

04,09

Электронная структура оксида кремния (Обзор)

© С.С. Некрашевич, В.А. Гриценко

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: nss@isp.nsc.ru

(Поступил в Редакцию в окончательном виде 3 июля 2013 г.)

Аморфные пленки оксида кремния являются ключевым диэлектриком в кремниевых интегральных схемах. Физические свойства оксида кремния определяются его электронной структурой. Систематизированы современные сведения об электронной структуре оксида кремния.

Работа поддержана проектом 24.18 СО РАН.

Содержание

1. Введение
2. Методы экспериментального изучения плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости
3. Электронная структура альфа-кварца и аморфного оксида кремния по данным рентгеновской электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов
 - 3.1. Рентгеновская эмиссионная и фотоэлектронная спектроскопия
 - 3.2. *Ab-initio* зонные расчеты альфа-кварца, парциальная плотность состояний
 - 3.3. Электронная структура валентной зоны аморфного SiO₂ по данным фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения
4. Электронная структура различных аллотропических модификаций оксида кремния
 - 4.1. Электронная структура стишовита
5. Перенос заряда на связи Si–O
6. Оптические свойства, край поглощения и правило Урбаха в оксиде кремния
7. Ширина запрещенной зоны, эффективные массы электронов и дырок в оксиде кремния
8. Заключение
9. Список литературы

1. Введение

Оксид кремния SiO₂ составляет около 90% земной коры и является основой многих минералов и строительных материалов, в частности стекла, кирпича и бетона. Электронная революция, переход от вакуумной электроники к твердотельной, основана на достижениях кремниевой планарной технологии, в основе которой лежит уникальная система кремний-термический оксид кремния [1]. Более 99% всех полупроводниковых приборов изготавливаются на кремнии. Термический оксид кремния SiO₂ является ключевым диэлектриком

в кремниевых приборах. В настоящее время подзатворный SiO₂ в металл–диэлектрик–полупроводник (МДП)-приборах заменяется на так называемые high-k-диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, Al₂O₃ ($\epsilon \approx 10$), HfO₂, Ta₂O₅ ($\epsilon \approx 25$), ZrO₂ ($\epsilon \approx 40$). Применение high-k-диэлектриков не исключает использования оксида кремния. Для создания совершенной границы раздела на кремнии выращивается слой SiO₂ толщиной $\approx 5 \text{ \AA}$, а затем осаждают слой high-k-диэлектрика толщиной $\approx 50 \text{ \AA}$ [2]. Оксид кремния применяется и изучается с античных времен, однако беспрецедентные усилия в этой области предприняты на протяжении последних 50 лет в связи с применением SiO₂ в микроэлектронике (кремниевые приборы), оптоэлектронике (стекловолокно, лазеры) и акустоэлектронике (кварц).

Электронная структура SiO₂ интенсивно экспериментально и теоретически изучается в течение этого же периода [3–17]. Несмотря на это, некоторые особенности электронной структуры SiO₂ остаются неясными. Известно девять аллотропических модификаций оксида кремния. Восемь модификаций имеют тетраэдрическую структуру. Атом кремния в тетраэдрических модификациях SiO₂ координирован четырьмя атомами кислорода, атом кислорода соединяет два атома кремния. Связь Si–O образована связующими Si 3s³-орбиталями кремния и O 2p-орбиталями кислорода. С помощью теоретических расчетов установлено, что верх валентной зоны SiO₂ формируется узкой зоной несвязующих O 2p_π-орбиталей кислорода [3–5]. Узкой зоне O 2p_π-орбиталей в SiO₂ соответствуют большие значения эффективных дырочных масс в диапазоне $m_h^* \approx (5–10)m_e^*$ (тяжелые дырки) [5]. В то же время эксперименты по туннельной инжекции дырок в оксид кремния указывают на наличие легких дырок с эффективной туннельной массой в диапазоне $m_h^* \approx (0.4–0.5)m_e^*$ [18–24]. В настоящее время установлено, что в формирование верха валентной зоны SiO₂ дают вклад не только 3s, p, но и 3d-орбитали кремния [11,12]. Вклад 3d-орбиталей кремния в формирование величины эффективной массы дырок и на перенос заряда в связи Si–O является неопределенным.

Зонные расчеты указывают на то, что узкая зона несвязующих O $2p_{\pi}$ -орбиталей отделена запрещенной щелью от широкой зоны связующих Si $3s$, p -O $2p$ -орбиталей [3–7]. В то же время рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$, Si K, ОК-спектры не показывают наличия запрещенной зоны, разделяющей связующие Si $3s p^3$ -O $2p$ и несвязующие O $2p_{\pi}$ -орбитали [13,14,25,26]. Наличие запрещенной зоны не подтверждается также экспериментальными рентгеновскими фотоэлектронными спектрами валентной зоны SiO₂ [15,25–27].

Строение тетраэдрических модификаций оксида кремния описывается октаэдрическим правилом Мота [15,28]. В соответствии с этим правилом атом кремния координирован четырьмя атомами кислорода, атом кислорода координирован двумя атомами кремния. Правило Мота описывает также строение нитрида кремния Si₃N₄, кристаллического оксинитрида кремния Si₂N₂O и аморфного оксинитрида кремния SiO_xN_y переменного состава [15].

Существует необычная, плотная аллотропическая модификация оксида кремния – стишовит, строение которого не описывается правилом Мота [25,28]. В стишовите атом кремния, как в рутиле (TiO₂), координирован шестью атомами кислорода, атом кислорода координирован тремя атомами кремния. Представляет интерес сравнение электронной структуры представителя тетраэдрических модификаций оксида кремния и стишовита.

В последнее время достигнут существенный прогресс в изучении и понимании электронной структуры твердых тел с помощью первопринципных квантовохимических расчетов. Целью настоящего обзора является анализ и обобщение сведений об электронной структуре SiO₂, полученных квантово-химическими расчетами из первых принципов, сопоставление расчетных данных с экспериментальными данными.

2. Методы экспериментального изучения плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости

Информацию о парциальной плотности состояний в валентной зоне SiO₂ получают с помощью экспериментальных рентгеновских спектров эмиссии [9,25]. В основе эксперимента лежит регистрация спектров эмиссии, которые возникают при заполнении электронами вакантных состояний (дырок) на основных атомных уровнях Si $1s$, Si $2p$, O $1s$ (рис. 1). Интенсивность рентгеновского излучения с точностью до зависимости матричного элемента перехода от энергии пропорциональна плотности электронных состояний в валентной зоне. Ширина валентной зоны SiO₂ составляет около 13 eV, что существенно меньше энергии рентгеновских переходов, наблюдаемых в спектрах эмиссии. В связи с этим обычно предполагается, что матричный элемент слабо зависит от энергии. В дипольном приближении разрешены рентгеновские переходы, в которых орбитальный

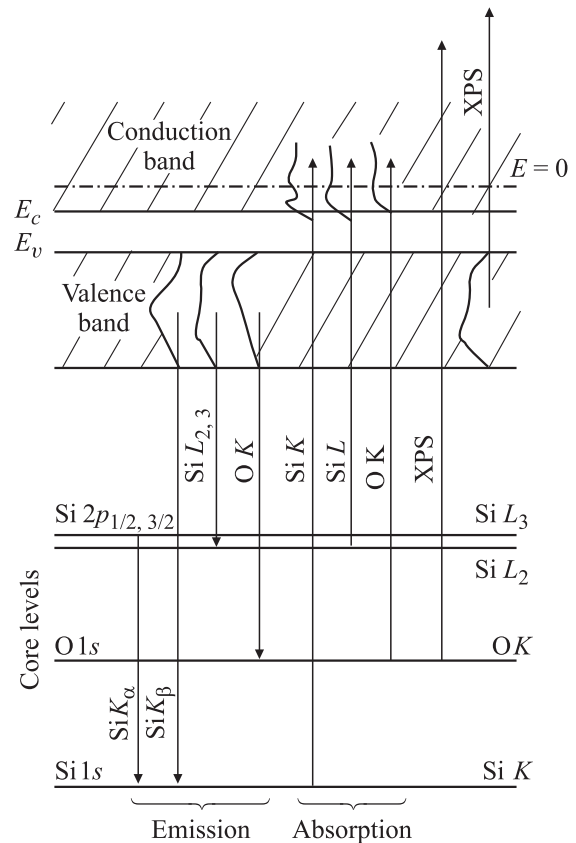


Рис. 1. Схема экспериментов по изучению электронной структуры оксида кремния методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии.

момент изменяется на ± 1 . В соответствии с дипольными правилами отбора в спектрах эмиссии Si $L_{2,3}$ осуществляются переходы с Si $3s$, $3d$ -состояний валентной зоны на Si $2p$ атомный уровень ($L_{2,3}$ -уровень в обозначениях рентгеновской спектроскопии). В Si K-спектрах регистрируются переходы с Si $3p$ -состояний валентной зоны на Si $1s$ -атомные состояния. В O K-спектрах эмиссии проявляются переходы с $2p$ -состояний кислорода валентной зоны на O $1s$ -атомный уровень.

Электронные состояния валентной зоны изучаются также экспериментально с помощью фотоэлектронной спектроскопии (рис. 1) [15]. В этом эксперименте электроны из валентной зоны и основных уровней возбуждаются в непрерывный спектр с помощью монохроматического ультрафиолетового (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия УФЭС) или рентгеновского (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия РФЭС) кванта. Сечение фотоионизации возбуждения электронов валентной зоны в вакуум зависит от симметрии волновых функций электронов и энергии возбуждающего кванта [29].

Плотность состояний в зоне проводимости экспериментально исследуется с помощью спектров рентгеновского поглощения, или спектров квантового выхода. В спектрах квантового выхода регистрируются переходы

с заполненных атомных Si 1s, Si 2p, O 1s-уровней на незаполненные вакантные состояния зоны проводимости. Спектры квантового выхода в первом приближении интерпретируются в приближении дипольных правил отбора.

3. Электронная структура α -кварца и аморфного оксида кремния по данным рентгеновской электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов

3.1. Рентгеновская эмиссионная и фотоэлектронная спектроскопия. Среди кристаллических аллотропических модификаций оксида кремния наиболее важной и изученной модификацией является α -кварц (α -SiO₂). Элементарная ячейка кварца имеет параметры $a = 4.913 \text{ \AA}$, $c = 5.404 \text{ \AA}$, содержит 9 атомов (рис. 2, a). Длина связи Si–O составляет величину 1.610 \AA . Зона Бриллюэна α -SiO₂ представлена на рис. 2, b.

На рис. 3. приведены результаты эксперимента по рентгеновской спектроскопии валентной зоны и зоны проводимости для кристаллического α -кварца, а также

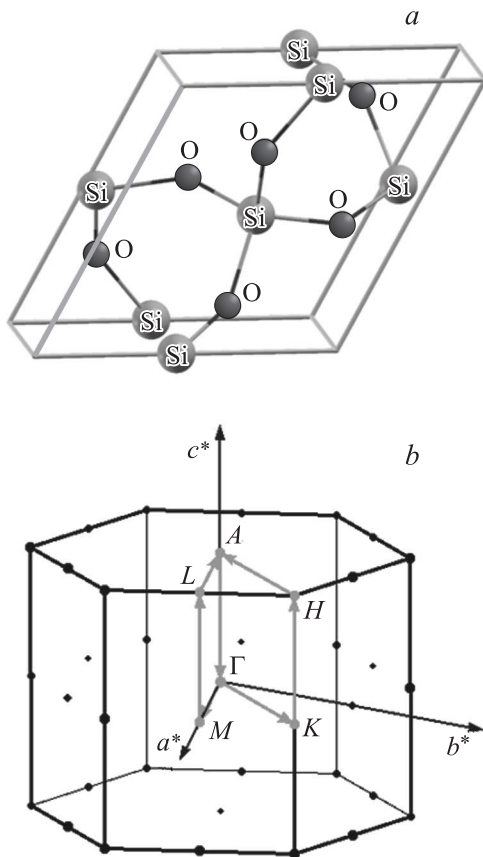


Рис. 2. Элементарная ячейка (a) и зона Бриллюэна (b) α -SiO₂.

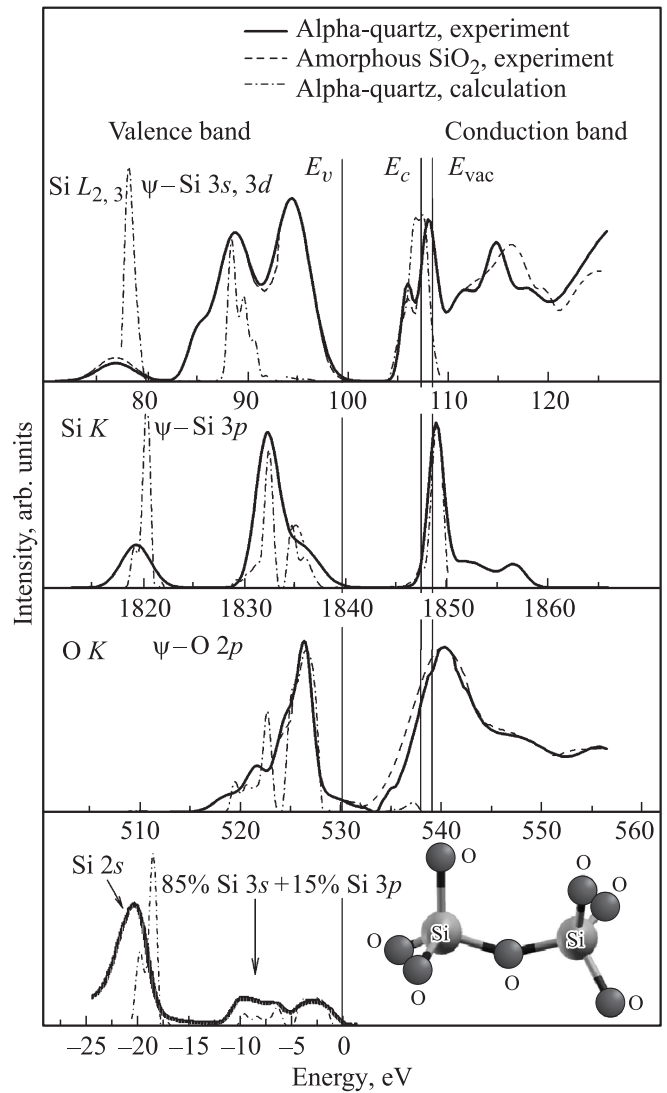


Рис. 3. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии и квантового выхода α -SiO₂, плавленного кварца из работы [25] (сплошная линия) и рассчитанная парциальная плотность состояний для α -SiO₂ (штрихпунктирная линия). Слева внизу представлены экспериментальный рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной зоны термического оксида кремния на кремнии из [15]. Справка внизу представлены два тетраэдра, соединенные атомами кислорода. Номенклатура рентгеновских переходов указана на рис. 1.

аморфного плавленного кварца из работы [25]. Слева внизу представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной зоны термического оксида на кремнии из [15].

Бросается в глаза подобие экспериментальных рентгеновских спектров эмиссии и квантового выхода кристаллического кварца и аморфной фазы (плавленного кварца). Отметим, что экспериментальные рентгеновские спектры плавленного кварца на рис. 3 тождественны спектрам термического оксида на кремнии [9].

В кристаллическом кварце имеется трансляционная симметрия, дальний порядок в расположении атомов.

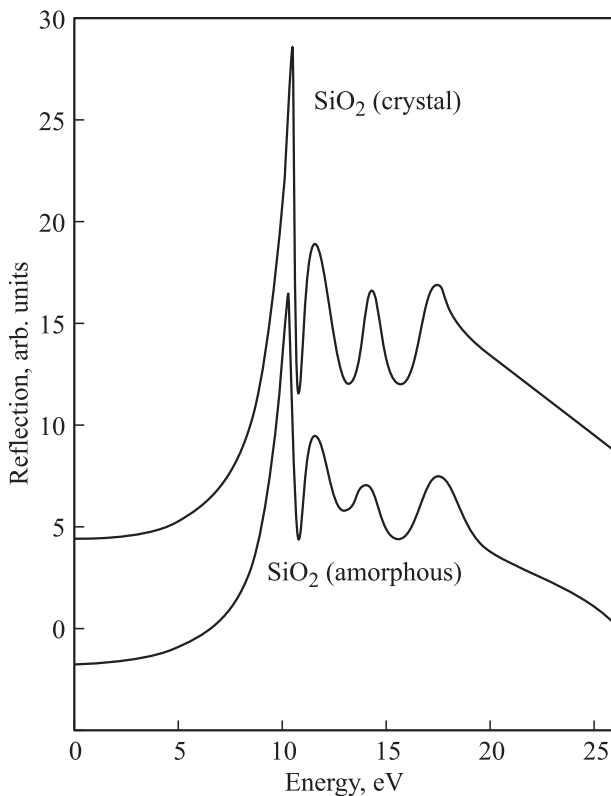


Рис. 4. Спектры отражения аморфного SiO_2 и α -кварца.

В плавленом кварце, термическом оксиде на кремнии имеется только ближний порядок. Спектры отражения α -кварца и аморфного SiO_2 представлены на рис. 4 [30]. В аморфном SiO_2 сингулярности Ван-Хова незначительно уширены по сравнению с кристаллическим α -кварцем. Таким образом, несмотря на отсутствие дальнего порядка в аморфном оксиде кремния, его электронная структура подобна кристаллическому кварцу.

Наличие электронных состояний в запрещенной зоне (рис. 3) по-видимому обусловлено многоэлектронными эффектами, например кулоновским взаимодействием электронов и дырок, которое не учитывается в теоретических расчетах. Особенно сильно в запрещенную зону смещены $L_{2,3}$ -спектры квантового выхода кремния, а также K -спектры эмиссии и квантового выхода кислорода. На рентгеновских K -спектрах кислорода вообще отсутствует запрещенная зона. На $\text{Si } L_{2,3}$ -спектрах квантового выхода в запрещенную зону попадает пик при энергии около 106 eV. Можно предположить, что низкоэнергетическое смещение квантовых спектров выхода кремния и кислорода обусловлено образованием рентгеновских экситонов. Подобные особенности электронной структуры наблюдаются и в других материалах, например в SiO_xN_y [31], TiO_2 и Al_2O_3 [32].

3.2. *Ab initio* зонные расчеты α -кварца, парциальная плотность состояний. Результаты рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии на рис. 3 сравниваются с результатами

зонных расчетов α - SiO_2 . Теоретические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory), в пакете квантово-химического моделирования Quantum-ESPRESSO, использующего в качестве расчетного базиса плоские волны; для описания волновых функций остоновых состояний использовался метод псевдопотенциала. Параметр энергии отсечки плоских волн E_{cut} равен $60 R_y$ и выбирался исходя из критерия погрешности полной энергии, связанной с величиной E_{cut} , не более чем $0.001 R_y$ на атом. Из тех же соображений выбиралась плотность разбиения сетки в обратном пространстве. В расчетах использовался обменно-корреляционный функционал GGA в параметризации Пердю–Ванга (pw91) и с ультрамягкими псевдопотенциалами для атомов Si ($[\text{Ne}]3s^23p^2$) и O ($[\text{He}]2s^22p^4$) в параметризации Вандербилята.

На рис. 3 на экспериментальные спектры эмиссии и квантового выхода наложена рассчитанная парциальная плотность состояний кристаллического α -кварца. Для каждого спектра указана симметрия волновых функций электронов валентной зоны, которые принимают участие в рентгеновских переходах. Парциальная плотность состояний — это плотность состояний с заданной симметрией волновых функций, например, Si $3s$, Si $3p$, O $2p$. Валентная зона оксида кремния состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью (рис. 5). Узкая нижняя зона сформирована из $2s$ -состояний кислорода с примесью $3s$ -, $3p$ -состояний кремния.

На рис. 6 приведено сравнение расчетной парциальной плотности состояний α -кварца для двух типов функционалов — обычного и гибридного (комбинации хартри-фоковского обменно-корреляционного потенциала и классического функционала плотности). Можно заметить, что использование гибридного функционала позволяет существенно повысить точность вычисления ширины запрещенной зоны и ионной щели (энергетический зазор

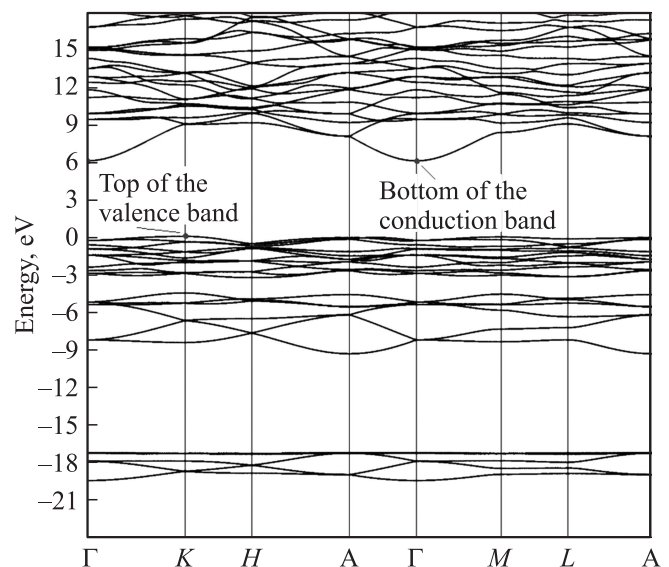


Рис. 5. Зависимость энергии от квазиимпульса в α - SiO_2 .

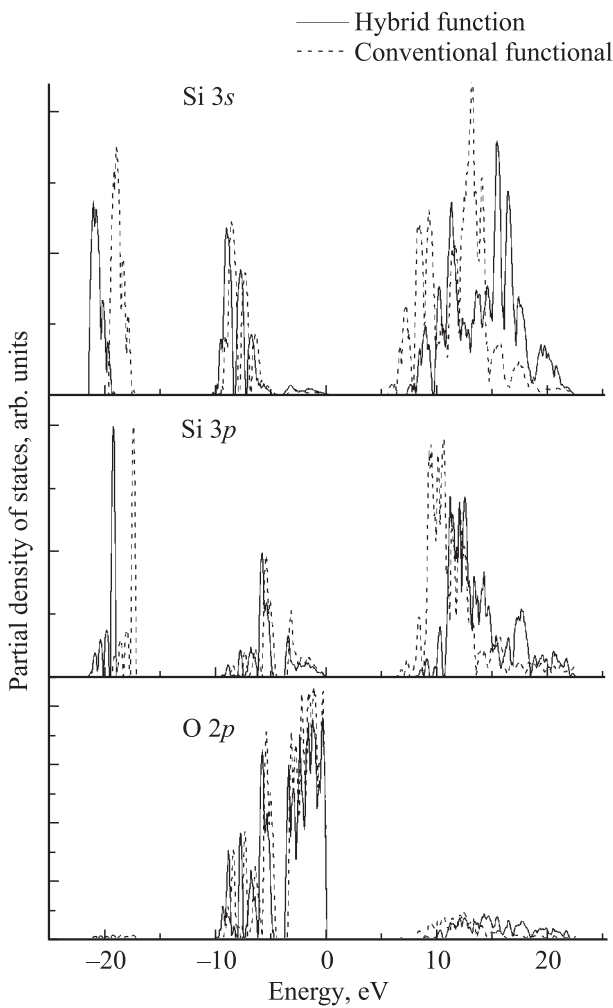


Рис. 6. Сравнение спектра электронных состояний различных симметрий волновых функций α -кварца для гибридного и обычного функционалов.

между верхней и нижней валентными зонами), в то время как качественно характер особенностей спектра валентной зоны при этом не изменяется.

На рис. 7, *a, b, c* представлено пространственное распределение зарядовой плотности при разных энергиях орбиталей. На рис. 7, *c* показано сферическое распределение электронной плотности атомной O $2s$ -орбитали (энергия -18 eV от верха валентной зоны), характерное для волновых функций s -симметрии. По данным зонных расчетов широкая верхняя зона состоит из двух подзон, разделенных щелью величиной около 1 eV (рис. 5). В приведенных расчетах вышеупомянутая щель разделяет несвязующие O $2p_\pi$ -орбитали и связующие O $2p$ -Si $3s, 3p, 3d$ σ -орбитали, визуализированные на рис. 7, *a, b*. Отметим, что ранее вышеупомянутая щель в зонных расчетах наблюдалась в [3–8]. Расчеты SiO₂ методом решеток Бете [33,34] и методом рекурсий [35] также предсказывают наличие щели в верхней валентной зоне.

Обращает на себя внимание противоречие между наличием щели в зонных расчетах и отсутствием щели

в экспериментальных спектрах эмиссии и рентгеновских фотоэлектронных спектрах. Возможное объяснение этого противоречия заключается в многоэлектронных эффектах, которые проявляются в эксперименте и не учитываются в зонных расчетах. Например, в Si K-спектрах эмиссии проявляются переходы между Si $3p$ -состоя-

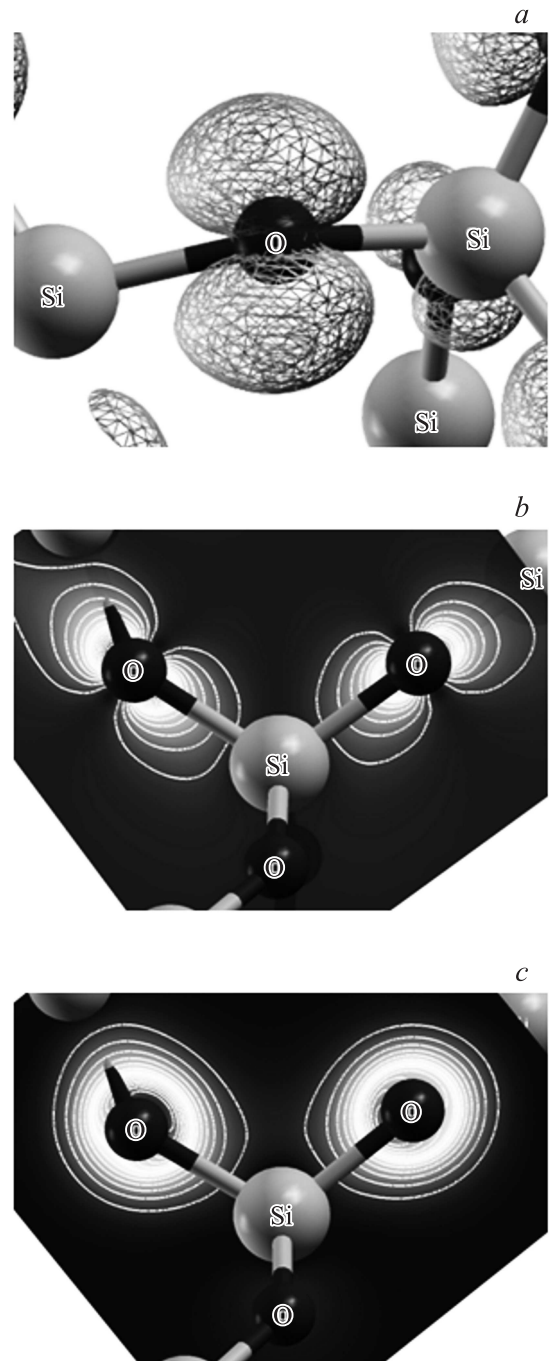


Рис. 7. Распределение электронной плотности на связи Si–O–Si в α -SiO₂ при разных энергиях орбитали. *a* — несвязующие O $2p_\pi$ -орбитали вблизи верха валентной зоны (-0.5 eV), *b* — связующая O $2p_\pi$ -орбиталь (-5 eV), *c* — сферическое распределение электронной плотности на O $2s$ -орбиталях (-18 eV).

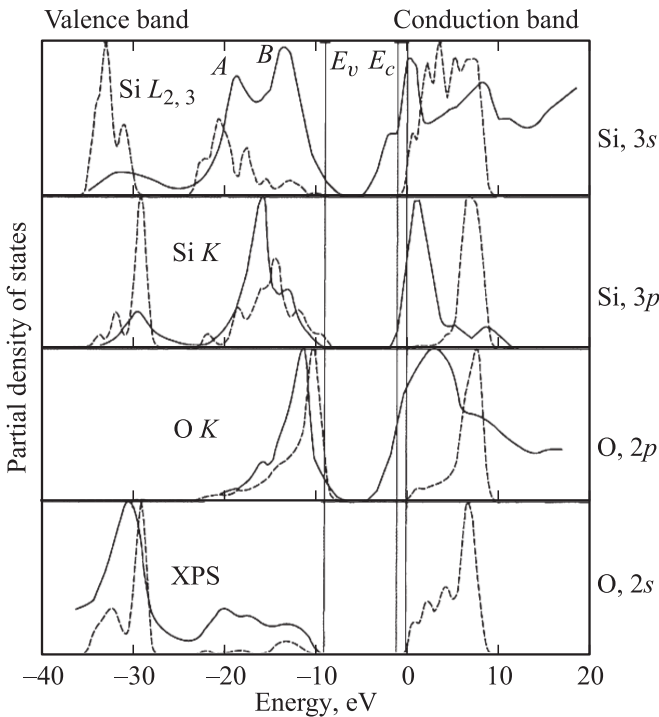


Рис. 8. Экспериментальные спектры эмиссии (слева) и квантового выхода (справа) термического оксида на кремнии (сплошная линия) и парциальная плотность состояний, полученная *ab initio* расчетами в программе Amsterdam Density Functional (ADF) для кластера $\text{Si}_{47}\text{O}_{52}\text{H}_{84}$ (штриховая линия). Обозначения рентгеновских переходов указаны на рис. 1

ниями в валентной зоне и вакантными состояниями (дырками) на Si $1s$ -состояниях. При этом вакантные состояния на Si $1s$ -уровнях экранируются электронами валентной зоны. Этот эффект не учитывается в зонных расчетах.

Рис. 7, *b* показывает распределение электронной плотности связующей O $2p$ -Si $3s$, $3p$, $3d$ -орбитали (-5 eV), градиент электронной плотности направлен вдоль связей Si–O с преимущественной локализацией плотности на кислороде в силу его большой электроотрицательности. На рис. 6, *a* изображена несвязующая O $2p_{\pi}$ -орбиталь (-0.5 eV), облако электронной плотности локализовано в направлении, ортогональном плоскости связей O–Si–O.

Интересно отметить, что щель в верхней валентной зоне не предсказывают ни кластерные, ни полуэмпирические [14,36], ни первопринципные [16] квантово-химические расчеты. На рис. 8 представлены экспериментальные рентгеновские спектры термического оксида на кремнии и парциальная плотность состояний, полученная расчетами с использованием первопринципной программы Amsterdam Density Functional (ADF) для кластера $\text{Si}_{47}\text{O}_{52}\text{H}_{84}$. Можно заметить, что в расчетных парциальных плотностях состояний кластера отсутствует щель в верхней валентной зоне, наблюдаемая в зонных расчетах.

В кластерных расчетах из кристаллического SiO_2 вырезается кластер, например кластер $\text{Si}_{47}\text{O}_{52}$, как это представлено в расчетах на рис. 7. На границах кластера возникают оборванные связи (атомы кремния $\equiv \text{Si}\bullet$ и кислорода $-\text{O}\bullet$ с неспаренным электроном). В этих обозначениях символ $(-)$ обозначает нормальную химическую связь, образованную двумя связующими электронами, символ (\bullet) обозначает неспаренный, „болтающийся“ электрон. Неспаренные электроны $\equiv \text{Si}\bullet$ и $-\text{O}\bullet$ дефектов дают в спектре кластера дополнительные дефектные состояния (энергетические уровни), которые отсутствуют в идеальном кристалле.

Возможное объяснение отсутствия щели в верхней валентной зоне SiO_2 по данным кластерных расчетов связано с граничными условиями. Для устранения паразитных состояний, обусловленных $\equiv \text{Si}\bullet$ и $-\text{O}\bullet$ дефектами на границе кластера, оборванные связи насыщаются атомами водорода. В результате на границе кластера образуются насыщенные водородом $\equiv \text{Si}-\text{H}$ и $-\text{O}-\text{H}$ связи. Щель в верхней валентной зоне расположена при энергии ≈ 15 eV от уровня электрона в вакууме (см. рис. 3). Энергия $1s$ электрона в атоме водорода, отсчитанная от уровня электрона в вакууме, составляет Ридберг (13.6 eV). Эта величина близка к энергии щели в верхней валентной зоне SiO_2 . Таким образом, отсутствие щели в верхней валентной зоне по данным кластерных расчетов, по-видимому, обусловлено тем, что в эту область энергий попадают состояния $\equiv \text{Si}-\text{H}$ и $-\text{O}-\text{H}$ связей на границах кластера. Проверка высказанной гипотезы требует специальных исследований.

Отметим, что в [37,38] исследовалось влияние разупорядочения SiO_2 на щель в верхней валентной зоне, отделяющую связующие и несвязующие состояния. Установлено, что увеличение флуктуации диэдрического угла Si–O–Si и межатомного расстояния Si–O приводит к уменьшению щели.

На рис. 3 высокоэнергетический пик верхней валентной подзоны Si $L_{2,3}$ -спектра (~ 95 eV) отсутствует на теоретической кривой плотности Si $3s$ -состояний. Эта особенность характерна для всех расчетов с участием кремния, когда в расчетный базис входят лишь Si $3s$

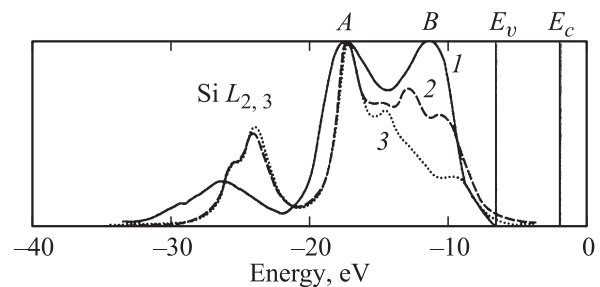


Рис. 9. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии α - SiO_2 (1) и рассчитанная парциальная плотность состояний для кластера $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$ с учетом вклада Si $3d$ -орбиталей (2) и без учета вклада Si $3d$ -состояний (3).

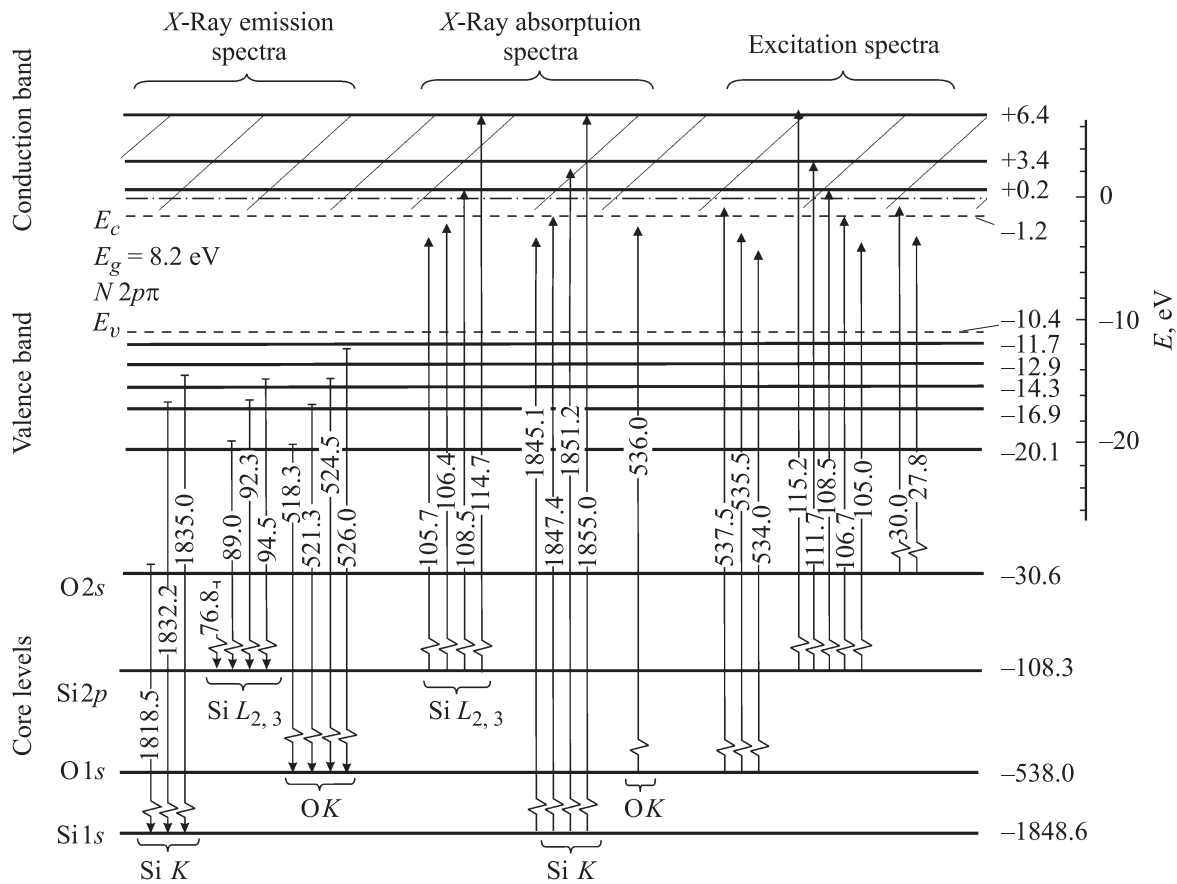


Рис. 10. Схема рентгеновских переходов в SiO₂.

и Si 3p-волновые функции. Ранее в [10,11,16] отмечалось, что в Si L_{2,3}-спектр значительный вклад дают Si 3d-состояния.

На рис. 9 из [16] приведено сравнение экспериментального Si L_{2,3}-спектра с теоретическими расчетами двух типов: с учетом Si 3d-функций и без их учета. Добавление 3d-функций приводит к формированию высокоэнергетического пика верхней валентной подзоны. Это означает, что Si 3d-состояния дают вклад в формирование верхней части валентной зоны оксида кремния. Следует также отметить, что данная особенность Si L_{2,3}-спектра наблюдается также и в зонных расчетах нитрида кремния.

Расчетные пики парциальной плотности O 2s-состояний, по данным зонных расчетов, имеют большую, по сравнению с экспериментальными рентгеновскими спектрами эмиссии, относительную амплитуду. Расчетные парциальные плотности состояний нормированы на экспериментальные рентгеновские спектры верхней валентной зоны. Ранее аналогичные результаты были получены с помощью полуэмпирических [14] и *ab initio* [16] кластерных расчетов (рис. 8). Подобное отличие наблюдается в нитриде [39] и оксинитриде кремния [31].

На рис. 10 приведена диаграмма энергетических атомных уровней и уровней, соответствующих пикам плотно-

стей состояний в валентной зоне и зоне проводимости SiO₂, обобщающая результаты экспериментов по рентгеновской спектроскопии.

3.3. Электронная структура валентной зоны аморфного SiO₂ по данным фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Как отмечалось выше, сечение фотоионизации электронов при эмиссии в вакуум зависит от энергии возбуждающего кванта [29]. Именно это обстоятельство является причиной того, что форма фотоэлектронных спектров валентной зоны зависит от энергии возбуждения. Стандартные спектрометры позволяют регистрировать фотоэлектронные спектры при фиксированных энергиях кванта, обычно это 1486.6 и 40.8 eV. Было проведено сравнение экспериментальных фотоэлектронных спектров валентной зоны термического SiO₂ на кремнии при шести различных энергиях кванта (40.8, 200, 384, 620, 1000, 1486 eV) с использованием синхротронного излучения (рис. 11). Детали эксперимента представлены в [39]. На рис. 11 представлены также расчетные теоретические спектры, полученные суммированием парциальных плотностей состояний с волновыми функциями разной симметрии, помноженными на соответствующие сечения фотоионизации из [29]. Эксперимент свидетельствует о том,

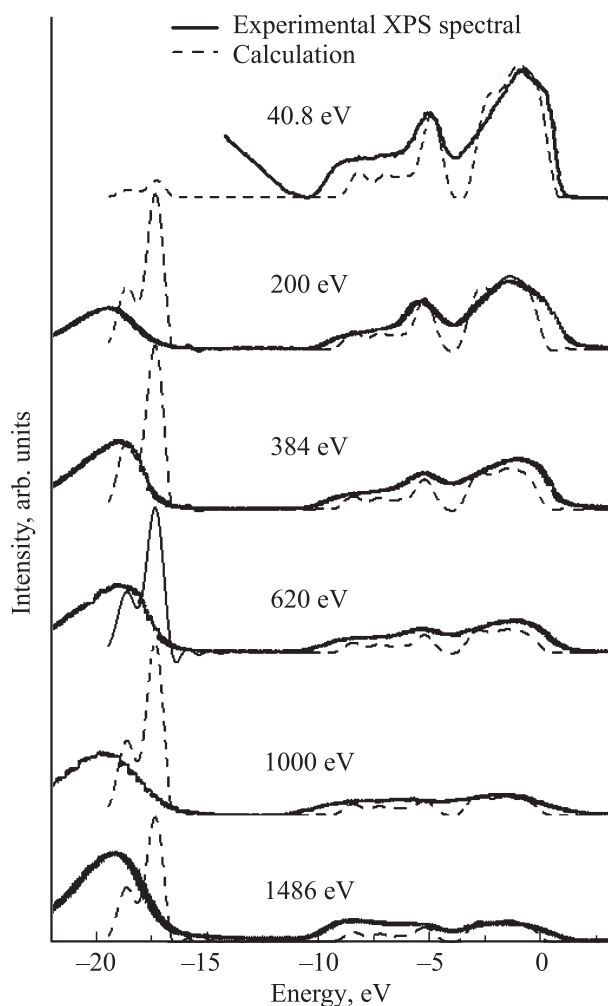


Рис. 11. Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны термического SiO_2 на кремнии при различных энергиях кванта. Пунктиром показаны расчетные спектры.

что величина провала при энергии, соответствующей щели, разделяющей в валентной зоне несвязующие и связующие состояния, увеличивается при уменьшении энергии возбуждения. Можно предположить, что это явление связано с многоэлектронными явлениями, вклад которых зависит от энергии возбуждения.

Практически при всех энергиях возбуждения расчет переоценивает низкоэнергетический пик, соответствующий $\text{O } 2s$ -волновым функциям. Этот факт может быть связан с переоценкой сечения фотоионизации $\text{O } 2s$ -состояния.

4. Электронная структура различных аллотропических модификаций оксида кремния

Большинство аллотропических модификаций оксида кремния имеет тетраэдрическую структуру [28]. Атом

кремния в этих модификациях координирован четырьмя атомами кислорода, атом кислорода соединяет два тетраэдра. Такую структуру, в частности, имеют α -кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$) и аморфный оксид кремния. Аморфный оксид кремния получают плавлением $\alpha\text{-SiO}_2$ или термическим окислением кремния. Различные тетраэдрические модификации SiO_2 отличаются числом связей Si-O , образующих замкнутое кольцо. В $\alpha\text{-SiO}_2$ Si-O -связи образуют шестизвенные кольца. Строение аморфного SiO_2 подобно строению $\alpha\text{-SiO}_2$. Отличие заключается в наличии колец с разным числом Si-O -связей, то есть

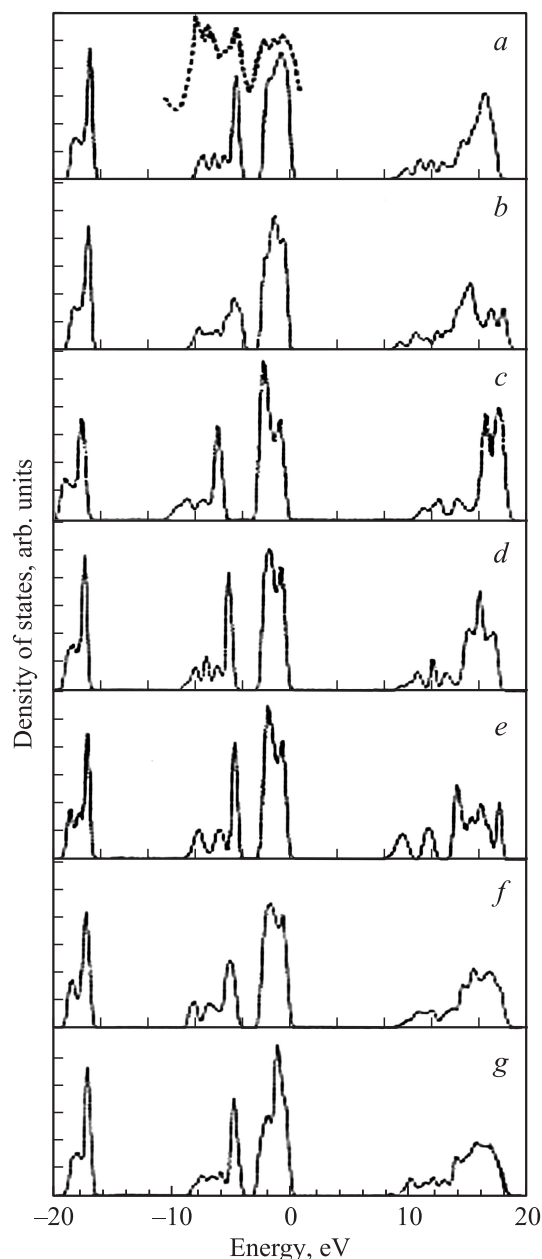


Рис. 12. Плотность состояний различных модификаций оксида кремния: *a* — α -кварц, пунктиром обозначен фотоэлектронный спектр, *b* — β -кварц, *c* — β -тридимит, *d* — α -кристобалит, *e* — β -кристобалит, *f* — кеатит, *g* — коезит.

диэдрических углов Si–O–Si [28]. На рис. 12 представлена расчетная полная плотность состояний различных кристаллических модификаций SiO₂ [40]. Подобие полных плотностей состояний указывает на то, что электронная структура тетраэдрических модификаций оксида кремния похожа.

4.1. Электронная структура стишовита. Имеется плотная модификация оксида кремния, радикально отличающаяся ближним порядком от тетраэдрических модификаций, стишовит, в котором атом кремния координирован шестью атомами кислорода, атом кислорода координирован тремя атомами кремния. Несмотря на существенное отличие ближнего порядка, электронная структура стишовита подобна таковой для α -кварца и аморфного оксида кремния. Этот вывод следует из сравнения теоретических полных плотностей состояний этих модификаций. Для всех тетраэдрических модификаций характерно наличие двух валентных

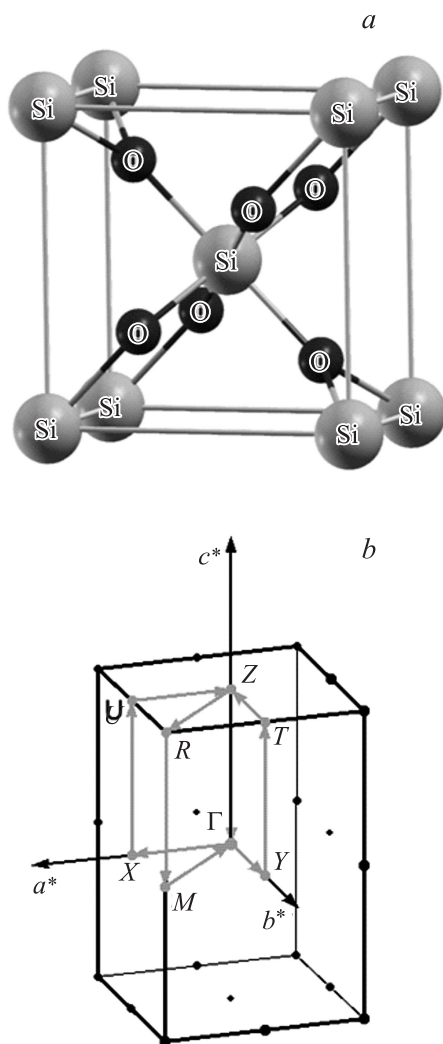


Рис. 13. Элементарная ячейка (a) и зона Бриллюэна (b) стишовита. Указаны точки симметрии, задающие направления векторов из центра зоны Бриллюэна.

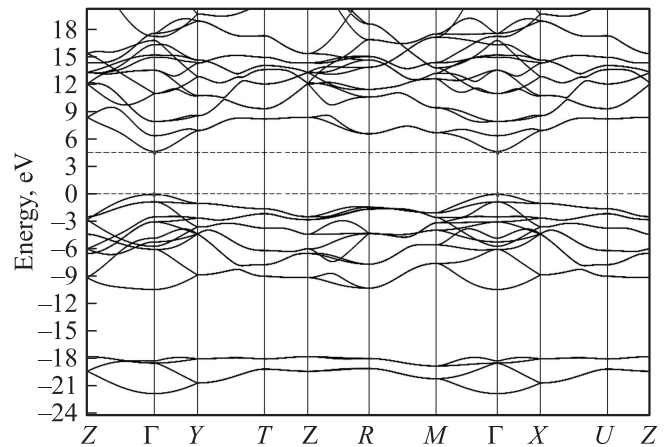


Рис. 14. Зависимость энергии от квазиимпульса в стишовите.

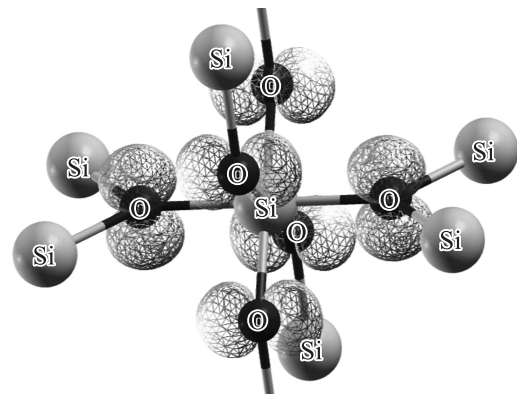


Рис. 15. Несвязующая O 2p π -орбиталь в стишовите ($E = -0.2$ eV).

зон, разделенных ионной щелью. Кроме стишовита, все модификации имеют в верхней валентной зоне щель, разделяющую несвязующие и связующие состояния.

Строение стишовита подобно строению рутила TiO₂, атомная плотность стишовита 4.29 g/cm³ существенно выше плотности α -SiO₂ (2.65 g/cm³) и термического оксида на кремнии (2.25 g/cm³). Стишовит имеет тетрагональную структуру, группа симметрии $P42/mnm$. Элементарная ячейка имеет параметры $a = 4.179$ Å, $c = 2.665$ Å, содержит 6 атомов (рис. 13, a). Длина связи Si–O составляет величины 1.757 и 1.810 Å [40]. Величины углов в стишовите составляют Si–O–Si 81°, 90°, 106°, O–Si–O 100°, 130°. Зона Бриллюэна стишовита представлена на рис. 13, b.

Зависимость энергии от квазиимпульса в стишовите представлена на рис. 14. Результаты расчета показали, что стишовит является прямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны и дном зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна, точке Γ . Рассчитанная ширина запрещенной зоны стишовита составила 4.7 eV.

На рис. 15 представлена визуализация распределения зарядовой плотности несвязующей O–2p π -орбитали в

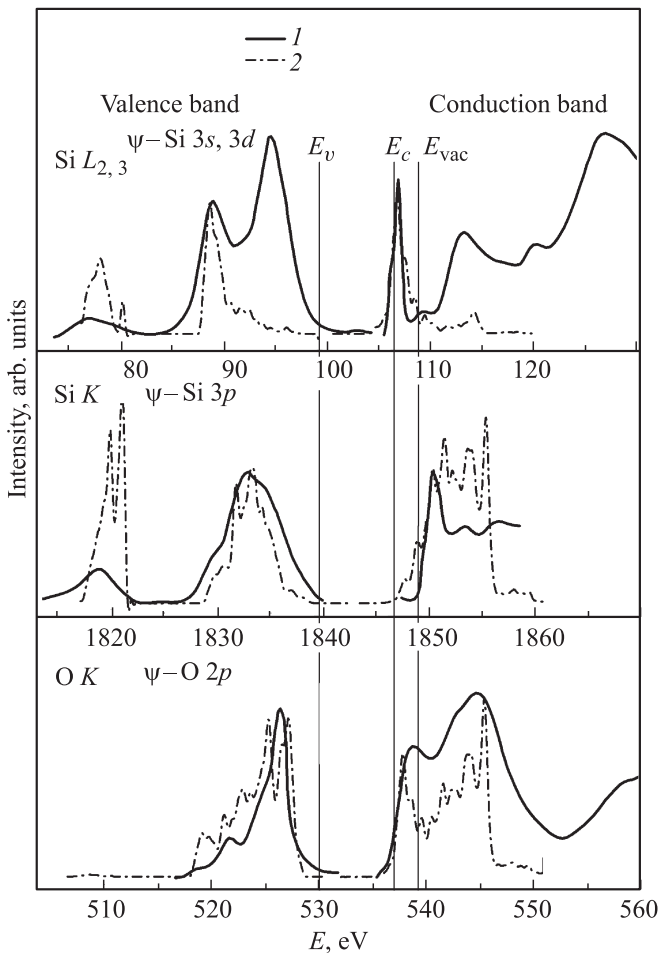


Рис. 16. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии и квантового выхода в стишовите (1) и расчетные парциальные плотности состояний (2).

стишовите при энергии ~ -0.2 eV. Можно заметить, что облака электронной плотности вытянуты в направлениях нормалей к плоскостям, образованным связями Si–O.

Несмотря на сходство электронных свойств стишовита и других кристаллических модификаций SiO₂, наблюдаются и некоторые отличия, обусловленные нестандартной атомной структурой стишовита. Самым характерным из них является отсутствие в расчетных спектрах щели, разделяющей связующие и несвязующие орбитали кислорода. По-видимому, данная особенность электронной структуры обусловлена более высокой (по сравнению с другими модификациями) плотностью упаковки атомов в кристаллической решетке стишовита, приводящей к большему расщеплению атомных уровней, формирующих валентную зону [28].

Вероятно, этим же можно объяснить значительное уширение Si K-спектра в сравнении с Si K-спектрами α -кварца и аморфного оксида кремния на экспериментальных кривых рентгеновской спектроскопии стишовита (рис. 16) [25]. На этом же рисунке на экспериментальные рентгеновские спектры стишовита наложена

расчетная парциальная плотность состояний. Наблюдается качественное согласие между экспериментом и расчетом.

5. Перенос заряда на связи Si–O

Заряд на атоме кислорода в плавленном кварце, определенный в экспериментах по аннигиляции позитронов, составляет $Q^O = -1.0e$ [41]. Близкие значения дают теоретические квантово-химические расчеты электронной структуры SiO₂, $1.2e$ [4], $1.02-1.3e$ [8], $1.15e$ [35], $1.2e$ [42]. Поскольку в SiO₂ атом кислорода координирован двумя атомами кремния, перенос заряда на связи Si–O составляет величину $\Delta Q = 0.5e$. Это означает, что SiO₂ является ионно-ковалентным соединением с большой долей ионности Si–O-связи.

Расчет заселенности атомных орбиталей по Людену позволил вычислить заряды на атомах и сделать теоретическую оценку переноса заряда вдоль связи Si–O [43]. Величины зарядов на атомах составили: $Q^{Si} = +1.8e$, $Q^O = -0.8e$. Из этих данных получена оценка для величины переноса заряда: $\Delta Q^{Si-O} = 0.43e \pm 0.03e$. Эта оценка довольно близка к экспериментальному значению $\Delta Q^{Si-O} = 0.5e$. Подобный же расчет для стишовита дал следующие результаты: $Q^{Si} = +1.6e$, $Q^O = -0.7e$, и $\Delta Q^{Si-O} = 0.25e \pm 0.02e$.

6. Оптические свойства, край поглощения и правило Урбаха в оксиде кремния

При энергиях кванта, превышающих ширину запрещенной зоны E_g , зависимость коэффициента поглощения от энергии кванта в аморфных материалах описывается степенной функцией

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}. \quad (1)$$

Это выражение получено в предположении о том, что плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне являются корневой функцией энергии $N_{c,v} \sim \sqrt{E}$ [44]. В большом числе полупроводников и диэлектриков при энергиях кванта больше ширины запрещенной зоны спектральная зависимость коэффициента поглощения описывается эмпирическим выражением

$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^k. \quad (2)$$

Здесь k — параметр, принимающий для разных материалов значение в диапазоне от 1 до 3.

В широком классе аморфных полупроводников и диэлектриков при энергиях кванта меньше ширины запрещенной зоны E_g спектральная зависимость края поглощения описывается эмпирическим правилом Урбаха

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{(\hbar\omega - E_g)\sigma}{kT} \right]. \quad (3)$$

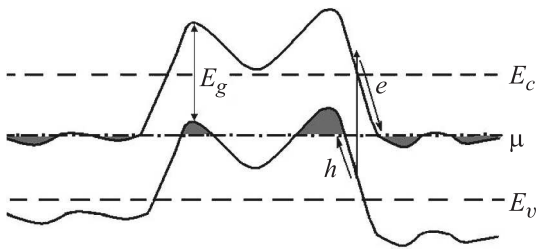


Рис. 17. Модель Шкловского–Эфроса флуктуаций потенциала в сильнолегированном, компенсированном полупроводнике. Здесь μ — уровень Ферми.

Здесь α_0, E_d, σ — параметры материала [17]. Эмпирически установлено, что в материале с экситонным характером поглощения температурная зависимость параметра $\sigma(T)$, определяющая крутизну края поглощения, описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{ph}} \operatorname{th} \left[\frac{\hbar\omega_{ph}}{2kT} \right]. \quad (4)$$

Здесь σ_0 — параметр материала, $\hbar\omega_{ph}$ — характерная энергия фононов, взаимодействующих с экситонами.

В настоящее время не существует единой универсальной интерпретации правила Урбаха. Рассмотрим наиболее вероятные модели: 1) уширение края поглощения электрическим полем, 2) уширение экситонной линии, 3) оптические переходы между хвостами локализованных состояний.

Рассмотрим последовательно эти модели. Сдвиг края поглощения в электрическом поле обусловлен эффектом Франца–Келдыша — туннелированием электронов, возбужденных из валентной зоны через треугольный барьер высотой $E_g - \hbar\omega$. При $\hbar\omega < E_g$ зависимость коэффициента поглощения от энергии кванта $\hbar\omega$ и поля F имеет вид

$$\alpha = \frac{A\hbar qF}{8(2m_r)^{1/2}(E_g - \hbar\omega)} \exp \left[-\frac{4(2m_r)^{1/2}(E_g - \hbar\omega)^{3/2}}{3\hbar qF} \right], \quad (5)$$

где

$$A = \frac{(2\pi)q^2(2m_r)^{3/2}p}{3m^2n\epsilon}.$$

Здесь m_r — приведенная масса, p — матричный элемент импульса, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Гипотеза о природе внутренних электрических полей была высказана Фришце [45]. Согласно этой гипотезе, края зоны проводимости и валентной зоны изогнуты из-за неоднородного распределения заряженных примесей. Шкловский и Эфрос развили эти представления, обосновав количественную модель сильно легированного компенсированного полупроводника [46]. Согласно этой модели, изгиб зон происходит за счет неоднородного распределения заряженных доноров и акцепторов (см. рис. 17). Максимальный размер флуктуаций потенциала легко оценить, имея в виду, что край зоны

проводимости не может опуститься ниже уровня Ферми, а верх валентной зоны — подняться выше. Для гауссова распределения примесей

$$E_g \cong \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_g} (NR_g^3)^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь $N = N_a = N_d$ — концентрация компенсированных примесей. Отсюда для характерного масштаба флуктуаций потенциала получаем

$$R_g = \left(\frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 E_g}{q^2 \sqrt{N}} \right). \quad (7)$$

Поскольку в рассматриваемой модели флуктуации потенциала являются крупномасштабными, локальная ширина запрещенной зоны не зависит от пространственной координаты, и при $\hbar\omega > E_g$ для спектральной зависимости коэффициента поглощения можно ожидать степенного закона.

Гипотеза о наличии внутренних электрических полей в термическом оксиде кремния не подтверждается оценками характерного пространственного масштаба флуктуаций на основе модели Шкловского–Эфроса по формуле (7). Подставляя в (7) величины ширины запрещенной зоны $E_g = 8.0 \text{ eV}$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon = 3.85$, для концентрации заряженных доноров и акцепторов в диапазоне $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ получаем $R_g = 5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Толщина подзатворного оксида кремния в современных кремниевых приборах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП)-транзисторах лежит в диапазоне 2–4 nm. Характерная длина a канала МДП транзистора составляет величину $\approx 20 \text{ nm}$. Вышеприведенная оценка показывает, что характерный размер заряженной области в подзатворном оксиде кремния сравним с толщиной диэлектрика и длиной канала транзистора. В этом случае экранировка заряда в диэлектрике должна осуществляться свободными носителями кремния и металлического затвора. Такая ситуация вызовет флуктуацию поверхностного заряда полупроводника, достигающую ширины запрещенной зоны. В этом случае должно наблюдаться растяжение вольт-фарадных ($C-V$) характеристик, что противоречит эксперименту. Кроме того, гигантские флуктуации потенциала в кремнии исключили бы работоспособность кремниевых интегральных схем на основе комплементарных МДП-транзисторов. Таким образом, уширение края поглощения за счет флуктуаций заряженных примесей в оксиде кремния противоречит эксперименту.

Уширение экситонной линии в модели Тоядзавы связано с колебаниями решетки [47]. Гауссова форма низкоэнергетического крыла экситонного пика при учете квадратичных членов взаимодействия с фононами переходит в экспоненциальную. Теория Тоядзавы связывает параметры правила Урбаха с приведенной массой экситона $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$.

Уширение экситонной линии электрическим полем анализировалось в работе Доу и Редфилда [48]. Рассматривается поглощение при прямом экситонном переходе

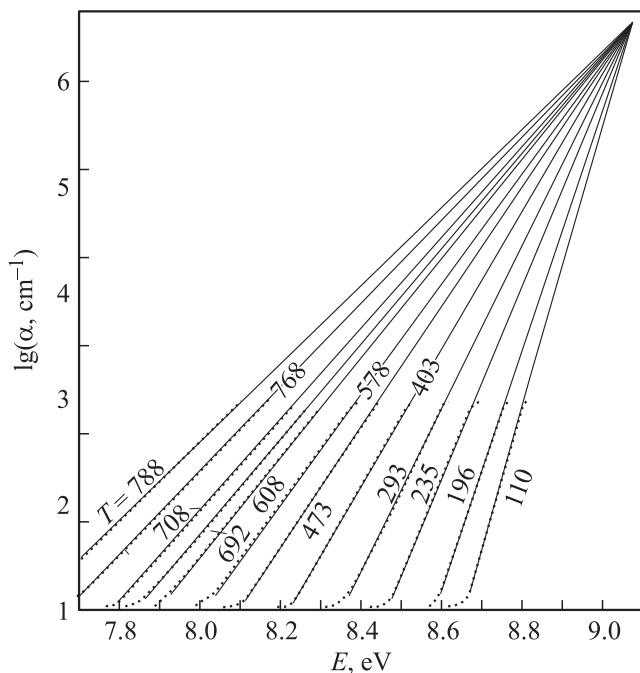


Рис. 18. Спектр края поглощения α -кварца при разных температурах.

в электрическом поле. Хвост поглощения возникает за счет туннелирования электрона сквозь кулоновский барьер, создаваемый дыркой в экситоне в потенциальную яму, генерированную электрическим микрополем.

Температурная зависимость длинноволнового края фундаментального поглощения α -кварца и кварцевого стекла детально исследовалась Годманисом с соавторами [17]. Анализ экспериментальных данных для α -SiO₂ дает параметры модели Урбаха $E_g = 9.10 \pm 0.05$ eV, $\alpha_0 = 10^{6.8}$ cm⁻¹ (рис. 18). Температурная зависимость наклона края поглощения описывается выражением (4) с параметрами $\sigma_0 = 0.63$ и $\hbar\omega_{ph} = 46$ meV (370 cm⁻¹).

Анализ критериев Тоядзавы указывает на то, что в кварце имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие ($\sigma_0 = 0.62 < 1$), проявляющееся в возникновении локализованных экситонов. Значение параметра $\hbar\omega_{ph} = 46$ meV близко к энергиям продольных оптических фононов 45 и 48 meV в α -SiO₂.

Применяя к α -SiO₂ выражение (8) при $V = 113.09$ Å [49], получаем приведенную массу экситона $m_r = (0.3-0.5)m_e$ и дырок $m_h \approx 5m_e$. Использование массы экситона $m_r = 0.5m_e$ дает в приближении Ванье–Мотта радиус экситона $r = 2.8$ Å. Если в выражение (8) подставить величины $r = 2.8$ Å, $\hbar\omega_{ph} = 46$ meV, $T = 300$ K, получаем характерное значение поля, генерируемого продольными оптическими фононами $F_{LO} = 4.6 \cdot 10^6$ V/cm. По сравнению с кристаллическим α -SiO₂ в кварцевом стекле при одинаковых температурах край поглощения смещен в направлении меньших энергий (рис. 19). Анализ края поглощения аморфного SiO₂ дает $E_g = 8.7 \pm 0.05$ eV,

$\alpha_0 = 10^{5.5}$ cm⁻¹, $\sigma_0 = 0.54$, $\hbar\omega_{ph} = 58$ meV (467 cm⁻¹). Температурная зависимость параметра $\sigma(T)$, характеризующего крутизну края поглощения, описывается выражением (4). Величина $\hbar\omega_{ph} = 58$ meV близка к энергии продольного оптического фонона в аморфном SiO₂: $\hbar\omega_{LO} = 60$ meV. Этот результат подтверждает, что край поглощения в аморфном SiO₂ обусловлен взаимодействием экситонов с продольными оптическими LO-фононами.

Температурная зависимость края фундаментального поглощения в SiO₂ указывает на то, что локализация, обусловленная экситон-фононным взаимодействием, доминирует над ионизацией экситонов в электрическом поле, связанном заряженными примесями или отсутствием дальнего порядка.

Если правило Урбаха интерпретировать в рамках модели, предполагающей оптические переходы между зоной делокализованных состояний и „хвостом“ локализованных состояний, возникают два противоречия.

1. Не объясняется температурная зависимость наклона края поглощения.

2. Хвост поглощения при 700 K в аморфном SiO₂ простирается от 7.4 до 8.1 eV (рис. 19). Протяженность хвоста локализованных состояний в этом случае составляет величину 0.7 eV.

Эксперименты по переносу электронов в аморфном SiO₂ указывают на отсутствие локализованных состояний для электронов [50]. С учетом этого обстоятельства хвост поглощения в аморфном SiO₂ следует отнести к оптическим переходам между хвостом локализованных состояний дырок и делокализованными состояниями

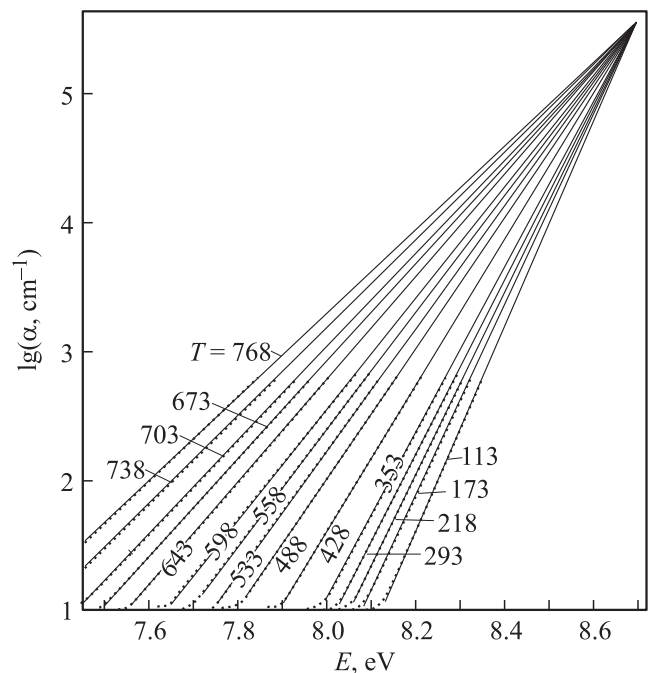


Рис. 19. Спектр края поглощения плавленого кварца при разных температурах.

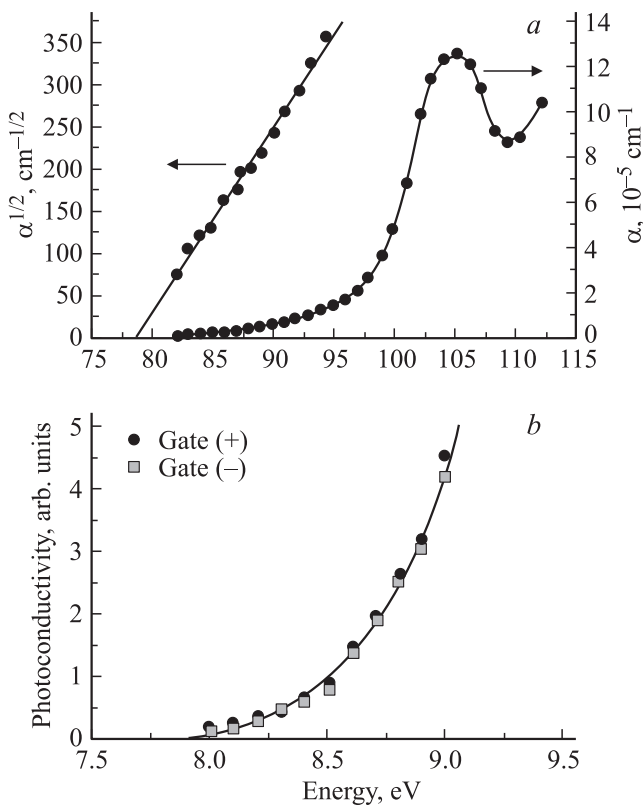


Рис. 20. Спектральная зависимость края поглощения (a) и края фотопроводимости (b) термического SiO₂ на кремнии. Толщина окисла 580 Å.

зоны проводимости. По данным работы [51] перенос дырок осуществляется без захвата, т.е. локализованные состояния в аморфном SiO₂ отсутствуют. Таким образом, экспоненциально нарастающий с энергией край фундаментального поглощения не связан с наличием хвостов локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости и верха валентной зоны.

Вернемся к обсуждению фундаментального параметра E_g , ширины запрещенной зоны. Теоретические квантово-химические расчеты дают ширину запрещенной зоны SiO₂ в диапазоне 5–17 eV [12]. Анализ края поглощения на основе модели Доу–Редфилда дает значение $E_g = 8.7$ eV. Этой величине соответствует коэффициент поглощения $\alpha = 3 \cdot 10^5$ cm⁻¹. В кристаллических полупроводниках ширине запрещенной зоны соответствует коэффициент поглощения в диапазоне 1–10² cm⁻¹. На рис. 19 для плавленого кварца при комнатной температуре коэффициенту поглощения 10 cm⁻¹ соответствует энергия 8.0 eV. Величина ширины запрещенной зоны термического оксида на кремнии $E_g = 8.0 \pm 0.2$ eV получена в работе [52] с помощью выражения (2) при $k = 2$ (рис. 20, a). Этот же порог наблюдался в экспериментах по фотопроводимости (рис. 20, b) [52]. Интересно сопоставить эту величину с шириной запрещенной зоны термического оксида на кремнии, полученную в экспериментах по фотоэмиссии электронов и дырок из

кремния в оксид кремния. Величина барьера для электронов на границе Si/SiO₂ составляет $\Phi_e = 3.14$ eV [27]. Величина дырочного барьера на этой же границе равна $\Phi_h = 3.8$ eV [53]. Ширина запрещенной зоны кремния при комнатной температуре составляет 1.12 eV. Таким образом, запрещенная зона термического оксида на кремнии при комнатной температуре по данным экспериментов по внутренней фотоэмиссии составляет 8.06 eV.

7. Эффективные массы электронов и дырок в оксиде кремния

Зонная структура α -SiO₂, рассчитанная вдоль пути в обратном пространстве, показанном на рис. 2, b, представлена на рис. 5. Согласно полученным результатам, α -SiO₂ является непрямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны в точке K и дном зоны проводимости в точке Г. Полученный при расчете зонной структуры закон дисперсии позволил рассчитать эффективные массы электронов и дырок, представленные в табл. 1. Расчет показывает, что тензор эффективной массы электронов изотропен, значение массы составило $\sim 0.5m_0$. Тензор эффективных масс дырок напротив, анизотропен. Значение эффективной массы дырки вдоль призмы первой зоны Бриллюэна составляет величину $\sim 1.3m_0$, в направлении, перпендикулярном оси призмы, присутствуют тяжелые дырки $\sim 7.0m_0$. Этот результат хорошо согласуется с другим теоретическим результатом, полученным в [37]. В то же время эксперимент по туннельной инжекции в аморфном SiO₂ показывает наличие легкой дырки $m_h = 0.5m_0$, которой в расчетах обнаружено не было [20–24].

Не было обнаружено легких дырок также и в другой модификации оксида кремния — стишовите (табл. 2). Самая легкая дырка имеет массу $1m_0$, самая тяжелая — $1.6m_0$. Тензор эффективных масс электронов оказался практически изотропен, рассчитанная величина эффективной массы — $0.3–0.4m_0$.

Таблица 1. Эффективные массы электронов и дырок в α -SiO₂

m_e^*/m_0		m_h^*/m_0	
$\Gamma-A$	0.5	$K-H$	1.3
$\Gamma-M, \Gamma-K$		$K-\Gamma, K-M$	7.0

Таблица 2. Эффективные массы электронов и дырок в стишовите

Направление вектора	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0
$\Gamma-R, \Gamma-T$	0.3	1.3
$\Gamma-Z$		1.6
$\Gamma-M, \Gamma-Y$	0.4	1.0

8. Заключение

Основное противоречие между экспериментом и теорией заключается в существовании щели в верхней валентной зоне тетраэдрических модификаций кремния. Зонные расчеты предсказывают существование щели, а экспериментальные рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры не показывают щели. Как отмечалось выше, отсутствие щели в эксперименте может быть обусловлено многоэлектронными эффектами, а именно кулоновским взаимодействием электронов с дыркой. Для подтверждения этой гипотезы интересно выполнить расчеты рентгеновских спектров оксида кремния с учетом многоэлектронных эффектов. Фотоэлектронные спектры валентной зоны, измеренные при разных энергиях возбуждения с использованием синхротронного излучения, косвенно подтверждают эту гипотезу. Амплитуда провала при энергиях, соответствующих щели, уменьшается с увеличением энергии возбуждения. Представляют интерес расчеты фотоэлектронных спектров валентной зоны при разных энергиях возбуждения с учетом многоэлектронных эффектов.

В отличие от зонных расчетов, кластерные расчеты не предсказывают наличия щели. Возможная причина отсутствия щели состоит в ее заполнении водородными состояниями, которые появляются из-за насыщения боляющихся связей на границе кластера атомами водорода. Проверка этого предположения требует специальных исследований.

Другое противоречие между экспериментом и расчетами заключается в наличии легких дырок в экспериментах по туннельной инжекции дырок и предсказание тяжелых дырок в зонных расчетах. Следует отметить, тяжелые дырки предсказываются не только зонными расчетами, но и наблюдаются в экспериментах по фундаментальному поглощению. В [6] наличие тяжелых дырок в SiO_2 объясняется существованием узкой зоны несвязующих $O\ 2p_\pi$ -состояний.

Отметим, что электронная структура нитрида кремния Si_3N_4 подобна электронной структуре SiO_2 . Атом кремния в Si_3N_4 координирован четырьмя атомами азота, атом азота соединяет три тетраэдра. В формирование верха валентной зоны Si_3N_4 дают вклад несвязующие $N\ 2p_\pi$ -орбитали [39]. Тем не менее, в экспериментах по туннельной инжекции в Si_3N_4 наблюдаются „легкие“ дырки [54]. Зонные расчеты подтверждают существование легких дырок в Si_3N_4 .

Одноэлектронные зонные расчеты парциальной плотности SiO_2 не совпадают с рентгеновскими спектрами эмиссии в валентной зоне и спектрами квантового выхода в зоне проводимости. „Хвосты“ рентгеновских спектров смещены в запрещенную зону SiO_2 . При расчетах парциальной плотности состояний, во-первых, не учитывается зависимость матричного коэффициента перехода от энергии. Во-вторых, не учитываются многоэлектронные эффекты, которые могут проявляться в рентгеновских переходах. Многоэлектронные эффекты,

в частности электронно-дырочное взаимодействие, могут приводить к образованию рентгеновских экситонов. Ярким примером такого экситона является, по-видимому, возбуждение на $\text{Si}\ L_{2,3}$ -спектрах квантового выхода с энергией $\approx 106\ \text{eV}$.

В эксперименте и теоретических расчетах зонной структуры наблюдаются различия в амплитуде пика $O\ 2s$ -состояний. Теоретические расчеты предсказывают больший вклад $O\ 2s$ -состояний в формирование нижней валентной зоны. Причины этого различия в настоящее время неясны.

Электронная структура тетраэдрических модификаций кремния и аморфного оксида кремния подобны. Такое подобие можно объяснить подобием ближнего порядка в расположении атомов. Однако, за исключением отсутствия щели в верхней валентной зоне и уширения $\text{Si}\ K$ -спектров эмиссии, электронная структура стишовита также подобна электронной структуре тетраэдрических модификаций. В стишовите атом кремния координирован шестью атомами кислорода, а атом кислорода соединяет три атома кремния. Подобие электронной структуры тетраэдрических соединений и стишовита указывает на то, что основные особенности электронной структуры определяются в первую очередь сортом атомов, принимающих участие в образовании химических связей.

Список литературы

- [1] В. А. Гриценко. УФН **179**, 921 (2009).
- [2] В.А. Гриценко, И.Е. Тыщенко, В.П. Попов, Т.В. Перевалов. Диэлектрики в нанoeлектронике. Издательство СО РАН, Новосибирск (2010). 257 с.
- [3] P.M. Schneider, W.B. Fowler. Phys. Rev. Lett. **36**, 425 (1976).
- [4] S.T. Pantelides, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **13**, 2667 (1976).
- [5] J.R. Chelikowski, M. Schluter. Phys. Rev. B **15**, 4020 (1977).
- [6] D.L. Griscom. J. Non-Cryst Solids **24**, 155 (1977).
- [7] E. Calabrese, W.B. Fowler. Phys. Rev. B **18**, 2888 (1978).
- [8] R.N. Nucho, A. Madhakar. Phys. Rev. B **21**, 1576 (1980).
- [9] И.А. Брытов, В.А. Гриценко, Ю.Н. Ромашенко. ЖЭТФ **89**, 562 (1985).
- [10] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B **51**, 17 379 (1995).
- [11] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B **44**, 11 048 (1991).
- [12] E. Gnani, S. Reggiani, R. Colle, M. Rudan. IEEE Transactions on Electron Devices **47**, 1795 (2000).
- [13] E.K. Chang, M. Rohlfling, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **85**, 2216 (1995).
- [14] В.А. Гриценко, Р.М. Иванов, Ю.Н. Мороков. ЖЭТФ **108**, 2216 (1996).
- [15] V.A. Gritsenko, J.B. Xu, I.H. Wilson, R.M. Kwok. Phys. Rev. Lett. **81**, 1054 (1998).
- [16] В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников. ФТП **35**, 1041 (2001).
- [17] I.T. Godmanis, A. N. Trukhin, K. Hubner. Phys. Status Solidi B **116**, 279 (1983).
- [18] К.А. Насыров, С.С. Шаймеев, В.А. Гриценко. ЖЭТФ **102**, 810 (2006).
- [19] Y.T. Hou, M.F. Li, Y. Jin, A.F.W.H. Lai. J. Appl. Phys. **91**, 258 (2002).

- [20] M.I. Vexler, S.E. Tyaginov, J. Shulekin. *J. Phys. Cond. Matter* **17**, 8057 (2005).
- [21] A.V. Vishnyakov, Yu.N. Novikov, V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov. *Solid-State Electronics* **53**, 251 (2009).
- [22] K.A. Nasyrov, S.S. Shaimeev, V.A. Gritsenko. *J. Appl. Phys.* **105**, 123 709 (2009).
- [23] M.I. Vexler, A. Kuligk, B. Meinerzhagen. *Solid-State Electronics* **53**, 364 (2009).
- [24] К.А. Насыров, С.С. Шаймеев, В.А. Гриценко. *ЖЭТФ* **136**, 910 (2009).
- [25] И.А. Брытов, Ю.Н. Ромащенко. *ФТТ* **20**, 664 (1978).
- [26] V.A. Gritsenko, A.V. Sharoshnikov, W.M. Kwok. *Thin Solid Films* **437**, 135 (2003).
- [27] В.А. Гриценко. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. Наука, Новосибирск (1993). 280 с.
- [28] В.А. Гриценко. *УФН* **178**, 727 (2008).
- [29] J.-J. Yeh. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters*. Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam (1993). 314 p.
- [30] H.R. Philipp. *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 1935 (1971).
- [31] S.S. Nekrashevich, V.A. Gritsenko. *J. Appl. Phys.* **110**, 114 103 (2011).
- [32] Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко. *УФН* **180**, 587 (2010).
- [33] E. Martinez, F. Yndurane. *Phys. Rev. B* **24**, 5718 (1981).
- [34] D. Lohez, M. Lannoo. *Phys. Rev. B* **27**, 5007 (1983).
- [35] E.P. O'Reilly, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **27**, 3780 (1983).
- [36] J.R. Chelikowsky, N. Bingelli. *Solid State Commun.* **107**, 527 (1998).
- [37] W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **26**, 6622 (1982).
- [38] R.P. Gupta. *Phys. Rev. B* **32**, 8278 (1985).
- [39] С.С. Некрашевич, В.А. Гриценко, Р. Клаузер. *ЖЭТФ* **138**, 745 (2010).
- [40] Y.P. Li, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **31**, 2172 (1985).
- [41] Г.М. Баргенов, С.М. Бреховских, А.З. Варисов. *Изв. АН СССР, Неорган. материалы* **6**, 1553 (1970).
- [42] S. Mukhopadhyay, P.V. Sushko, A.M. Stoneham, A. Shluger. *Phys. Rev. B* **71**, 235 204 (2005).
- [43] P.-O. Lowdin. *Adv. Quantum Chem.* **5**, 185 (1970).
- [44] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1979). 428 p.
- [45] H. Fritzshe. *J. Non.-Crystalline Solids* **6**, 49 (1971).
- [46] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 397 с.
- [47] M. Schreiber, Y.A. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn* **51**, 1544 (1982).
- [48] J.D. Dow, D. Radfield. *Phys. Rev. B* **5**, 594 (1972).
- [49] J.D. Jorgensen. *J. Appl. Phys.* **49**, 5473 (1978).
- [50] M. Lenzlinger, E.H. Snow. *J. Appl. Phys.* **40**, 278 (1969).
- [51] Z.A. Weinberg, W.C. Johnson, M.A. Lampert. *J. Appl. Phys.* **47**, 248 (1976).
- [52] R.J. Powell, M. Morad. *J. Appl. Phys.* **49**, 2499 (1978).
- [53] A.M. Goodman. *Phys. Rev. B* **152**, 780 (1966).
- [54] V.A. Gritsenko, E.E. Meerson, Yu.N. Morokov. *Phys. Rev. B* **57**, R2081 (1997).