильтониана не представляется возможным. Обычно ограничиваются рассмотрением первых двух слагаемых ( $H_1$  и  $H_2$ ) гамильтониана (3.2.1), а остальными пренебрегают, для их определения необходимо рассчитать основные квантово-энергетические параметры наночастиц, участвующих в переносе заряда.



Рис.3.4. Изображение потенциальных ям рядакластеров, разделенных лигандными оболочками (энергетическим барьером или значением емкости С). Уровни, соотносящиеся с основным и первым возбужденным состоянием, отмечены пунктиром, а сплошные линии-это волновые функции электронов.

Для модельного описания переноса заряда в кластерных и молекулярных структурах удобно воспользоваться квантовомеханической моделью движения заряда в последовательности потенциальных барьеров. Ряд кластеров, отделенных друг от друга лигандной оболочкой, можно представить в виде ряда потенциальных ям, содержащих электронные уровни основного и возбужденного состояний (рис. 3.4) [189].



Рис. 3.5. Организация кластеров в кластерный кристалл с помощью спейсеров.

В основном состоянии валентные электроны локализованы, в возбужденном состоянии возможно туннелирование через непроводящую среду. Следовательно, электропроводимость можно менять, изменяя расстояние между кластерами за счет лигандов, которые получили название спейсеров (рис. 3.5).

Таким образом, транспорт электрона в наноразмерных структурах представим в виде переноса волнового пакета частицы через последовательность потенциальных барьеров.

Основными электронными и кинетическими параметрами полупроводниковых кластеров и наночастиц в применении к современной электронике являются [188, 189]:

1. Размер наночастицы и её геометрическая структура.

2. Величина энергии связи, как критерий устойчивости структуры.

3. Распределение заряда и электрического потенциала в наночастице и вблизи её поверхности. 4. Энергетическая щель между верхним заполненным и нижним свободным состоянием (HOMO - LUMO щель), являющаяся аналогом запрещенной зоны в объемных полупроводниках.

5. Величина первого потенциала ионизации (работа выхода электрона).

6. Энергия сродства электрону (энергия Ферми).

7. Электрическая ёмкость наночастицы.

Эффективная собственная емкость объектов молекулярного масштаба:

$$C_{eff} = \frac{2e^2}{I_1 - A_1},$$
(3.2.6)

 $I_1$  – первый потенциал ионизации объекта,  $A_1$  – первое сродство к электрону.

8. Электронный и фононный спектры.

9. Характер зависимости вышеуказанных свойств от электрических и магнитных полей, а также величины температуры и механических напряжений.

10. Влияние примесей на свойства наноструктуры.



Рис. 3.6. Положение энергетических уровней адсорбируемой наночастицы и металлической поверхности. Случай (а) соответствует переходу электрона к металлу, случай (б) соответствует переходу электрона к наночастице.

Изменение энергетических характеристик при изменении заряда важно также при описании взаимодействия поверхности металла с наночастицей. Если высший заполненный энергетический уровень наночастицы лежит выше уровня Ферми в твердом теле, то электрон может перейти к твердому телу, а адсорбируемый атом становится положительным (рис. 3.6*a*), если же незаполненный уровень адсорбируемой наночастицы лежит ниже уровня Ферми (рис. 3.6*b*), то электрон может перейти к наночастице, который заряжается отрицательно. Вероятность подобных процессов определяется высотой энергетического барьера между наночастицей и твердым телом [190].

## § 3.3. Квантовохимическое моделирование электронных характеристик кремниевых наночастиц с малым числом атомов (Si<sub>n</sub>, n = 2 - 10, 13)

Методика расчетов основных квантово-энергетических параметров наночастиц на основе углеродных материалов хорошо изучена, однако, техника расчетов наночастиц на основе неорганических материалов далеко не совершенна. Как показывается в данной части работы, сложность расчета физикохимических свойств полупроводниковых наночастиц состоит в том, что ни один из существующих квантовых методов расчета молекулярных и кластерных структур не позволяет с равной степенью точности вычислять весь спектр вышеуказанных энергетических и кинетических параметров.

В данной части работы выполнен расчет основных квантовоэнергетических свойств кремниевых наночастиц с малым числом атомов, структура которых представлена в таблице 3.1 (геометрическая структура рассчитана методом NDDO PM3).

В качестве проверки точности расчета некоторых энергетических параметров нами выполнен расчет некоторых из вышеуказанных параметров для некоторых основных электронных свойств Si<sub>2</sub> различными расчетными методами квантовой химии [191, 192]. Результаты представлены в виде табл. 3.2.

$Si_3, = 2.20$ Å	$Si_4, < d >= 2.66 \text{\AA}$	$Si_5, < d >= 2.61 \text{\AA}$
$Si_6, < d >= 2.53 \text{\AA}$	$Si_7, < d >= 2.55 \text{\AA}$	$Si_8, < d >= 2.52 \text{ Å}$
$Si_9, < d >= 2.77 \text{ Å}$	Si <sub>10</sub> , < <i>d</i> >= 2.54 Å	$Si_{13}, =2.52$ Å

Таблица 3.1. Модели строения наночастиц  $Si_3$ - $Si_{10}$ ,  $Si_{13}$  [169, 170].

Таблица 3.2. Основные квантово-энергетические параметры молекулы Si<sub>2</sub>,

Параметр		М	етод расче	ета (во все	х случаях	UHF)	
нано-	INDO	PM3	HF	HF	HF - MP2	DFT	Экспе-
частицы			(3-21G)	$(6-31G^*)$	$(6-31G^*)$	B3 - LYB	римент
						$(6-31G^*)$	[193, 194]
d(Si-Si)	2.03	2.30	2.37	2.25	2.26	2.34	2.25
$d(\mathrm{Si}-\mathrm{Si})^+$	2.14	2.48	2.42	2.41	2.41	2.38	_
$d(\mathrm{Si}-\mathrm{Si})^{-}$	2.10	1.97	2.39	2.16	2.16	2.20	_
E <sub>HOMO</sub>	-11.93	-7.61	-8.11	-8.02	-7.38	-5.62	_
$\Delta E$	8.52	3.56	7.48	7.58	6.03	1.70	_
	11.7	7.5	7.2	7.5	6.7	7.8	7.5
$A_1$	3.6	3.7	1.5	1.1	1.9	1.9	2.2

вычисленные различными методами.

В приведенной таблице 3.2 введены следующие обозначения: d(Si - Si) – межатомное расстояние в нейтральной молекуле,  $d(Si - Si)^+$  – межатомное расстояние в стояние в ионизированной молекуле,  $d(Si - Si)^-$  – межатомное расстояние в молекуле с одним лишним электроном (межатомное расстояние представлено в Å),  $E_{HOMO}$  – верхнее энергетическое заполненное состояние,  $\Delta E$  – ширина HOMO - LUMO щели,  $I_1$  – первый потенциал ионизации (работа выхода электрона),  $A_1$  – первое сродство к электрону (энергетические параметры определены в eV). Необходимо отметить, что экспериментальные значения в таблице определены с погрешностью порядка 5 - 10% [193, 194].

Согласно представленным в таблице 3.2 результатам расчета можно сделать следующие выводы.

1. Наиболее точно длину связи Si-Si определяет метод Хартри-Фока в расширенном базисе.

 При отрыве электрона длина связи в кремниевых структурах возрастает, при захвате электрона – уменьшается. Следовательно, геометрию наноструктуры необходимо оптимизировать каждый раз при изменения её заряда.

3. Энергию сродства электрону и потенциал ионизации для большей точности расчета следует вычислять в теории DF. Однако, при оценке длины связи ошибка методов DF сопоставима с грубым методом HF(3-21G).

4. Энергия верхнего заполненного состояния в приближении HF(6-31G<sup>\*</sup>) хорошо соответствует работе выхода (теорема Купманса).

5. Расчет в теории HF - MP2 занижает значение потенциала ионизации, но энергия электронного сродства определяет наиболее точно.

6. Как показывает теория [188, 190, 191] величина НОМО - LUMO щели в атомах и молекулах близка к энергии электронного сродства. Поэтому, расчет НОМО - LUMO щели необходимо определять в теории функционала плотности, т.к. остальные методы дают значительные ошибки.

Анализируя литературные данные [156, 168, 195] и полученные нами результаты, можно утверждать, что для качественной оценки свойств стабильности, геометрии и электронной структуры кремниевых наночастиц можно воспользоваться методом PM3, как это было сделано в ряде работ по кремниевым наночастицам [155, 156, 169]. Затем геометрию структуры можно уточнить методом Хартри-Фока в расширенном базисе. Для количественного расчета основных энергетических и транспортных параметров кремниевых наночастиц необходимо воспользоваться методами HF-MP2 и DFT. Необходимо отметить, что при практических расчетах необходимо также учитывать влияние конденсирующей наночастицы подложки [195] и внешнего электромагнитного поля [188].



Рис. 3.7. Величины удельной энергии связи для малых кремниевых кластеров (Si<sub>n</sub>), имеющих число атомов не более 10 [170, 172].

Выполним сравнение отдельных экспериментальных значений и теоретических расчетов электронных свойств кремниевых кластеров. В параграфе 3.1 на рис. 3.1 показаны рассчитанные [155, 156] и экспериментальные фотоэлектронные спектры [153]. За нулевое значение по энергии принято положение верхней заполненной орбитали (НОМО). Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает хорошее согласие расчёта методом NDDO PM3 и эксперимента. Авторами работы [172] рассчитаны удельные энергии связи в малых кластерах кремния (с числом атомов менее 20) методами LDA (локальной электронной плотности), НF (Хартри-Фока в минимальном базисе) и DMC (диффузионным методом Монте-Карло); результаты проанализированы, выполнено сравнение с экспериментальными значениями (рис. 3.7). Таким образом, показано хорошее согласие результатов расчета методом PM3 с результатами расчетами методом функционала плотности и эксперимента.

Выполним расчет основных квантово-энергетических параметров малых кремниевых наночастиц Si<sub>3</sub> - Si<sub>10</sub>. Расчет геометрии (табл. 3.2) структуры энергетических свойств выполнен нами с помощью квантовохимического метода NDDO PM3 (UHF) [168, 194].

В методе РМЗ полная энергия кластера вычисляется следующим образом:

$$E = 2\sum_{\mu}\sum_{\nu}P_{\mu\nu}h_{\mu\nu} + 2\sum_{\mu}\sum_{\nu}\sum_{\lambda}\sum_{\sigma}P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma}\left(\left\langle\mu\nu|\lambda\sigma\right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle\mu\lambda|\nu\sigma\right\rangle\right), \quad (3.2.1)$$

где

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r_{i})h\chi_{\nu}(r_{i})dV_{i}, \qquad (3.2.2)$$

$$\left\langle \mu \nu \middle| \lambda \sigma \right\rangle = \iint \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\lambda}(r_i) \chi_{\sigma}(r_i) dV_i dV_j, \qquad (3.2.3)$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^{\text{occup.MO}} c_{j\mu} c_{j\nu} . \qquad (3.2.4)$$

Здесь *P*<sub>µv</sub> – матрица электронной плотности, *h* – оператор кинетической энергии электрона и энергии его притяжения к ядрам.

В таблице 3.2. также представлены рассчитанные средние значения длин связей  $\langle d \rangle$  для оценки размеров наночастиц [191]. В приведенных ниже таблицах 3.2-3.7 введены следующие обозначения:  $E_{cs}$  – энергия связи,  $E_{cs/am}$  – удельная энергия связи,  $E_{HOMO}$  – верхнее энергетическое заполненное состояние,  $\Delta E$  – ширина HOMO - LUMO щели,  $I_1$  – первый потенциал ионизации (работа выхода электрона),  $A_1$  – первое сродство к электрону, энергетические параметры определены в eV.

		Si <sub>2</sub>			Si <sub>3</sub>				
E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3
E <sub>cb</sub>	-111.15	-3.37	-0.71	- 2.31	$E_{_{\rm CB}}$	-169.46	-8.18	- 5.32	- 7.48
$E_{\rm cb/at}$	- 55.58	-1.69	- 0.36	-1.16	$E_{\rm cb/at}$	- 56.49	- 2.73	-1.77	- 2.49
$\Delta E_{\rm HOMO}$	-10.45	- 7.47	-7.77	- 7.32	$\Delta E_{\rm HOMO}$	-9.93	-7.60	-8.49	-8.22
$\Delta E$	0.75	5.77	4.88	4.12	$\Delta E$	1.47	6.51	6.29	5.61
$I_1$	10.45	7.93	7.50	7.25	$I_1$	9.93	7.51	8.14	8.01
$\overline{A_1}$	-9.70	- 2.01	-3.01	-3.2	$A_1$	- 8.46	-1.23	- 2.72	- 2.70

Таблица 3.3. Параметры наночасти<br/>ц $Si_2, Si_3$ .

Таблица 3.4. Параметры наночастиц Si<sub>4</sub>, Si<sub>5</sub>.

	Si <sub>4</sub>					Si <sub>5</sub>				
E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	
Есв	- 223.44	-11.32	-11.1	-10.6	E <sub>cb</sub>	- 278.25	-16.26	-11.98	-16.17	
$E_{\rm cb/at}$	- 55.86	- 2.83	- 2.78	- 2.65	$E_{\rm cb/at}$	- 55.65	- 3.25	- 2.40	- 3.23	
$\Delta E_{\rm HOMO}$	-9.72	- 7.62	-9.49	- 7.84	$\Delta E_{\text{HOMO}}$	-10.14	-7.72	-7.27	-8.43	
ΔΕ	1.08	6.42	7.91	4.78	$\Delta E$	1.83	6.27	3.29	4.80	
$\overline{I_1}$	9.72	7.85	9.30	7.97	$I_1$	-10.14	7.66	7.21	8.48	
$A_1$	- 8.64	-1.43	- 0.64	- 3.48	$A_1$	-8.31	-1.53	-3.13	- 4.02	

Таблица 3.5. Параметры наночасти<br/>ц $Si_6, Si_7.$ 

		Si <sub>6</sub>			Si <sub>7</sub>					
E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	
Есв	- 303.21	-19.27	-15.88	- 21.74	$E_{_{\rm CB}}$	- 385.3	- 23.16	-20.64	- 26.95	
$E_{\rm cb/at}$	50.54	-3.2	- 2.65	- 3.62	$E_{\rm cb/at}$	- 55.04	-3.31	- 2.95	-3.85	
$\Delta E_{\rm HOMO}$	- 9.08	- 7.24	- 7.19	-8.33	$\Delta E_{\text{HOMO}}$	-9.72	-7.58	-8.18	-8.64	
$\Delta E$	0	5.34	3.71	4.52	$\Delta E$	2.15	5.91	5.75	4.47	
$I_1$	17.92	7.15	7.02	8.06	$I_1$	9.72	7.49	8.16	8.07	
$A_1$	- 36.07	-1.98	- 0.33	- 4.29	$A_1$	-7.57	-1.78	-0.74	- 4.49	

	Si <sub>8</sub>					Si <sub>9</sub>					
E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3		
Есв	- 439.19	- 25.46	- 22.55	- 31.33	$E_{_{\rm CB}}$	- 494.19	- 27.97	- 25.76	-35.54		
$E_{\rm cb/at}$	- 54.9	-3.18	- 2.82	- 3.92	$E_{\rm cb/at}$	- 54.91	-3.1	- 2.86	- 3.95		
$\Delta E_{\rm HOMO}$	- 8.00	- 6.15	-8.15	-8.02	$\Delta E_{\text{HOMO}}$	- 8.53	- 6.17	- 8.29	- 8.00		
$\Delta E$	0.15	4.69	5.09	4.18	$\Delta E$	0.31	4.63	5.57	5.28		
$I_1$	8.00	5.93	8.16	7.68	$I_1$	8.53	5.85	5.35	7.64		
$A_1$	- 7.85	-1.53	-1.91	- 4.15	$A_1$	-8.21	-1.78	- 5.15	-4.11		

Таблица 3.6. Параметры наночастиц Si<sub>8</sub>, Si<sub>9</sub>.

Таблица 3.7. Параметры наночастиц Si<sub>10</sub>, Si<sub>13</sub>.

		Si <sub>10</sub>			Si <sub>13</sub>				
E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3	E, eV	EHT	MINDO3	AM1	PM3
Есв	- 548.8	- 31.53	- 30.78	- 40.51	$E_{_{\rm CB}}$	- 698.73	- 37.88	- 36.70	- 59.5
$E_{\rm cb/at}$	- 54.88	-3.15	- 3.07	- 4.05	$E_{\rm cb/at}$	- 53.75	- 2.91	- 2.82	- 4.58
$\Delta E_{\rm HOMO}$	- 8.02	- 6.20	- 8.40	-8.15	$\Delta E_{\text{HOMO}}$	- 6.31	- 6.00	-7.70	-8.45
$\Delta E$	0.20	4.45	5.70	4.01	$\Delta E$	0	5.24	4.87	4.68
$I_1$	7.99	6.06	7.94	7.84	$I_1$	6.31	5.53	7.62	8.15
	- 7.95	-2.13	- 5.06	- 4.50	$\overline{A_1}$	- 6.31	-0.91	- 0.04	- 4.23

Для оценки проводниковых свойств кремниевых наночастиц, построим и определим в приближении метода РМЗ электронные НОМО орбитали для нейтрального кластера и кластера с одним дополнительным электроном (проходящему по нему). В таблице 3.8 представлены результаты расчетов только таких структур  $Si_n$ ,  $Si_n^-$ , у которых имеются замкнутые НОМО орбитали.

Таблица 3.8. Изображение внешнего вида НОМО для кремниевых кластеров с замкнутыми орбиталями, рассмотренные по методу NDDO PM3.



Как показывают выполненные расчеты, частично представленные в таблице 3.8, проводниковыми свойствами обладают геометрически оптимизированные наноструктуры с числом атомов от 5 до 8. Однако, при минимальном изменении заряда структуры её проводниковые свойства исчезают.

Основные выводы и результаты. Все исследуемые структуры имеют отрицательные значения энергии связи, что говорит об их химической устойчивости, величина энергии связи, приходящаяся на атом ( $E_{cB/at}$ ), возрастает с увеличением числа атомов составляющих наночастицу.

Работа выхода электрона  $I_1$  теоретически приблизительно соответствует энергии верхнего заполненного уровня  $E_{HOMO}$  по абсолютной величине. Данное утверждение находится в полном согласии с теоремой Купманса [191]. Наиболее верно данное свойство отражают методы расчета ЕНТ и РМЗ.

Наиболее близкие к экспериментальным значения работа выхода электрона  $I_1$  и первого сродства к электрону  $A_1$  показывает метод РМЗ [168, 194], а наибольшее отклонение получаем на основе метода ЕНТ.

При расчете методом РМЗ величина НОМО - LUMO щели в рассматриваемых молекулярных структурах существенно отлична от энергии электронного сродства *A*<sub>1</sub>, что говорит о существенном перестроении внешних электронных орбиталей после захвата дополнительного электрона.

#### § 3.4. Моделирование электронной структуры кремниевых кластеров сфероидальной формы

В данной части работы представлены результаты оптимизации атомной структуры и расчета электронных и транспортных характеристик кремниевых кластеров с плотной атомной упаковкой Si<sub>13</sub> и кремниевых фуллеренов. Показано, что внешнее электрическое поле, величина заряда и инкапсулирование атомами металлов существенно изменяет их квантово-энергетические свойства.

# 3.4.1. Моделирование электронных свойств кремниевых наночастиц Si<sub>13</sub> с плотной атомной упаковкой

Первостепенными структурными и электронными параметрами полупроводниковых кластеров и наночастиц в применении к электронике являются [189, 190]: размер наночастицы и её геометрическая структура; величина энергии связи, как критерий устойчивости структуры; энергетический спектр наночастицы, в частности энергетическая щель между верхним заполненным и нижним свободным состоянием (HOMO - LUMO щель), являющаяся аналогом запрещенной зоны в объемных полупроводниках и положение верхнего заполненного уровня при T = 0 K (уровень Ферми); величина первого потенциала ионизации (работа выхода электрона); энергия сродства электрону; электрическая ёмкость наночастицы  $C_{eff} = 2e^2/(I_1 - A_1)$ , ( $I_1$  – первый потенциал ионизации объекта,  $A_1$  – первое сродство к электрону); характер зависимости вышеуказанных свойств от электрических и магнитных полей, а также температуры и механических напряжений.



Рис. 3.8. Атомная структура нанокластера Si<sub>13</sub>.

Из произвольных атомных построений, как наиболее плотно упакованная структура, известен икосаэдр, образованный 13 атомами, из которых один находится в центре, а 12 образуют две соединенные пирамиды, обладающие симметрией шестого порядка (рис. 3.8). Кластеры, имеющие максимально плотную упаковку, обладают повышенной стабильностью [171]. Рассмотрим структуру и физические свойства наночастицы Si<sub>13</sub>. Расчет геометрии структуры и основных энергетических свойств выполнен нами с помощью квантовохимического метода NDDO PM3 (UHF) [136, 137, 189].

Межатомные расстояния в оптимизированной структуре Si<sub>13</sub> были следующими: между ближайшими атомами на поверхности – 2.65 Å, между центральным атомом и атомом на поверхности – 2.52 Å.

Рассмотрим трансформацию энергетического спектра при изменении заряда наночастицы. Основные результаты вычислений представлены на рисунке 3.9 и в таблице 3.9.



Рис. 3.9. Структура энергетических уровней наночастицы Si<sub>13</sub> при изменении заряда. Стрелками указаны направление спина электрона, свободные энергетические уровни обведены в рамку.

Как показывают результаты расчета, электронная структура наночастицы при изменении ее зарядового состояния изменяется значительно. Для отрицательной наноструктуры энергетические уровни расположены несколько выше относительно нейтрального кластера, в положительно заряженном кластере наблюдается смещение энергетических уровней в направлении понижения энергии. Ширина HOMO - LUMO щели в зависимости от знака изменения заряда уменьшается на различную величину. Отметим также увеличение стабильности наночастицы при захвате дополнительного электрона.

Таблица 3.9. Энергетические параметры исследуемых наночастиц Si<sub>13</sub>, Si<sub>13</sub>, Si<sub>13</sub>, Si<sub>13</sub>: мультиплетность структуры с минимальным значением энергии (2S + 1), энергия связи (E<sub>ce</sub>, eV), положение верхнего заполненного энергетического

Наночастица	2S + 1	$E_{ce}, eV$	$E_{HOMO}, eV$	$\Delta E, eV$
Si <sub>13</sub>	1	59.50	-8.46	4.71
$Si_{13}^-$	2	63.91	-5.08	4.26
$Si_{13}^+$	2	51.38	-11.37	3.61

уровня ( $E_{HOMO}$ , eV), ширина НОМО-LUMO щели ( $\Delta E$ , eV).

Трансформация энергетических характеристик при изменении заряда важна также при описании взаимодействия поверхности металла с наночастицей. Если высший заполненный энергетический уровень наночастицы лежит выше уровня Ферми в твердом теле, то электрон может перейти к твердому телу, а адсорбируемый атом становится положительным, если же незаполненный уровень адсорбируемой наночастицы лежит ниже уровня Ферми, то электрон может перейти к наночастице, которая заряжается отрицательно. Вероятность подобных процессов определяется высотой энергетического барьера между наночастицей и твердым телом [171].

Необходимо указать, что инкапсулирование кремниевых наночастиц атомами переходных металлов (атом металла замещает центральный атом в наночастице Si<sub>13</sub>) приводит к увеличению энергии связи, как это наглядно представлено в табл. 3.10. Расчет энергии связи и энергетической щели между верхним заполненным и нижним свободным уровнем выполнен методом NDDO PM3. Внедрение металлического атома значительно изменяет энергетический спектр наночастицы, об этом наглядно показывает изменение положения верхнего заполненного уровня и ширины HOMO - LUMO щели по отношению к наночастице Si<sub>13</sub>. Повышение значения Е<sub>номо</sub> и уменьшение HOMO - LUMO щели показывают понижение работы выхода по отношению к наночастице Si<sub>13</sub>. При этом геометрия структуры практически не изменяется и соответствует рис. 3.8.

Таблица 3.10. энергетические параметры исследуемых наночастиц MetalSi<sub>12</sub>,

MetalSi<sub>12</sub>, MetalSi<sub>12</sub>: мультиплетность структуры с минимальным значением энергии (2S + 1), энергия связи ( $E_{c_{\theta}}$ , eV), положение верхнего заполненного энергетического уровня ( $E_{HOMO}$ , eV), ширина НОМО-LUMO щели ( $\Delta E$ , eV).

Наночастица	2S + 1	$E_{ce}, eV$	$E_{HOMO}, eV$	$\Delta E, eV$
CuSi <sub>12</sub>	2	- 69.46	- 6.68	3.89
$CuSi_{12}^-$	1	- 74.68	-5.46	5.3
$CuSi_{12}^+$	1	-61.30	-11.31	3.38
ZnSi <sub>12</sub>	1	-63.84	-7.94	4.09
$ZnSi_{12}^-$	2	- 68.88	-3.18	2.5
$ZnSi_{12}^+$	2	- 56.17	-9.09	2.47
FeSi <sub>12</sub>	1	- 70.44	-8.65	3.45
FeSi <sub>12</sub>	2	-75.88	-3.98	2.77
FeSi <sub>12</sub>	2	- 62.02	-9.84	1.78
NiSi <sub>12</sub>	1	- 63.53	-8.18	3.15
NiSi <sub>12</sub>	2	- 68.81	-3.68	3.52
NiSi <sup>+</sup> <sub>12</sub>	2	- 55.65	-9.48	1.74

Исходя из полученных данных, видим, что электронная структура наночастиц MetalSi<sub>12</sub> при изменении их зарядового состояния изменяется значительно. Для отрицательных наноструктур MetalSi<sub>12</sub><sup>-</sup> энергетические уровни расположены несколько выше относительно нейтральных кластеров, в положительно заряженных кластерах MetalSi<sub>12</sub><sup>+</sup> наблюдается смещение энергетических уровней в направлении понижения энергии. Ширина HOMO - LUMO щели в зависимости от знака изменения заряда уменьшается на различную величину. Отметим также увеличение стабильности наночастиц при захвате дополнительного электрона. При рассмотрении характера орбиталей исследуемых наночастиц, заряженных отрицательно, удалось выяснить, что наночастицы  $\text{CuSi}_{12}^-$  и  $\text{ZnSi}_{12}^-$  являются проводниками в направлении перпендикулярном одной из треугольных граней поверхности (наличие замкнутой НОМО орбитали, табл. 3.11), а наночастицы  $\text{FeSi}_{12}^-$  и  $\text{NiSi}_{12}^-$  не являются проводниками в том же направлении (нет замкнутой орбитали) [188]. Это можно объяснить тем, что при захвате наночастицей дополнительного электрона он переходит на *d*-орбиталь железа или никеля. У меди и цинка *d*-орбитали в нейтральном состоянии уже заполнены, а у железа и никеля для заполнения *d*-орбиталей не хватает соответственно 4 и 2 электронов.



Таблица 3.11. Внешний вид НОМО орбиталей наночастиц MetalSi<sub>12</sub>.

Таблица	3.12.	Взаимосвя	зь пара	метро	в нано	эчастиц	Meta	$alSi_{12}^-$ (	Cu Si <sub>12</sub> ,	$\operatorname{Zn}\operatorname{Si}_{12}$ ,
FeSi <sub>12</sub> ,	Ni Si <sub>1</sub>	<sub>2</sub> ) от свой	ств вне	ешнего	поля,	идущего	по н	аправ.	лению п	рямой,

Cu Si <sub>12</sub>											
<i>F</i> , <i>a.u</i> .	0	0.005	0.01	0.015	0.02						
$E_{HOMO}, eV$	- 6.68	- 6.68	- 6.72	- 6.7	- 6.64						
$\Delta E, eV$	3.89	3.89	3.80	3.65	3.48						
<i>P</i> , <i>D</i>	0	- 6	-12.29	-18.42	-24.61						
Zn Si <sub>12</sub>											
<i>F</i> , <i>a.u</i> .	0	0.005	0.01	0.015	0.02						
$E_{HOMO}, eV$	-7.94	-7.93	- 7.91	-7.88	-7.85						
$\Delta E, eV$	- 4.09	- 4.08	- 4.08	- 4.07	4.06						
<i>P</i> , <i>D</i>	0	- 6.18	-12.35	-18.49	-24.61						
		FeS	i <sub>12</sub>								
<i>F</i> , <i>a.u</i> .	0	0.005	0.01	0.015	0.02						
$E_{HOMO}, eV$	-8.65	-8.61	-8.59	-8.56	-8.54						
$\Delta E, eV$	-3.45	-3.62	- 3.68	-3.75	3.83						
<i>P</i> , <i>D</i>	0	-8.47	-14.84	-21.19	- 24.47						
		NiS	i <sub>12</sub>								
<i>F</i> , <i>a.u</i> .	0	0.005	0.01	0.015	0.02						
$E_{HOMO}, eV$	-8.18	-8.15	-8.15	-8.16	-8.16						
$\Delta E, eV$	-3.15	-3.16	-3.2	-3.26	3.34						
<i>P</i> , <i>D</i>	0	- 6.63	-13.26	-19.9	- 26.54						

Рассмотрим также изменение энергетического спектра и энергии связи наночастиц MetalSi<sub>12</sub> (CuSi<sub>12</sub>, ZnSi<sub>12</sub>, FeSi<sub>12</sub>, NiSi<sub>12</sub>) во внешнем электрическом поле. Выполним расчет некоторых основных энергетических параметров наночастицы при приложении поля F вдоль направления, соединяющего центральный атом с атомом поверхности наночастицы (рис. 3.8). Результаты расчетов представлены в таблице 3.12. В данной таблице приведены значения величины внешнего электрического поля, положение верхнего заполненного уровня и нижнего свободного ( $E_{HOMO}$  и  $E_{LUMO}$ ), вычислены также электрические дипольные моменты наночастиц (р), выраженные в Дебаях.

Основываясь на полученных значениях, делаем вывод, что изменение энергетического спектра наночастиц зависит от величины внешнего электрического поля. Необходимо отметить, что дипольный момент наночастицы изменяется пропорционально величине внешнего электрического поля. Видно, что по мере возрастания величины внешнего поля значения верхних заполненных энергетических уровней  $E_{HOMO}$  у наночастиц Cu Si<sub>12</sub>, Zn Si<sub>12</sub>, FeSi<sub>12</sub> возрастают, а у наночастицы NiSi<sub>12</sub> незначительно убывают. Значения ширины HOMO - LUMO щели у наночастиц FeSi<sub>12</sub>, NiSi<sub>12</sub> – возрастают, а у наночастиц Cu Si<sub>12</sub>, Zn Si<sub>12</sub> – убывают.

Необходимо также указать, что при туннелировании через полупроводниковые частицы малых размеров заряд молекулы в течение некоторого времени (полупериода T/2) изменяется на -*e*, вследствие чего происходит значительное изменение энергетической структуры. При этом положение вновь образовавшегося верхнего заполненного уровня не совпадает с нижним свободным для нейтрального кластера. Т.о. существует неопределенность по энергии, что связано с частотным пределом использования подобных одноэлектронных приборов на молекулярных кластерах  $\omega_{\text{max}} \cong \hbar/(E_{LUMO}^0 - E_{HOMO}^-)$ , где  $E_{LUMO}^0$  – энергия нижнего свободного уровня для нейтрального кластера,  $E_{HOMO}^-$  – верхнего свободного уровня кластера с зарядом -*e*. В случае кремниевого кластера Si<sub>13</sub> данная величина  $\omega_{\text{max}}$  составляет ~10<sup>15</sup>Гц. Полученная частота соответствует диапазону оптических излучений и практически недостижима в реальных приборах, используемых при передаче и обработке электрических сигналов. Таким образом, выполненный нами анализ энергетических свойств наночастицы Si<sub>13</sub> позволяет предлагать использование подобных наночастиц в одноэлектронных приборах наноэлектроники. Управлять энергетическими и кинетическими свойствами полупроводникового нанокластера можно путем изменения заряда или изменения внешнего электрического поля.

## 3.4.2. Квантовохимическое моделирование фуллереноподобных кремниевых наноструктур

Известно, что одним из перспективных классов материалов нанотехнологий являются фуллерены [96]. После открытия фуллерена  $C_{60}$  в 1985 г. [196] начали появляться обоснованные предположения, что кремний и германий также могут образовывать энергетически устойчивые сфероидальные геометрические структуры. Относительно недавно удалось получить ряд устойчивых кластеров кремния с замкнутой сфероидальной структурой, схожей с углеродными фуллеренами [197-199]. В частности в работе [199] описывается структура полученных кластеров представляющих собой шестиугольную призму или икосаэдр в случае кластера  $MeSi_{12}$ , в случае кластера  $Me_2Si_{18}$  – две шестиугольные призмы с общим основанием, стабилизации кремниевых наноструктур удавалось добиться путем помещения внутрь сфероидальной наночастицы атома переходного металла. Указанные фуллереноподобные структуры могут также служить строительными элементами кремниевых нанотрубок и нановолокон.

Косвенным подтверждением существования кремниевых фуллеренов является следующий экспериментальный факт. Обнаружено, что при адсорбции аммиака на положительных ионах  $Si_n$  среднее число молекул аммония, связанных с одним ионом  $Si_n$ , составляет 6 [200]. В аналогичных опытах с углеродными ионами число 6 достигалось только при адсорбции аммиака на ионах фуллеренов  $C_{60}$  [201].

В данной части работы представлены результаты оптимизации атомной и электронной структуры кластеров кремния со структурой подобной углеродным фуллеренам. Определены основные квантово-энергетические параметры, характеризующие электронные свойства исследуемых наноформ.

Исходные прототипы молекул были сконструированы на основе хорошо известной геометрии углеродных фуллеренов [96, 196]. Далее атомы углерода в узлах структуры замещались кремнием, геометрия структур оптимизировалась методом молекулярной механики [202].

В качестве расчетных методов выбраны метод силового поля MM + (для оптимизации структуры остова) [202] и квантовохимический метод NDDO PM3-UHF (для расчета электронных свойств) [136, 137]. Выбор именно данных методов обусловлен хорошей степенью их надежности и воспроизводимости результатов. Кроме того, большинство остальных полуэмпирических методов дают для тяжелых элементов качественно некорректные результаты, возникает проблема сходимости вариационного метода. Применение неэмпирического метода Хартри-Фока, а также методов функционала плотности связано не только с огромными затратами машинного времени расчёта, но с проблемами выбора базиса, обменного и корреляционного потенциала, оценка электронной корреляции и т.д.

Для исследования устойчивости кремниевых фуллеренов определены также энергии связей гидрированных и инкапсулированных структур атомами переходных металлов. Во всех рассмотренных ниже случаях мультиплетность структуры определялась как минимальная, поскольку в приведенных выше экспериментальных работах по кремниевым наноформам не отмечалось о проявлении ими каких-либо магнитных свойств.

В методе силового поля MM + энергии заряд диполь и диполь-диполь оцениваются с точностью до членов  $r_{ij}^{-3}$ . В процессе расчета потенциальной энергии при растяжении валентных связей в MM + применяется разложение до кубического члена:

$$E_{str} = \sum_{c \in \pi 3u} K_s \Big( (r - r_0)^2 + CS(r - r_0)^3 \Big).$$
(3.4.1)

Энергия деформации валентных углов вычисляется в MM + с включением члена шестого порядка:

$$E_{bend} = \sum_{y_{27bi}} K_b \Big( (\Theta - \Theta_0)^2 + FS(\Theta - \Theta_0)^6 \Big).$$
(3.4.2)

Поправка, учитывающая изменение связи при изменении валентного угла вычисляется виде суммы по всем связям и валентным углам по формуле:

$$E_{SB} = \sum_{y_{2,T,bi}/c_{6,R,3,u}} \frac{1}{2} K_{SB}(r - r_0)(\Theta - \Theta_0).$$
(3.4.3)

Чтобы вычислить поправку, учитывающую внеплоскостные деформации необходимо найти искомые суммы по всем группам атомов, составляющих тригональную плоскую структуру с помощью формулы:

$$E_{OOP} = \sum_{y_{27bi}} K_B \left( (\Theta - \Theta_0)^2 + FS(\Theta - \Theta_0)^6 \right).$$
(3.4.4)

Видно, что при рассмотрении конкретного угла функция энергии сопоставима с функцией изгиба валентных углов, при этом независимым переменным служит угол, заключенный между связью и плоскостью, где расположены атомы в недеформированном состоянии.

Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий, описывающая взаимодействие атомов в виде притяжения на больших расстояниях и отталкивания на малых в MM + определяется выражением:

$$E_{VDW} = \sum_{i} \sum_{j} \left( \alpha \cdot \exp(-12.5/R) - \beta \cdot R^6 \right), \qquad (3.4.5)$$

где  $R = r_{ij} / (R_i^* + R_j^*)$ , а  $R_i^*$  и  $R_j^*$  – значения ван-дер-ваальсовых радиусов, при этом суммирование идет по всем валентно не связанным атомам.

В указанных выше выражениях константы  $K_s$ ,  $K_b$ ,  $K_{SB}$ ,  $K_B$ , CS, SF,  $\alpha$ ,  $\beta$  экспериментальные параметры, определяемые с точностью до постоянного множителя, зависящего от выбора системы единиц.

Для двухатомной молекулы Si<sub>2</sub> метод MM + дает значение длины связи 2.22 Å при экспериментальном значении 2.25 Å, т.е. отклонение не превышает 1.3%, расчет квантовохимическим полуэмпирическим методом PM3 дает дли-

ну связи 2.29 Å (отклонение от экспериментального 1.8%) [156, 168]. Данный пример наглядно показывает, что применение метода силовой механики ММ + при определении оптимальной геометрии дает ошибку сопоставимую с довольно точным квантовохимическим методом.

Для определения квантовоэнергетических параметров кремниевых кластеров нами был использован полуэмпирический квантовохимический метод частичного пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием NDDO PM3. Выбор именно данного метода расчета обусловлен тем, что на данный PM3 является одним из наиболее точных, оптимизирован на большом числе экспериментальных данных (657 молекул, 18 параметров для каждого элемента) [136, 137]. Кроме того, большинство остальных полуэмпирических методов дают для тяжелых элементов качественно некорректные результаты, возникает проблема сходимости вариационного метода. Применение неэмпирического метода Хартри-Фока, а также методов функционала плотности связано не только с огромными затратами машинного времени расчета, но с проблемами выбора базиса, обменного и корреляционного потенциала, оценки электронной корреляции и т.д.

Заряд на атомах определялся по методу Малликена:

$$q_{i} = Z_{i} - \left(2\sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(i) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(i,j)S_{\alpha\beta}(i,j)\right),$$

$$i < j, \alpha < \beta,$$
(3.4.6)

где  $Z_i$  – заряд ядра атома i,  $P_{\alpha\alpha}(i)$  – электронная заселенность орбитали  $\alpha$  на атоме i,  $S_{\alpha\beta}(i,j) = \int \chi_{\alpha}(i)\chi_{\beta}(j)dV$  – интеграл перекрывания орбиталей  $\alpha$  и  $\beta$ атомов i и j,  $P_{\alpha\beta}(i,j)S_{\alpha\beta}(i,j)$  – половина от электронной заселенности перекрывания орбиталей  $\alpha$  и  $\beta$  атомов i и j.

В приведенной таблице 3.13 представлены геометрические структуры оптимизированных методом MM + некоторых кремниевых фуллеренов, указаны классы симметрии структур, а также рассчитанные средние длины связей. В таблице 3.14 отражены результаты квантовохимических расчётов энергетических параметров исследуемых структур.

Таблица 3.13. Внешний вид атомной структуры оптимизированных



кремниевых фуллеренов.

Структура	2 <i>S</i> +1	$E_{ce}, eV$	$E_{c e/am}, eV$	$E_{HOMO}, eV$	$\Delta E, eV$
Si <sub>20</sub>	1	-77.23	-3.86	-7.46	2.66
$H_{20}Si_{20}$	1	-143.29	-3.58	-9.18	6.71
CuSi <sub>20</sub>	2	-90.94	-4.33	-7.90	3.26
CaSi <sub>20</sub>	1	-110.40	-5.26	-7.71	3.11
Si <sub>28</sub>	1	-114.65	- 4.09	-7.96	4.33
H <sub>28</sub> Si <sub>28</sub>	1	-199.03	-3.55	-8.80	6.21
CuSi <sub>28</sub>	2	-120.91	-4.17	-7.55	3.04
CaSi <sub>28</sub>	1	-141.79	- 4.89	-7.51	3.03
Si <sub>36</sub>	1	-149.56	-4.15	-7.97	3.72
H <sub>36</sub> Si <sub>36</sub>	1	-254.06	-3.53	-8.75	6.07
CuSi <sub>36</sub>	2	-154.97	-4.18	-8.00	3.8
CaSi <sub>36</sub>	1	-170.72	-4.62	-7.62	3.00
Si <sub>40</sub>	1	-166.18	-4.15	-8.03	3.82
$H_{40}Si_{40}$	1	-281.70	-3.52	-8.59	5.89
Cu <sub>4</sub> Si <sub>40</sub>	2	-194.18	-4.41	-7.51	2.29
Ca <sub>4</sub> Si <sub>40</sub>	1	- 288.95	- 6.57	- 6.88	2.13
Si <sub>50</sub>	1	- 209.94	-4.20	-7.67	3.06
H <sub>50</sub> Si <sub>50</sub>	1	-350.08	-3.50	-8.57	5.79
Cu <sub>4</sub> Si <sub>50</sub>	2	-225.46	-4.18	-7.19	2.25
Ca <sub>4</sub> Si <sub>50</sub>	1	-319.95	-5.93	-6.75	2.29
Si <sub>60</sub>	1	-255.25	-4.25	-7.98	3.88
H <sub>60</sub> Si <sub>60</sub>	1	- 427.00	-3.56	-8.57	5.73
Cu <sub>4</sub> Si <sub>60</sub>	2	- 261.81	- 4.09	- 6.90	2.21
Cu <sub>4</sub> Si <sub>60</sub>	1	-352.24	-5.50	-7.09	2.67

Таблица 3.14. Рассчитанные характеристики кремниевых фуллеренов.

Выполненные расчеты по оптимизации атомной структуры кремниевых фуллеренов и определению квантово-энергетических параметров позволяют сделать следующие выводы.

Атомный остов составлен на основе пятиугольников и шестиугольников с типом связи sp2, не характерным для кристаллических кремниевых структур. Среднее межатомное расстояние кремниевых фуллеренов примерно соответствует длине связи в кристаллическом кремнии.

Все представленные наноструктуры являются энергетически устойчивыми, поскольку имеют отрицательное значение энергии связи. Однако, для чисто кремневых фуллеренов удельная энергия связи невелика и примерно в 1.5 раза меньше чем для соответствующих углеродных структур (6-7 эВ) [203, 204], что на данный момент осложняет существование однозначной методики их получения и экспериментального исследования. Увеличения энергии связи можно добиться, помещая в центр структуры металлические атомы или гидрированием структур. Характерно, что энергия связи для наноформ Cu<sub>m</sub>Si<sub>n</sub> меньше, чем для структур Ca<sub>m</sub>Si<sub>n</sub>, что можно объяснить большей разницей электроотрицательностей между кремнием (1.95) и кальцием (1.0) по отношению к кремнию (1.95) и меди (1.7 [193]). Для достижения максимальной устойчивости кремниевых фуллеренов необходимо чтобы внутри структуры располагалось максимально возможное число атомов металла, т.к. согласно выполненным расчетам, с увеличением внешнего радиуса фуллерена ослабевает связь атомов металла с кремниевым каркасом и, соответственно уменьшается удельная энергия связи.

Инкапсулирование исследуемых структур металлическими атомами приводит к повышению Е<sub>номо</sub>, однако, для структуры с 36 атомами кремния при добавлении меди данная зависимость нарушается поскольку в этом случае металл практически не связан с кремниевым остовом. При гидрировании кремниевого фуллерена вакантные связи насыщаются, что способствует значительному понижению верхнего заполненного уровня и увеличению разницы Е<sub>LUMO</sub> – Е<sub>номо</sub> и возрастанию работы выхода. Как показал выполненный расчет, квантовоэнергетические параметры кремниевых фуллеренов весьма чувствительны к различного рода примесям. Таким образом, меняя структуру фуллерена можно получать материалы с заведомо необходимыми свойствами, в частности величину работы выхода, электронного сродства и ширину  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  щели т.е. аналога запрещенной зоны объемного материала.

### § 3.5. Моделирование электронной структуры кремниевых напряженных наночастиц

Большой интерес на сегодняшний день вызывают исследования свойств кремниевых наноструктур, получаемых на подложках с параметрами решетки, отличными от кристаллического кремния, и находящихся по этой причине в напряженном состоянии. Одной из наиболее распространенных таких подложек монокристаллический получений нанокремния является германий для [38, 39, 113]. Согласно литературным данным, при теоретическом анализе кремниевых наноструктур на подложках обычно учитывают только обрыв кристаллической решетки в одном или двух направлениях [205, 206], но не конечное число атомов и наличие подложки. Использование некоторых общих модельных представлений о квантовых объектах также не всегда позволяет объяснять возникающие эффекты и особенности тех или иных структур. Поэтому необходимо более детальное рассмотрение свойств кремниевых наноструктур на под-ложках в плане учета ограниченности числа атомов в кластере и взаимодействия граничных атомов кластера с подложкой.

Интерес к кремниевым кластерам связан также с их ролью в технологическом процессе осаждения аморфного кремния. Отдельные работы посвящены изучению простейших примеров таких структур. Например, в [207] методом функционала плотности рассчитаны структуры нескольких гидрированных фрагментов алмазной решетки с количеством атомов кремния от 6 до 14. В данном параграфе выполнен расчет некоторых электронных свойств напряженных кремниевых наночастиц на германиевой подложке, учитывающий эффекты взаимодействия граничных атомов кластера с подложкой.

*Метод расчета.* На практике для расчета оптимальной геометрии макромолекул и нанообъектов используют, как правило, методы силовой механики и молекулярной динамики. В настоящее время одним из наиболее проверенных экспериментально является метод MM +, являющийся модификацией силового поля MM2 [202]. Основными усовершенствованиями MM + по отношению MM2 являются то, что расчет энергии деформации растяжения учитывается с точностью до членов третьего порядка, а энергия деформации валентных углов вычисляется с включением членов шестого порядка.

Для исследования электронных свойств кремниевых кластеров нами был использован полуэмпирический квантовохимический метод частичного пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием NDDO PM3 [137, 156]. Заряд на атомах определялся по методу Малликена [39, 156].

Предварительно расчеты нами были также выполнены в рамках расширенного метода Хюккеля и различными полуэмпирическими методами модификаций пренебрежения дифференциальным перекрыванием (CNDO, INDO, ZINDO/1, MINDO3, MNDO). Однако эти методы, являющиеся более грубыми, не всегда выдавали даже качественно верные результаты, не всегда достигалась сходимость метода. В частности, расчет расширенным методом Хюккеля давал значение HOMO - LUMO щели 0.15 эВ, что намного меньше, чем ширина запрещенной зоны объемного кремния, а заряд на поверхности, так же как при расчетах методами CNDO, INDO, ZINDO/1, MINDO3, получался отрицательным, что противоречит эксперименту, сходимость метода MNDO отсутствовала. Метод NDDO AM1 показал результаты, близкие к результатам метода PM3, но для кремниевых нанокластеров сходимость метода AM1 существенно хуже сходимости метода PM3. Вышесказанное можно объяснить тем, что большинство квантовохимических полуэмпирических методов оптимизировано для расчетов органических, углеродных соединений [189, 208]. Кроме того, известны работы по включению в базис метода РМЗ *d*-орбиталей (метод PM3(tm)) [209]. Однако на данный момент в литературе нет достаточного количества расчетов, позволяющих судить о преимуществах метода PM3(tm) по отношению к методу PM3. Применение неэмпирического метода Хартри– Фока, а также методов функционала плотности связано не только с огромными затратами машинного времени расчета, но с проблемами выбора базиса, обменного и корреляционного потенциала, оценка электронной корреляции и т.д.

Для учета влияния деформации и взаимодействия с подложкой на свойства структуры были рассмотрены четыре вида кремниевых нанокристаллов:

Структура 1. Кремниевый нанокристалл как кластер идеальной решетки недеформированного кремния (с постоянной решетки 5.431 Å). В качестве объекта исследования была выбрана структура из 8 элементарных кристаллических ячеек ( $2 \times 2 \times 2$ ), при этом атомы, имеющие только одну связь, удалялись. В итоге получили структуру из 51 атома (Si<sub>61</sub>), приведенную на рис. 3.10. На данном рисунке поверхностные атомы с двумя незаполненными связями имеют порядковые номера 1-24, промежуточные (имеющие три связи) – 25-34, внутренние (имеющие четыре связи) – 35-51.



Рис. 3.10. Атомная структура недеформированной наночастицы Si<sub>51</sub>.

Структура 2. Кремниевый нанокристалл Si<sub>51</sub> как кластер монокристаллического кремния, растянутый вдоль плоскости (001) и сжатый в направлении [001]. Величина растяжения в направлениях [100] и [010] выбиралась 4% (разница постоянных решеток кремния и германия), величина сжатия в направлении [001], согласно [17, 113], определена как 3.1%.

Структура 3. Исходная кремниевая структура вида 2 оптимизировалась методом ММ +, при этом координаты нижних атомов (1-4 на рис. 3.10) фиксировались для моделирования сцепления с подложкой.

Структура 4. В исходной структуре вида 2 эффекты взаимодействия граничных атомов кремниевого кластера (атомы 1-4 на рис. 3.10) с германиевой подложкой учитывалось путем насыщения водородом ненасыщенных связей этих атомов. Затем геометрия структуры оптимизировалась методом MM +, при этом положения граничных атомов кремния, насыщенных водородом, оставались фиксированными. В данном случае насыщение незаполненных связей атомов кремния, граничащих с подложкой, именно водородом объясняется близкими значениями электроотрицательностей водорода и германия [191]. Отметим, что визуальные отличия структур 2-4 от структуры 1 в масштабах рис. 3.10 почти не заметны.

Для указанных выше структур 1-4 были определены координаты и эффективные заряды атомов наноструктур, позволяющие судить о степени заселенности орбиталей и распределении электростатического потенциала внутри нанокристалла и вблизи его поверхности.

Как показал анализ оптимизированной методом MM + структуры 3, длины связей близлежащих атомов кремния в этой структуре, не учитывающей взаимодействия атомов кластера с атомами подложки, лежат в интервале от 2.329 Å до 2.376 Å (среднее значение 2.349 Å), с учетом взаимодействия с подложкой (структура 4) длины связей составляют от 2.309 Å до 2.384 Å, при этом среднее значение незначительно уменьшилось до 2.348 Å. Для обеих структур наибольшие значения длин связей характерны для внутренних областей нанокластеров. Для структур 1 и 2, которые не оптимизировались, средние длины

связей были определены согласно [17, 113] по значениям постоянных решеток монокристаллического кремния с учетом деформаций решетки и составили 2.352 Å и 2.391 Å, соответственно. Таким образом, при переходе от структуры 1 к структуре 2 средняя длина связи за счет деформации растяжения, естественно, возрастает, однако последующая оптимизация структуры возвращает среднюю длину связи к значению близкому, но несколько меньшему, чем для кристаллического кремния (структура 3), а заключительный учет взаимодействия граничных атомов кластера с подложкой приводит к ее дальнейший уменьшению (структура 4).

В табл. 3.15 приведены рассчитанные эффективные заряды всех атомов для наноструктур 1-4, а в табл. 3.16 – средние заряды атомов в этих структурах в зависимости от числа насыщенных связей. Как следует из этих таблиц, распределение заряда и электронная заселенность атомов в значительной степени зависит от геометрии структуры, что согласуется с результатами работ [155, 156, 195]. Причем, наиболее существенно меняется величина среднего заряда при переходе к структуре 4, тогда как для структур 1-3 средние значения зарядов изменяются менее значительно. Для всех рассматриваемых структур средний заряд атомов на поверхности положителен (~+0.2e), а внутренних – отрицателен (~-0.2e).

Таким образом, и потенциал на поверхности положителен по отношению к внутренней части структуры, а концентрация свободных носителей заряда на поверхности выше, чем в объёме, что подтверждается экспериментальными данными по исследованиям свойств поверхности объемных кристаллов кремния [17]. При этом заряд положителен лишь для атомов, имеющих по две незаполненных связи. Заметим, что в структурах 1–3, в которых не учитывается взаимодействие с подложкой и которые фактически представляют изолированный кластер в вакууме, граничные атомы кремния (1–4) по величине заряда не отличаются от прочих поверхностных атомов.

N⁰	Номер	кремниев	ой струк	гуры	N⁰	Номер кремниевой структуры			гуры
Атома	1	2	3	4	Атома	1	2	3	4
1	0.315	0.249	0.258	0.173	27	- 0.053	- 0.091	- 0.086	-0.015
2	0.118	0.111	0.127	0.076	28	-0.171	- 0.228	-0.236	-0.139
3	0.293	0.299	0.333	0.067	29	-0.143	-0.164	-0.159	- 0.01
4	0.115	0.112	0.127	0.064	30	- 0.090	- 0.104	-0.055	-0.041
5	0.191	0.198	0.191	0.377	31	- 0.232	-0.170	-0.163	-0.171
6	0.184	0.198	0.191	0.373	32	- 0.169	-0.171	-0.163	-0.171
7	0.252	0.329	0.312	0.303	33	-0.165	-0.119	-0.151	-0.143
8	0.314	0.329	0.312	0.298	34	-0.143	-0.118	-0.151	-0.140
9	0.127	0.138	0.108	0.154	35	- 0.270	- 0.263	-0.251	-0.118
10	0.114	0.138	0.108	0.157	36	- 0.201	-0.192	-0.201	-0.188
11	0.195	0.215	0.19	0.215	37	- 0.297	-0.192	-0.201	-0.185
12	0.184	0.215	0.19	0.215	38	- 0.239	-0.215	-0.221	-0.248
13	0.278	0.286	0.297	0.236	39	- 0.259	- 0.214	-0.221	-0.248
14	0.255	0.286	0.297	0.233	40	- 0.266	- 0.271	-0.270	-0.248
15	0.333	0.267	0.287	0.284	41	- 0.270	-0.271	-0.270	-0.244
16	0.293	0.268	0.287	0.288	42	- 0.227	- 0.207	-0.216	-0.195
17	0.300	0.295	0.271	0.268	43	- 0.224	- 0.207	-0.216	-0.193
18	0.253	0.294	0.271	0.264	44	- 0.205	- 0.28	-0.299	-0.297
19	0.127	0.122	0.105	0.101	45	- 0.222	- 0.257	-0.239	-0.224
20	0.117	0.122	0.105	0.102	46	- 0.255	- 0.231	-0.251	-0.271
21	0.194	0.172	0.189	0.18	47	- 0.261	- 0.256	-0.239	-0.22
22	0.189	0.172	0.189	0.179	48	- 0.224	- 0.225	-0.219	-0.204
23	0.295	0.221	0.252	0.237	49	- 0.082	-0.110	-0.070	-0.138
24	0.275	0.222	0.252	0.238	50	-0.218	- 0.257	-0.264	-0.251
25	- 0.094	- 0.095	- 0.092	- 0.07	51	- 0.238	- 0.257	-0.264	-0.252
26	- 0.092	- 0.091	- 0.086	-0.016					

(в единицах элементарного заряда е).

Положение атома	Число атомов	Номер кремниевой структуры				
		1	2	3	$4^{*}$	
Поверхностные (2 связи)	24 (NoNo $1-24$ )	0.221	0.219	0.219	0.235	
Промежуточные (3 связи)	$10 (N_2N_2 25 - 34)$	-0.135	-0.135	-0.134	-0.092	
Внутренние (4 связи)	17 (№№35-51)	-0.233	-0.230	-0.230	-0.219	

Таблица 3.16. Средние значения эффективных зарядов атомов наноструктур (в единицах элементарного заряда е).

\*Граничные атомы (1 – 4) при расчете средних зарядов в структуре 4 не учитывались.

Средние эффективные заряды на этих атомах для структур 1, 2 и 3 составляют соответственно +0.210, +0.193 и +0.211*e*. Тем не менее, учет взаимодействия граничных атомов с подложкой германия (насыщенные водородом) в структуре 4 приводит к значительному уменьшению среднего заряда на этих атомах – до величины +0.095*e*. Несмотря на это, данные атомы сохраняют знак заряда (положительный) и, соответственно, положительный потенциал, что качественно верно – электроотрицательность германия (2.0) несколько выше, чем кремния (1.9) [191]. К тому же, как следует из эксперимента, на границе раздела объемных кристаллов Ge и Si в кремнии возникает положительный заряд [17]. Существенное изменение зарядов на атомах структур в приконтактной области свидетельствует о необходимости учета наличия граничных условий при расчете электронных свойств кремниевых наноструктур на подложках.

На основе рассчитанных нами методом РМЗ энергетических параметров, представленных в табл. 3.17, и плотности состояний на рис. 3.11 можно сделать вывод, что при деформации растяжения нанокластера кремния (структура 2) поднимается положение нижнего незаполненного и верхнего заполненного состояния, причем положение верхнего заполненного состояния изменяется более существенно.

	Номер кремниевой структуры						
Характеристика	1 1 1 5 51						
	1	2	3	4			
Энергия связи	-193.54	-192.37	-193.44	-218.70			
Верхнее заполненное состояние	-7.16	-7.15	-7.18	-7.05			
Нижнее незаполненное состояние	-4.86	-4.75	-4.91	-4.73			
НОМО-ЦИМО щель	2.30	2.40	2.27	2.32			
Точечная группа симметрии	C <sub>3V</sub>	Cs	Cs	C <sub>1</sub>			

Таблица 3.17. Энергетические характеристики исследуемых



наноструктур (эВ).

Рис. 3.11. Значения плотности электронных состоянийв рассматриваемых кремниевых структурах 1, 4.

Отметим, что при переходе от структуры 1 к 4 плотность электронных состояний значительно не изменилась, появление небольшого дополнительного пика при 8 эВ можно объяснить насыщением граничных атомов кремния водородом (для структур 2, 3 данного пика нет и отличия плотности состояний от структуры 1 еще менее заметны). Величина энергетической щели между верхним заполненным состоянием и нижним незаполненным состоянием (HOMO -LUMO щель) для любого из рассматриваемых нанокластеров больше ширины запрещенной зоны объемного кристалла, что качественно верно [155, 156, 191, 195]. Полученное в расчетах смещение нижнего незаполненного состояния соответствует изменению положения дна зоны проводимости в объемном кристалле [17].

Следственно, резюмируя вышеуказанное, можно сделать следующие выводы.

1. Расчет оптимальной атомной структуры напряженных кремниевых наноструктур методом силовой динамики ММ + представляет существенный разброс длин связей в этих структурах. При оптимизации атомной структуры необходимо учитывать влияние подложки.

2. Перенос электронного заряда в кремниевых наноструктурах осуществляется от поверхностных атомов к внутренним, т.е. атомы поверхности являются донорами. Взаимодействие граничных атомов с подложкой германия приводит к значительному уменьшению среднего заряда на этих атомах при сохранении его знака, т. е. на границе раздела нанокластер кремния – подложка германия в области нанокластера имеется эффективный положительный заряд.

3. Энергетическая щель между верхним заполненным состоянием и нижним незаполненным состоянием напряженной структуры изменяется при деформации незначительно. Для напряженного нанокристалла кремния верхний заполненный и нижний незаполненный уровни расположены выше, чем в ненапряженном нанокристалле.

4. Значительное изменение рассчитанных электронных свойств напряженных кремниевых структур при учете взаимодействия с подложкой свидетельствует о том, что в расчетах электронных свойств полупроводниковых наноструктур на подложке следует не только оптимизировать геометрию, но и необходимо учитывать условия на границе раздела.
## Выводы и результаты третьей главы

1. Выполнен расчет и анализ атомного строения, электронных и кинетических характеристик полупроводниковых кремниевых наночастиц с малым числом атомов (Si<sub>2</sub>-Si<sub>10</sub>). Рассмотрено влияние заряда структуры на физические параметры наночастицы, определяющие свойства переноса заряда. Показано, что наиболее близкие к экспериментальным значениям работы выхода электрона  $I_1$  и первого сродства к электрону  $A_1$  показывает квантохимический метод PM3, а наибольшее отклонение – метод ЕНТ. Показана энергетическая стабильность кремниевых наноформ.

2. Представлены результаты оптимизации атомной структуры и расчета электронных и транспортных характеристик кремниевых кластеров с плотной атомной упаковкой  $Si_{13}$  и кремниевых наночастиц инкапсулированных атомами переходных металлов (Cu, Zn, Fe, Ni), позволившие показать, что инкапсулирование кремниевых наночастиц атомами переходных металлов приводит к увеличению энергии связи.. Показано, что внешнее электрическое поле и величина заряда кремниевых наноструктур  $Si_{13}$  и MetalSi<sub>12</sub> существенно изменяет их энергетический спектр и кинетические свойства. Дипольный момент наночастиц  $Si_{13}$  и MetalSi<sub>12</sub> изменяется пропорционально величине внешнего электрического поля. Представленные результаты расчетов атомной и электронной структуры кремниевых фуллеренов показывают стабильность данных структур. Показано, что гидрирование и инкапсулирование кремниевых фуллеренов атомами металлов увеличивают их энергию связи.

3. Выполнен расчет некоторых электронных свойств напряженных кремниевых наночастиц на германиевой подложке, учитывающий эффекты взаимодействия граничных атомов кластера с подложкой. Определены координаты и эффективные заряды атомов наноструктур, позволяющие судить о степени заселенности орбиталей и распределении электростатического потенциала внутри нанокристалла и вблизи его поверхности. Показано, что в деформированных кластерах кремния на германиевой подложке положительный заряд распределяется на поверхности кластера, причем влияние подложки Ge приводит к переносу положительного заряда от кластера кремния к подложке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертационной работы кратко можно сформулировать следующим образом.

- Построена теоретическая модель расчета трехмерных распределений потенциалов при зондовых измерениях в объеме анизотропного полупроводника с плоскими границами. Предложены методики моделирования распределения потенциала в ограниченных анизотропных образцах при многозондовых измерениях с помощью методов разделения переменных и электрических изображений. В рамках разработанной теории рассчитаны величины эффектов концентрирования и растекания плотности тока.
- 2. Теоретически обоснованы новые методики исследования кинетических коэффициентов электронного переноса полупроводниковых материалов: восьмиконтактный метод нахождения компонент тензоров удельной электропроводности и холловской подвижности слоистых полупроводниковых структур; методика измерений удельных электропроводностей двуслойных полупроводниковых структур (в пренебрежении *p-n*-перехода между слоями) четырехзондовым методом с линейным расположением зондов.
- 3. Построена модель для расчета внутренних деформаций в структуре из кристаллических слоев кремния и германия. Выявлено, что увеличение отношения толщины подложки германия к толщине пленки кремния приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны в кремнии и двукратному возрастанию подвижности электронов в n-Si. Показан эффект концентрирования плотности тока проводимости в напряженных кремниевых слоях на германиевых подложках.
- 4. Путем квантовохимического моделирования выполнен анализ атомного строения, электронных и кинетических свойств полупроводниковых кремниевых наночастиц с малым числом атомов (Si<sub>2</sub>-Si<sub>10</sub>). Выявлены существенные моменты оптимизации атомной структуры, электронных и транспортных свойств сфероидальных кремниевых кластеров, позволившие показать,

146

что инкапсулирование кремниевых наночастиц атомами переходных металлов приводит к увеличению энергии связи.

5. Осуществлен расчет электронных свойств напряженных кремниевых наночастиц на германиевой подложке, показывающий, что в деформированных кластерах кремния на германиевой подложке положительный заряд распределяется на поверхности кластера, причем влияние подложки Ge приводит к переносу отрицательного заряда к кластеру кремния от германиевой подложки.

## ЛИТЕРАТУРА

- Получение и использование оптимизированных материалов из антимонида кадмия / А.А. Ащеулов [и др.] // Неорг. матер. – 1996. – Т. 32. – № 9. – С. 1049-1060.
- Снарский, А.А. Анизотропные термоэлементы (обзор) / А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов // ФТП. – 1997. – Т. 31. – № 11. – С. 1281-1298.
- Полупроводниковые тензодатчики / под ред. М. Дина; пер. с англ. А.Ф. Городецкого; под ред. Н. П. Раевского. - М.: Энергия, 1965. - 215 с.
- 4. Эрлер, В. Электрические измерения неэлектрических величин полупроводниковыми тензорезисторами / В. Эрлер, Л. Вальтер. – М.: Мир, 1974. – 285 с.
- Электрические свойства проводящего полидиацетилена ТНD / Е.Г. Гук [и др.] // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 778-782.
- Анизотропия проводимости пленок Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te с периодическим микрорельефом поверхности, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии / П.А. Бахтин [и др.] // Автометрия. – 2002. – № 2. – С. 83-91.
- Медведкин, Г.А. Влияние диффузионной длины и поверхностной рекомбинации на поляризационную квантовую эффективность анизотропных кристаллов / Г.А. Медведкин // ФТП. – 2000. – Т. 34. – № 5. – С. 537-540.
- Мельничук, А.В. Влияние анизотропии на дисперсию поверхностных плазмон-фононных поляритонов карбида кремния / А.В. Мельничук, Ю.А. Пасечник // ФТТ. – 1998. – Т. 40. – № 4. – С. 636-639.
- Снарский, А.А. Генерация третьей гармоники в сильно анизотропных средах вблизи порога протекания / А.А. Снарский, А.М. Слипченко, А.М. Сатанин // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – № 2. – С. 53-57.
- 10.Богданов, Е.В. Эффект Сасаки-Шибуи в Ві<sub>1-х</sub>Sb<sub>x</sub> / Е.В. Богданов // ФТП. 1991. Т. 25. № 11. С. 2028-2032.
- 11.Гальвано-анизотропные эффекты в дифосфиде цинка / Л.А. Битюцкая [и др.]
  // ФТП. 1981. Т. 15. № 10 С. 2043-2045.
- 12. Маренкин, С.Ф. Электрические и оптические свойства диарсенидов кадмия

и цинка / С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, Д.И. Пищиков // Неорг. матер. – 1992. – Т. 28. – № 9. – С. 1813-1828.

- 13.Семизоров, А.Ф. Анизотропия термоэлектрических и гальваномагнитных свойств CdSb / А.Ф. Семизоров // Неорг. матер. – 1998. – Т. 34. – № 8. – С. 924-927.
- 14. Тагиев, М.М. Анизотропия электрофизичеких свойств экструдированных образцов Bi<sub>85</sub>Sb<sub>15</sub>, легированного свинцом и теллуром / М.М. Тагиев, Ф.С. Самедов, Д.Ш. Абдинов // Неорг. матер. – 1999. – Т. 35. – № 3. – С. 296-299.
- 15.Параметры экситонов моноклинного диарсенида цинка / А.И. Козлов [и др.]
   // ФТП. 2002. Т. 36. № 7. С. 809-811.
- 16.Полупроводниковые соединения группы А<sup>II</sup>В<sup>V</sup> / В.Б. Лазарев [и др.]. М.: Наука, 1977. 148 с.
- 17.Баранский, П.И. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов / П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. – Киев: Наукова думка, 1975. – 704 с.
- 18.Маренкин, С.Ф. Анизотропия электрических свойств монокристаллов CdAs<sub>2</sub>
  / С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, В.Б. Лазарев // Неорг. матер. 1989. Т. 25.
   № 8. С. 1240-1243.
- 19.Получение, кристаллическая структура и оптические свойства тонких пленок ZnAs<sub>2</sub> / С.Ф. Маренкин [и др.] // Неорг. матер. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 937-939.
- 20.Херринг, К. Теория явлений электронного переноса и потенциала деформации для полупроводников со многими минимумами на изоэнергетических поверхностях и с анизотропным рассеянием / К. Херринг, Э. Фогт // Проблемы физики полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 567-598.
- 21.Баранский, П.И. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский, В.В. Коломиец. – Киев: Наукова думка, 1977. – 270с.

- 22.Бойко, И.И. Электрические и фотоэлектрические свойства полупроводников с анизотропной проводимостью (обзор) / И.И. Бойко, В.А. Романов // ФТП. – 1977. – Т. 11. – № 5. – С. 817-835.
- 23.Баранский, П.И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. – Киев: Наукова думка, 1987. – 272 с.
- 24.Басс, Ф.Г. Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках / Ф.Г. Басс, В.С. Бочков, Ю.Г. Гуревич. М.: Наука, 1984. 288 с.
- 25.Transverse electric fild measurements in off-axis n-GaAs / J.E. Aubrey [et al.] // Semiconductor Science and Technology. 1992. V. 7. № 6. P. 861-862.
- 26.Снарский, А.А. Кинетические явления в макроскопически неоднородных анизотропных полупроводниках (обзор) / А.А. Снарский, П.М. Томчук // Украинский физический журнал. – 1987. – Т. 32. – № 1. – С. 66-92.
- 27.Самойлович, А.Г. Исследование вихревых термоэлектрических токов / А.Г. Самойлович, А.А. Снарский // ФТП. 1979. Т. 13. № 8. С. 1539-1547.
- 28.Bulat, L.P. Sasaki phenomenon thermoelectric analogue and its application to thin film sensors / L.P. Bulat, E.I. Demchishin // International Journal of Electronics. 1992. V. 73. № 5. P. 881-882.
- 29.Влияние анизотропии кристаллов на явления электронного переноса в полупроводниках / Н.Н. Поляков [и др.] // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2000. – № 4. – С. 63-68.
- 30.Хухрянский, М.Ю. Распределение потенциала и анизотропия свойств дифосфида и диарсенида цинка: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Михаил Юрьевич Хухрянский; Воронеж, 1995 – 149 с.
- 31.Вихревые токи в средах с анизотропной электропроводностью / Л.А. Битюцкая [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 1982. – Т. 8. – № 14. – С. 869-874.
- 32.Поляков, Н.Н. Кинетические явления в ограниченных анизотропных и неоднородных полупроводниках: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Николай

Николаевич Поляков; Липецк, 1995. – 308 с.

- 33.Филиппов, В.В. Кинетические и контактные явления в анизотропных и неоднородных полупроводниках: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Владимир Владимирович Филиппов; Липецк, 2004. – 160 с.
- 34.Кутасов, В.А. Влияние анизотропии поверхности постоянной энергии на термоэлектрическую эффективность твердых растворов n-Bi<sub>2</sub>(Te,Se,S)<sub>3</sub> / B.A. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов // ФТТ. – 1999. – Т. 41. – № 2. – С. 187-192.
- 35.Житинская, М.К. Эффекты Нернста-Эттинсгаузена, Зеебека и Холла в монокристаллах Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – № 7. – С. 41-46.
- 36.Филиппов, Ю.Ф. Электромагнитные волны в круглом стержне при произвольном направлении внешнего магнитного поля либо оси анизотропии / Филиппов Ю.Ф. // ЖТФ. – 1997. – Т. 67. – № 7. – С. 86-91.
- 37.Крылов, Б.В. Слабопроводящая анизотропная среда в переменном электрическом поле / Б.В. Крылов, В.Е. Ленарский // ЖТФ. – 1998. – Т. 68. – № 4. – С. 71-74.
- 38.Filimonov, S.N. Influence of strain on binding energies of Si atoms at Ge(111) surfaces / S.N. Filimonov, B. Voigtlander // Surface Science – 2002. – V. 512. – № 1. – P. L335-L340.
- 39.Исследование влияния углерода на свойства гетероструктур Si/SiGe / М.Я. Валах [и др.] // ФТП. 2003. Т. 37. № 4. С. 460-464.
- 40.Электрические свойства слоистых монокристаллов FeGaInS<sub>4</sub> на переменном токе / Н.Н. Нифтиев [и др.] // ФТП. 2009. Т. 43. № 11. С. 1447-1449.
- 41.Пашаев, А.М. Исследование гетеропереходов на основе слоистых полупроводников / А.М. Пашаев, Г.М. Мамедова // Тезисы докладов VI Российской конференции по физике полупроводников. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2003. – С. 324-325.
- 42.Неволин, В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин. М.: Техносфера, 2006. – 160 с.

- 43.Драгунов, В.П. Основы наноэлектроники / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный,
  В.А. Гридчин. М.: Физматкнига, 2006. 496 с.
- 44.Ando, T. Electronic properties of two-dimensional systems / T. Ando,
  A.B. Fowler, F. Stern // Reviews of Modern Physics. 1982. V. 54. № 2. P. 437-672.
- 45.Филиппов, В.В. Моделирование деформаций и зонной диаграммы гетероструктуры кремний-германий / В.В. Филиппов, А.Н. Власов, Е.Н. Бормонтов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 3. – С. 282-287.
- 46.Полякова, А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов / А.Л. Полякова. М.: Энергия, 1979. 168 с.
- 47.Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
- 48. Аскеров, Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М. Аскеров. М.: Наука, 1985. 320 с.
- 49.Най, Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Дж. Най. – М.: Мир, 1967. – 380 с.
- 50.Джексон, Дж. Классическая электродинамика / Дж. Джексон. М.: Мир, 1965. 702 с.
- 51.Поляков, Н.Н. К выводу формулы сопротивления растекания для плоского контакта круглой формы / Н.Н. Поляков, В.Л. Коньков // Известия вузов. Физика. – 1970. – № 9. – С. 100-105.
- 52.Погосов, В.В. Введение в физику зарядов и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, наноразмерные системы / В.В. Погосов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
- 53.Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.
   М.: Физматлит, 2003. 656 с.
- 54.Павлов, Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л.П. Павлов. – М.: Высшая школа, 1987. – 240 с.
- 55.Янке, Е. Специальные функции / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. М.: Наука,

1968. – 344 c.

- 56. Филиппов, В.В. Моделирование распределений потенциала при зондовых измерениях в анизотропных полупроводниках / В.В. Филиппов // Вести вузов Черноземья. – 2011. - № 3. – С. 12-16.
- 57.Поляков, Н.Н. Измерение сопротивления контактов металл-полупроводник путем определения сопротивления растекания / Н.Н. Поляков, С.В. Мицук, В.В. Филиппов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С. 35-39.
- 58. Маренкин, С.Ф. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. / С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан. 2010. Минск: Вараскин. 224 с.
- 59.Влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в слоистых полупроводниковых ферромагнетиках TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> / Р.Г. Велиев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – №9. – С. 1175-1178.
- 60.Филиппов, В.В. Методы измерения и контроля коэффициентов электронного переноса анизотропных полупроводников / В.В. Филиппов, Н.Н. Поляков. – Липецк: ЛГПУ. – 2011. – 112 с.
- 61.Филиппов, В.В. Методика определения удельной электропроводности и подвижности носителей заряда в слоистых полупроводниковых материалах / В.В. Филиппов // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – Т. 50, № 4 – С. 136-139.
- 62.Филиппов, В.В. Зондовые измерения распределения потенциала в анизотропных полупроводниковых кристаллах и пленках / В.В. Филиппов, А.Н. Власов // Известия вузов. Электроника. 2012. № 1. С. 48-53.
- 63.Филиппов, В.В. Восьмизондовый метод совместных измерений электропроводимости и коэффициента Холла анизотропных полупроводниковых пленок / В.В. Филиппов, Н.Н. Поляков, С.В. Мицук // Известия вузов. Электроника. – 2006. – № 4. – С. 81-87. (совпадает со следующей главой)
- 64. Алфёров, Ж.И. О состоянии и перспективах развития полупроводниковой электроники в России / Ж.И. Алфёров // Нано- и микросист. техн. 2005. № 8. С. 2-19.

- 65. Асеев, А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники / А.Л. Асеев // Российские нанотехнологии. 2006.
   Т. 1. № 1-2. С. 97-110.
- 66.Наноматериалы и нанотехнологии / Ж.И. Алферов и др. // Нано- и микросист. техн. - 2003. - № 8. - С. 2-13.
- 67.Алфёров, Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж.И. Алфёров // Физ. и техн. полупр. 1998. Т. 32. № 9. С. 3-18.
- 68. Формирование наноструктур в системе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs / H.H. Безрядин [и др.] // Физ. и техн. полупр. - 2005. - Т. 39. - № 9. - С. 1025-1028.
- 69.Hall, H. H. The effects of pressure and temperature on the resistance of p-n-junction in Ge / H.H. Hall, J. Bardeen, G.L. Pearson // Phys. Rev. 1951. V. 84.
   № 1. P. 129-132.
- 70.Rindner, W. Resistance of elastically deformed shallow p-n-junction I / W. Rindner // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – № 8. – P. 2479-2483.
- 71.Полякова, А.Л. Физические принципы работы полупроводниковых датчиков механических величин / А.Л. Полякова // Акустический журнал. 1972. Т. 18. № 1. С. 1-22.
- 72.Бир, Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
- 73. Неизвестный, И.Г. Использование напряженного кремния в МДПтранзисторах и КМОП структурах / И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин // Микроэлектроника. - 2009. - Т.38. - № 2. - С. 88-98.
- 74.Lee, M.L. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors / M.L. Lee, E.A. Fitzgerald // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 1. P. 011101.
- 75.Si/Ge наноструктуры для применений в оптоэлектронике / А.Г. Макаров [и др.] // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – № 1. – С. 53-59.
- 76.Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина М.: Техносфера, 2005. 448 с.
- 77. Герасименко, Н.Н. Кремний материал наноэлектроники / Н.Н. Герасимен-

ко, Ю.Н. Пархоменко. – М.: Техносфера, 2007. – 352 с.

- 78.Grimmeiss, H.G. Silicon–germanium a promise into the future? /
   H.G. Grimmeiss // ΦΤΠ. 1999. T. 33 №. 9. C. 1032-1034.
- 79.Орлов, Л.К. Проблема селективного легирования в методе гибридной эпитаксии и электрофизические свойства квантово-размерных гетероструктур Ge/GeSi / Л.К. Орлов, Р.А. Рубцова, Н.Л. Орлова // ФТП. – 1999. – Т. 33. – №. 3. – С. 311-315.
- 80.Ismail, K. Si/SiGc CMOS: Can it Extend the Lifetame of Si? / K. Ismail // IEEE Int. Silid-St. Circuts Conf., 1997. – P. 116.
- 81.Получение фоточувствительных ячеек матричного модуля ИК диапазона 3-5 мкм на основе гетеропереходов Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si и исследование их характеристик / В.И. Машанов [и др.] // Микроэлектроника. –1998. Т. 27. № 6. С. 412-418.
- 82.Rucker, H. Tailoring dopant diffusion for advanced SiGe:C heterojunction bipolar transistors / H. Rucker, B. Heinemann // Solid State Electronics. 2000. V. 44. № 5. P. 783-789.
- 83.Chattopadhyay, S. Photoresponse of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, heteroepitaxial p-i-n photodiodes / S. Chattopadhyay, P.K. Bose, C.K. Maiti // Solid State Electronics. 1999. V. 43. № 9. P. 1741-1745.
- 84.Usuda, K. Strain relaxation of strained-Si layers on SiGe-on-insulator (SGOI) structures after mesa isolation / K. Usuda [et al.] // Appl. Surf. Science. 2004. V. 224. № 1-4. P. 113-116.
- 85.Chleirigh, C.N. Super critical thickness SiGe-cnannel heterostructure p-tupe metal-oxide-semiconductor field-effect transistors using laser spike annealing / C.N. Chleirigh / J. of Appl. Phys. – 2008. - V. 103. - № 10. – P. 104501.
- 86.Ершов, А.В. Легирование и компенсация примеси при имплантации ионов в пленки α–SiGe / А.В. Ершов, А.Я. Машин, А.Ф. Хохлов // ФТП. 1998. Т. 3. № 10. С. 1260–1262.
- 87.On the performance of in situ B-doped  $P^+$  poly-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> gate matirial for nanometer scale MOS technology / M.Y.A. Yousif [et al.] // Solid State Electronics. –

2000. – V. 44. – № 8. – P. 1425-1429.

- 88.Design and fabrication of on-chip integrated poly-SiGe and poly-Si Peltier devices
  / D.D.L. Wijngaards [et al.] // Sensors and Actuators A. 2000. № 85. P. 316-323.
- 89.Ненашев, А.В. Пространственное распределение упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками / А.В. Ненашев, А.В. Двуреченский // ЖЭТФ. – 2000. – Т. 118. – № 3. – С. 570-578.
- 90.Связывание электронных состояний в многослойных напряженных гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками 2-го типа / А.И. Якимов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – № 4. – С. 189-194.
- 91.Возможности и основные принципы управления пластической релаксацией пленок GeSi/Si и Ge/Si ступенчато изменяемого состава / Ю.Б. Болховитянов [и др.] // Физика и техника полупроводников. –2008. – Т. 42. – № 1. – С.3-22.
- 92. Талочкин, А.Б. Релаксация механических напряжений в массиве квантовых точек Ge, полученных в Si / А.Б. Талочкин, В.А. Марков, В.И. Машанов // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 86. – № 5. – С. 397-400.
- 93.Пластическая релаксация пленок GeSi/Si(001), выращенных в присутствии сурфактанта Sb методом молекулярнрой эпитаксии / Ю.Б. Болховитянов [и др.] // ФТП. 2007. Т. 41. № 10. С. 1251-1256.
- 94.Электрические характеристики и зонная энергетическая диаграмма изотипного n-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/n-Si гетероперехода в релаксированных структурах / Л.К. Орлов [и др.] // ФТТ. 2004. Т. 46. № 11. С. 2069-2075.
- 95.Сибирев, Н.В. Зонная структура и спектр фотолюминесценции сверхрешетки Ge<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>/Ge<sub>0.1</sub>Si<sub>0.9</sub> с вертикально совмещенными квантовыми точками / Н.В. Сибирев // ФТП. – 2006. – Т. 40.– №. 2. – С. 230-234.
- 96.Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
- 97.Сиротин, С.Ю. Основы кристаллофизики / С.Ю. Сиротин, П.М. Шаскольская. – М.: Наука, 1979. – 639 с.
- 98.Магомедов, М.Н. О поверхностной энергии нанокристалла /
   М.Н. Магомедов // Журнал физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 829-838.

- 99.Strain partition of Si/SiGe and SiO<sub>2</sub> / SiGe on compliant substrates / H. Yina [et al.] // Applied Physics Letters. 2003. V. 82. № 22. P. 3853-3855.
- 100. Магомедов, М.Н. О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода / М.Н. Магомедов // Журнал неорг. химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 2057-2067.
- 101. Onsite matrix elements of the tight–binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys / Y.M. Niquet [et al.] // Phys. Rev. – 2009. – V. 79. – № 24. – P. 245201.
- 102. Combined structural and photoluminescence study of SiGe islands on Si substrates: comparison with realistic energy level calculations / M. Brehm [et al.] // New J. of Phys. – 2009. – V. 11. – № 6. – P. 063021.
- 103. Болховитянов Ю.Б. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных структур / Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев // Успехи физ. наук. – 2001. – Т. 171. - № 7. – С. 689-715.
- 104. Fabrication of conducting GeSi/Si micro- and nanotubes and helical microcoils /
   S.V. Golon [et al.] // Semicond. Sci. Technol. 2001. V. 16. № 3. P. 181-185.
- 105. Гольдман, Е.И. Новый подход к созданию наноэлектронных систем в размерно-квантующем потенциальном рельефе встроенных зарядов в изолирующих слоях у поверхности полупроводника / Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. - № 1. – С. 38-41.
- 106. Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy / J.C. Bean [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. V. 436. № 2. P. 436.
- 107. Capasso, F. Staircase solid-state photomultipliers and avalanche photodiodes with enhanced ionization rates ratio / F. Capasso, W.T. Tsang , G.F. William // IEEE Trans. on Electron Devices. – 1983. – V. 30. - № 4. – P. 381.
- 108. Jankovic, N.D. Enhanced performance virtual substrate heterojunction bipolar transistor using strained-Si/SiGe emitter / N.D. Jankovic, A. O'Neill // Semicond. Sci. Technol. – 2003. – V. 18. – № 9. – P. 901-906.
- 109. Lee, M.L. Hole mobility enhancements in nanometer-scale strained-silicon

heterostructures grown on Ge-rich relaxed  $Si_{1-x}Ge_x / M.L.$  Lee, E.A. Fitzgerald // J. of App. Phys. – 2003. – V. 94. – Nº 4. – P. 2590-2596.

- Strained silicon on SiGe: Temperature dependence of carrier effective masses /
  S. Richard [et al.] // J. of App. Phys. 2003. V. 94. № 8. P. 5088-5094.
- 111. Payet, F. Simulation of hole phonon–velocity in strained Si/SiGe metal–oxide–semiconductor transistor / F. Payet, N. Cavassilas, J.-L. Autran // J. of App. Phys. 2004. V. 95. № 2. P. 713-717.
- 112. Liu, L. Band discontinuities of Si/Ge heterostructures / L. Liu, G.S. Lee,
  A.H. Marshak // Solid State Electron. 1994. V. 37. № 3. P. 421-425.
- 113. Драгунов, В.П. Моделирование переноса носителей заряда в напряженных слоях на основе Ge и Si / В.П. Драгунов // Науч. вестн. НГТУ. – 2003. – № 2. – С. 71-84.
- 114. Iwata, H. Multiband simulation of quantum transport in nanoscale double–gate MOSFET / H. Iwata, T. Matsuda, T. Ohzone // Sol.-State Electr. 2009. V. 53. № 10. P. 1130-1134.
- 115. Silicon nanowire FETs with uniaxial tensile strain / S.F. Feste [et al.] // Sol.-State Electr. – 2009. – V. 53, № 12. – P. 1257-1262.
- 116. Искусственные подложки GeSi для гетероэпитаксии достижения и проблемы / Ю.Б. Болховитянов [и др.] // ФТП. – 2003. – V. 37. – № 5. – Р. 513-538.
- Scott, S.A. Elastically Strain Sharing Nanomembranes: Flexible and Transferable Strained Silicon and Silicon-Germanium Alloys / S.A. Scott, M.G. Lagally // J. Phys. D. 2007. –V. 40. № 4. R75 R92.
- 118. Strain relaxation of SiGe islands on compliant oxide / H. Yin [et al] // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 12. P. 9716-9722.
- 119. Analysis of carrier generation lifetime in strained-Si/SiGe heterojunction MOSFETs from capacitance transient / L.K. Bera [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2004. – V. 224. – № 4. – P. 278-282.
- 120. Безухов Н.И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести / Н.И. Безухов. – М.: Высшая школа, 1988. – 522 с.

- 121. Гридчин, В.А. Пьезосопротивление в пленках поликристаллического кремния р-типа / В.А. Гридчин, В.М. Любимский // ФТП. – 2004. – Т. 38. – № 8. – С. 1013-1017.
- 122. Поляков, Н.Н. Особенности явлений электронного переноса в анизотропных монокристаллах и пленках [Электронный ресурс] / Н.Н. Поляков, В.В. Филиппов // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2003. – 046. С. 539-548. – Режим доступа: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/046.pdf
- 123. Методы расчета электростатических полей / Н.Н. Миролюбов [и др.]. –
   М.: Высшая школа, 1963. 415 с.
- 124. Калинин, Ю.Е. Электрические свойства многослоек металлполупроводник с аморфной структурой / Ю.Е. Калинин, К.Г. Королев, А.В. Ситников // Письма в ЖТФ. - 2006. - Т. 32. - № 6. - С. 61-67.
- 125. Филиппов, В.В. Методика определения компонент тензора удельной электропроводности анизотропных полупроводниковых пленок / В.В. Филиппов // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – № 4 – С.150-153.
- 126. Филиппов, В.В. Четырехзондовый метод совместных измерений компонент тензора удельной электропроводности и коэффициента Холла анизотропных полупроводниковых пленок / В.В. Филиппов // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – № 1. – С. 112-117.
- 127. Батавин, В.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.
- 128. Попл, Дж.А. Квантово-химические модели / Дж.А. Попл // УФН. 2002 Т. 172. – №3. С. 349-356.
- 129. Roothaan, C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C.C.J. Roothaan // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. № 2. P. 69-89.
- 130. Pople, J.A. Self-Consistent Orbitals for Radicals / J.A. Pople, R.K. Nesbet // J. of Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3, P. 571-572.
- 131. Parr, R.G. A Method for Estimating Electronic Repulsion Integrals Over LCAO MO'S in Complex Unsaturated Molecules // J. Chem. Phys. 1952. –

V. 20. – № 9. – P. 1499.

- Parsier, R. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I / R. Parsier, R.G. Parr // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – № 3. – P. 466-471.
- 133. Pople, J.A. Electrone interaction in unsaturated hydrocarbons / J.A. Pople // Trans Faraday Soc. –1953. –V. 49. – № 12. – P.1375-1385.
- 134. Pople, J.A. Approximate self-consistent Molecular Orbital theory I, II / J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 10, P. 129-151.
- 135. A new general purpose quantum mechanical molecular model / M.J.S. Dewar [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – P. 3902-3910.
- 136. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – V. 10, №2. – P. 209-264.
- 137. Stewart, J.J.P. Optimization of Parameters for Semi–Empirical Methods III– Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1991. – V. 12. – №3. – P. 320-341.
- 138. Condon, E.U. On Pair Correlation in the Theory of Atomic Structure / E.U. Condon // Rev. Mod. Phys. –1968. – V. 40. – № 4. – P. 872-875.
- 139. Степанов, Н.Ф. Квантовая химия сегодня / Н.Ф. Степанов, Ю.В. Новаковская // Рос. хим. ж. – 2007. – Т. LI. – № 5 – С. 5-17.
- 140. Möller, C. Note on an approximation treatment for many-electron systems /
  C. Möller, M.S. Plesset // Phys. Rev. 1934. –V. 46. № 7. P. 618-622.
- 141. Freed, K.F. Many-Body Theories of the Electronic Structure of Atoms and Molecules / K.F. Freed // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1971. – V. 22, P. 313.
- 142. Paldus, J. Time-independent diagrammatic approach to perturbation theory of fermion systems / J. Paldus, J. Cizek // Adv. Quantum Chem. 1975. V. 9, P. 105-197.
- 143. Bartlett, R.J. Many-body perturbation theory and coupled-cluster theory for electron correlation in molecules / R.J. Bartlett // Ann. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. P. 359.

- 144. Cizek, J.J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods / J.J. Cizek // J. Chem. Phys. –1966. V. 45. P. 4256-4266.
- 145. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces / J.A. Pople [et al.] // Int. J. Quantum Client. 1978. V. 14. P. 545-560.
- 146. Bartlett, R.J. Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem / R.J. Bartlett, G.D. Purvis // Int. J. Quantum Chem. 1978. V. 14. P. 561-581.
- 147. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories / K. Raghavachari [et al.] // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 479-483.
- 148. Hohnberg, P. Inhomogenous electron gas / P. Hohnberg, W. Kohn. // Phys.
   Rev. A. 1964. V. 136. № 3 P. 864-871.
- 149. Mermin, D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas / D. Mermin // Phys. Rev. – 1965. – V. 137. – P. 1441-1443.
- 150. Kohn, W. Exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham. // Phys.
   Rev. 1965. V. 140. № 4. P.1133-1140.
- 151. Ландау, Л.Д. К теории ферми-жидкости / Л.Д. Ландау // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. – № 1. – С. 97-103.
- 152. Runge, E. Density-functional theory for time-dependent systems / E. Runge,
  E.K.U. Gross // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 12 P. 997-1000.
- 153. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of Si<sub>4</sub>- to Si<sub>1000</sub>- / M.A. Hoffmann [et al.] // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 16. P. 9-11.
- 154. Electronic structure of alkali-metal doped  $M_8Si_{46}$  (M = Na, K) clathrates / A. Moewes [et al.] // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 153106-153108.
- 155. Курганский, С.И. Геометрическая структура и спектральные характеристики электронных состояний кремниевых наночастиц / С.И. Курганский, Н.А. Борщ // Физика и техн. полупроводн. – 2004. – Т. 38. – №5. – С. 580-584.
- 156. Борщ, Н.А. Атомная и электронная структура кремниевых и кремнийметаллических наночастиц Si<sub>20</sub>, Si<sub>20</sub><sup>-</sup>, NaSi<sub>20</sub> и KSi<sub>20</sub> / H.A. Борщ,

Н.С. Переславцева, С.И. Курганский // ФТП. – 2006. – Т. 40. – № 12. – С. 1457-1462.

- 157. Мелешко, В.П. Структура водородосодержащих кремниевых кластеров. Малые кластеры / В.П. Мелешко, Ю.Н. Мороков, В.А. Швейгерт // Журн. структ. хим. – 1999. – Т. 40. – № 1. – С. 13-20.
- 158. Yoo, S. Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. IV. Motif-based low-lying clusters Si<sub>21</sub> – Si<sub>30</sub> / S. Yoo, X. C. Zeng // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 054304.
- 159. Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. V. Low-lying endohedral fullerenelike clusters Si<sub>31</sub> – Si<sub>40</sub> and Si<sub>45</sub> / S. Yoo [et al.] // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 164311.
- 160. Терещук, П.Л. Исследование структуры и стабильности наноразмерных кластеров кремния нетрадиционным методом сильной связи: автореф. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Полина Леонидовна Терещук; АН Респ. Узбекистан, Ин-т ядерной физики. – Ташкент, 2009. – 27 с.
- Zhang, D. Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium: Hydrogenated Silicon Fullerenes / D. Zhang, C. Ma, C. Liu // J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111. – P. 17099-17103.
- 162. Gao, Yi M<sub>4</sub>Si<sub>28</sub> (M = Al,Ga): Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene / Yi Gao, X. C. Zeng // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 204325.
- 163. Silicon Nanotube Battery Anodes / M.-H. Park [et al.] // Nano Lett. 2009. –
  V. 9. №. 11. P. 3844-3847.
- 164. Мазуренко, Е.А. Синтез, свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок / Е.А. Мазуренко, М.Н. Дорошенко, А.И. Герасимчук // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74. – № 11. – С. 3-15.
- 165. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons /
  P.D. Padova [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 26. P. 261905.
- 166. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene
  / B. Aufray [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 18. P. 183102.
- 167. Структура и свойства кремниевых наночастиц / З.М. Хакимов [и др.] //

Узбек. физич. журн. - 2006. - Т. 8. - №1-2. - С. 20-25.

- 168. Курганский, С.И. Геометрическая и электронная структура кремниевых и кремниево-металлических наночастиц / С.И. Курганский, Н.А. Борщ // Изв. РАН. Сер. физ. – 2004. – Т. 68. – № 7. – С. 1023-1025.
- 169. Борщ, Н.А. Структурные и электронные особенности инкапсулированных атомами переходных металлов кремниевых наночастиц / Н.А. Борщ, С.И. Курганский // Вестник воронежск. гос. унив. Сер.: «Физика и математика» – 2003. – №1. – С. 36-39.
- 170. Власов, А.Н. Квантово-энергетические и кинетические свойства материалов кремниевой наноэлектроники на основе кластеров Si<sub>2</sub>-Si<sub>10</sub> [Электронный ресурс] / А.Н. Власов, В.В. Филиппов // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал). 2011. № 8. Режим доступа: http://jre.cplire.ru/jre/aug11/6/text.html.
- 171. Филиппов, В.В. Моделирование электронных свойств кремниевых наночастиц с плотной атомной упаковкой / В.В. Филиппов, А.Н. Власов // Известия вузов. Физика. – 2010. – № 1 – С. 70-75.
- 172. Grossman, J. C. Quantum monte carlo determination of electronic and structural properties of Si<sub>n</sub> clusters (n<20) / J. C. Grossman, L. Mitas // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74. - № 8. - P. 1323-1326.
- 173. Мелешко, В.П. Структура водородосодержащих кремниевых кластеров. Средние размеры / В.П. Мелешко, Ю.Н. Мороков, В.А. Швейгерт // ЖСХ. – 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 615-622.
- 174. Bingham, A.C. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. An improved version of the MINDO semiempirical SCF MO method / A.C. Bingham, M.J,S. Dewar, D.H. Lo // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 6. P. 1285-1293.
- 175. Гриценко, В.А. Численное моделирование методом MINDO/3 электронной структуры нитрида кремния / В.А. Гриценко, Ю.Н. Мороков, Ю.Н. Новиков // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1342-147.
- 176. Гриценко, В.А. Электронная структура аморфного Si02: эксперимент и

численное моделирование / В.А. Гриценко, Р.М. Иванов, Ю. Н. Мороков // ЖЭТФ. – 1995. – Т. 108. – № 6 (12). – Р. 2216-2231.

- 177. Чернозатонский, Л.А. Новый класс диоксидных нанотруб MO<sub>2</sub> (M = Si, Ge, Sn, Pb) из "квадратных" решеток атомов их структура и энергетические характеристики / Л. А. Чернозатонский // Письма в ЖЭТФ. Т. 80. № 10. С. 732-736.
- 178. Чернозатонский, Л.А. Бифуллерены и бинанотрубы из диборидов / Л.А. Чернозатонский // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. №6. С. 369-373.
- 179. Flikkema, E.Dedicated global optimization search for ground state silica nanoclusters: (SiO<sub>2</sub>)N (N = 6 12) / E. Flikkema, S.T. Bromley // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 9638-9645.
- CRC: Handbook of Chemistry and Physics, 64th edition / Eds. Boca Raton. –
   Florida: CRC Press, Inc., 1983. 2386 pp.
- 181. A First-Principles Study of Crystalline Silica / F. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. –
  1994. V. 49. №18. P. 12528-12534.
- 182. Ханин, Д. В. Электронные свойства полупроводниковых соединений III-V групп / Д. В. Ханин, С. Е. Кулькова // Изв. вузов. Физика. – 2005. – Т. 48. – № 1. – С. 61-67.
- 183. Influence of electron correlations on ground-state properties of III-V semiconductors / S. Kalvoda [et al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 4027-4030.
- 184. Wang, S.O. Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure / S.O. Wang, H.O. Ye // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 23. P. 235111.
- 185. Karazhanov, S.Zh. Ab initio studies of band parameters of A III B V and A II B VI zinc-blende semiconductors / S.Zh. Karazhanov, L.C.L.Y. Voon // ΦΤΠ. – 2005. – T. 39. – №. 2. – C. 177-178.
- 186. Stewart, J.J.P. Application of the PM6 method to modeling proteins / J.J.P. Stewart // J. of Mol. Model. – 2008. – V. 15. – № 7. – P. 765-805.
- 187. Stewart, J.J.P. Application of the PM6 method to modeling the solid state / J.J.P. Stewart // J. of Mol. Model. 2008. –V. 14. № 6. P. 499-535.

- 188. Плотников, Г.С. Физические основы молекулярной электроники / Г.С. Плотников, В.Б. Зайцев. – М.: МГУ, 2000. – 164 с.
- 189. Суздалев, И.П. Нанотехнология: физико–химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
- 190. Лозовский, В.Н Нанотехнология в электронике / В.Н Лозовский, Г.С. Константинова, С.В. Лозовский. – М.: Лань. – 2008. – 336 с.
- 191. Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
- 192. Кон В. Электронная структура вещества волновые функции и функционалы плотности. // УФН. – 2002. – Т. 172. – №3. – С. 336-348.
- 193. Бацанов, С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. М.: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
- 194. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
- 195. Филиппов, В.В. Квантовохимическое моделирование структуры напряженных нанокристаллов кремния на германиевой подложке / В.В. Филиппов, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский // Изв. РАН. Сер. физ. – 2008. – Т. 72. – № 9. – С. 1314-1316.
- 196. Керл, Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза / Р.Ф. Керл // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3 – С. 331-342.
- 197. Marsen, B. Fullerene-structured nanowires of silicon / B. Marsen, K. Sattler // Phys. Rev. B. – 1999. - V. 60. - №16. - P. 11593.
- 198. Фуллереновая модель кремниевых нановолокон / Е.Ф. Шека [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. №3. С. 195-199.
- 199. Huira, H. Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters / H. Huira, T. Miyazaki, T. Kanayama // Phys. Rev. Lett. 2001. T. 86. № 9. P. 1733-1736.
- 200. Jarrold, M.F. Interaction of silicon cluster ions with ammonia: Annealing, equilibria, high temperature kinetics, and saturation studies / M.F. Jarrold, Y. Ijiri, U. Ray // J. Chem. Phys. 1991. V.94. №5. P.3607.

- 201. Hirsch, A. Globe-trotting hydrogens on the surface of the fullerene compound C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> /A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. № 10. P. 1309–1310.
- 202. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. –
   М.: Солон-Пресс, 2005. 536 с.
- 203. Hebard, A.F. Buckminsterfullerene / A.F. Hebard // Annu. Rev. Mater. Sci. 1993. - V. 23. – P. 159-191.
- 204. Давыдов, И.В. Аномальная термическая устойчивость метастабильного фуллерена С<sub>20</sub> / И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов // Физ. тв. тела. 2005. Т. 47. № 4. С. 751-757.
- 205. Valleysplitting in strained silicon quantum wells / T.B. Boykin [et al.] // Appl.
  Phys. Lett. 2004. V. 84. № 1. P. 115.
- 206. Segall, D.E. Elasticity of nanometer-sized objects / D.E. Segall, I.-B. Sohram,
  T.A. Arias // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 21. P. 214109.
- 207. Onida, G. Effect of Size and Geometry on the Electronic Properties of Small Hydrogenated Silicon Clusters / G. Onida, W. Andreoni // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 243. – № 1. – P. 183-189.
- 208. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. М.: Мир, 1990. 385 с.
- 209. Extension of the PM3 Method on s,p,d Basis. Test Calculations on Organochromium Compounds / S.K. Ignatov [et al.] // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 15. P. 6354-6358.