

# Влияние кислорода на структуру и электронные свойства нанокластеров кремния $\text{Si}_n$ ( $n = 5, 6, 10, 18$ )

© А.А. Гниденко<sup>¶</sup>, В.Г. Заводинский

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, 680042 Хабаровск, Россия

(Получена 29 октября 2007 г. Принята к печати 6 ноября 2007 г.)

Методами теории функционала электронной плотности и псевдопотенциалов исследовано влияние кислорода на геометрию и электронную структуру малых кремниевых кластеров  $\text{Si}_n$  ( $n = 5, 6, 10, 18$ ). Показано, что для таких систем в зависимости от расположения и количества атомов кислорода происходит изменение величины энергетической щели, которая, как правило, понижается.

PACS: 71.15.Mb, 61.82.Fk, 61.46.Df, 73.22.-f

## 1. Введение

В настоящее время большее внимание уделяется изучению свойств малых атомных кластеров [1–7]. Эти системы, имеющие ограниченный размер, представляют собой новый тип материалов, которые проявляют свойства, наблюдаемые как в молекулярной и атомной физике, так и в физике конденсированного состояния. Электронная структура малых кластеров имеет ярко выраженную зависимость от их размера [5,8], что определяет возможность создания новых материалов с заданными оптическими и электронными свойствами. В связи с этим исследование нанокластеров кремния, как одного из основных материалов полупроводниковой электроники, является весьма перспективным направлением.

С начала 80-х годов прошлого века основной удар экспериментальных работ делался на получение низко-размерных кластеров кремния [9–11]. Что касается теоретических расчетов, то объектом исследования в таких работах, как правило, выступают кластеры, состоящие из нескольких десятков атомов и имеющие структуру, сходную со структурой кристаллического кремния [12]. Одной из первых работ, в которой проведен систематический анализ малых кремниевых кластеров  $\text{Si}_n$  ( $n \leq 14$ ), является статья Томанека и Шлутера [13], в которой, в частности, отмечено, что переход к структурам, имеющим сходство с объемным кремнием, происходит при числе атомов в кластере порядка  $10^2$ – $10^3$ .

Обнаружение интенсивной люминесценции пористого кремния в начале 90-х годов прошлого века [14] открыло новые горизонты для использования наноразмерного кремния [15]. Формирование нанокристаллов Si в широкозонных диэлектрических матрицах обеспечивает эффективное излучение света при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра — свойства, не присущие объемному кремнию. Наибольший интерес для исследователей представляет система „нанокристаллический кремний в матрице  $\text{SiO}_2$ “ [16–18]. В работе [19] показано, что внедрение наночастиц  $\text{SiO}_2$  в

область  $p$ – $n$ -перехода также позволяет получить интенсивную люминесценцию и даже вынужденное излучение.

Говоря о роли кислорода в кремнии, следует отметить, что кислород оказывает значительное влияние как на объемные, так и на поверхностно-регулируемые электронные свойства полупроводника [20,21]. Кислород присутствует в кремниевой матрице образца, выращенного методом Чохральского, являясь, вероятно, самой общей примесью как в кристаллическом, так и в аморфном кремнии. Кислород и оксиды кремния играют важную роль в процессах химического выращивания из паровой фазы кремниевых наноструктур [22]. В связи с этим в последнее время появилось большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию взаимодействия кислорода с кластерами кремния [23–29].

В работе [23] исследована адсорбция молекулы  $\text{O}_2$  на нейтральных и заряженных кремниевых кластерах  $\text{Si}_n$  ( $n = 3$ – $16$ ). Показано, что геометрия и электронная структура  $\text{Si}_n$  меняются после адсорбции молекулярного кислорода. Ряд экспериментальных [24,25] и теоретических работ [26,27] посвящен исследованию процессов фрагментации кремниевых нанокластеров при взаимодействии с кислородом. В работе [26] проведено систематическое исследование нанокластеров  $\text{Si}_m\text{O}_n$  ( $m = 1$ – $5$  и  $n = 1, 2m + 1$ ) и показано, что энергетически наиболее выгодными структурами являются кластеры, состоящие из несмешиваемых кремниевых и оксидных ферментов. При этом при насыщении кремниевых кластеров кислородом наблюдается тенденция к значительному росту величины энергетической щели. Сходные результаты получены и для нанокластеров  $\text{Si}_6\text{O}_n$  ( $n = 1$ – $12$ ) [27]. Однако ввиду высокой важности данных систем для микро- и наноэлектроники необходимо расширение подобных исследований для получения сведений об электронной структуре нанокластеров кремния произвольной формы и размеров при разной степени их окисления.

В настоящей работе методами теории функционала плотности и псевдопотенциала с учетом спиновой поляризации исследованы свойства нанокластеров кремния,

<sup>¶</sup> E-mail: agnidenko@mail.ru

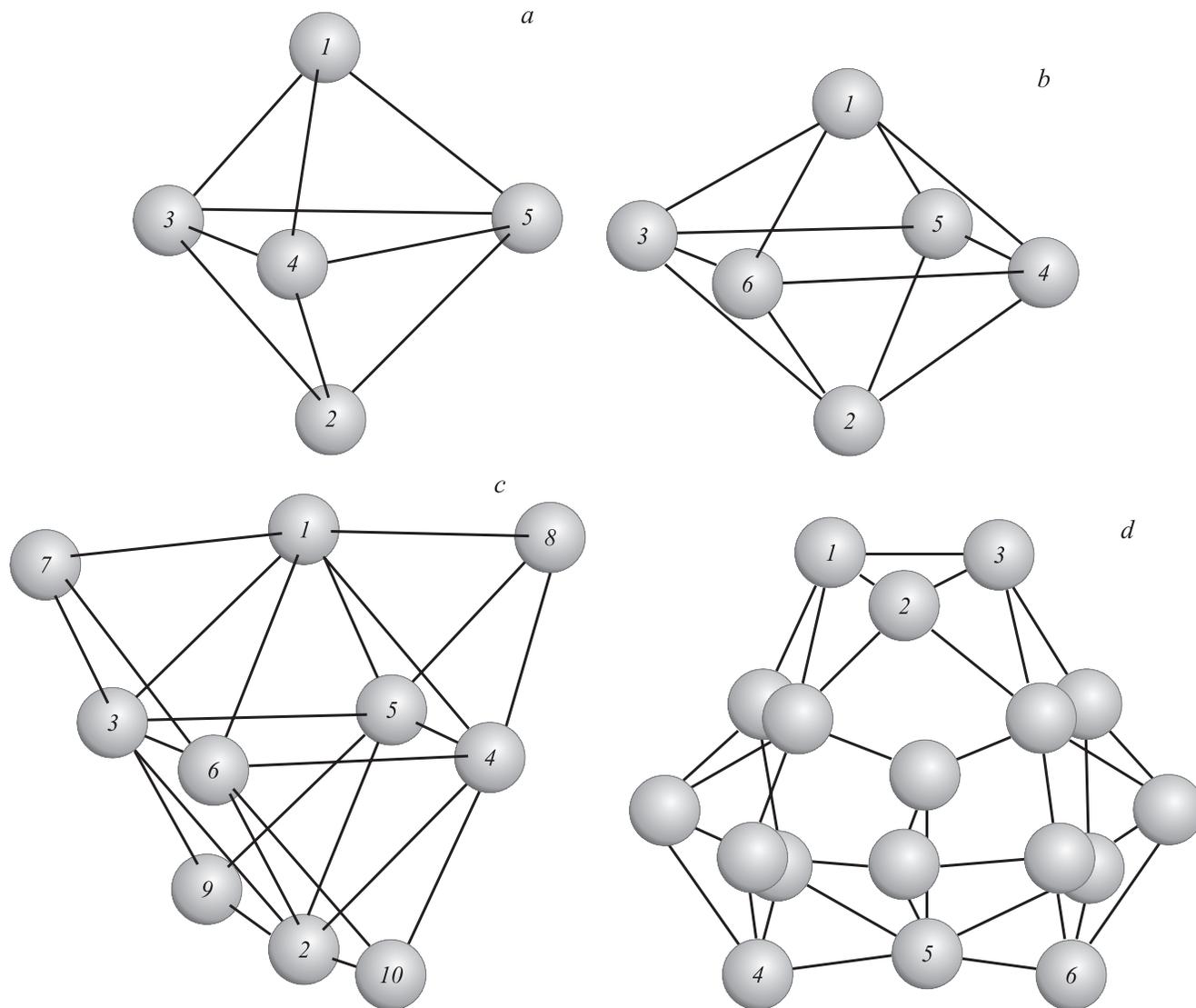


Рис. 1. Оптимизированная геометрия исследованных нанокластеров кремния.

состоящих из 5, 6, 10 и 18 атомов. Рассмотрена электронная структура данных частиц и ее зависимость от размера кластеров. Взаимодействие нанокластеров кремния с кислородом и его влияние на электронную структуру изучено вплоть до полного окисления кремния.

## 2. Метод исследования

Теоретические расчеты, представленные в данной работе, основаны на теории функционала электронной плотности (DFT) [30] в приближении обобщенного градиента (GGA) [31–33], совмещенной с методом псевдопотенциалов.

Для расчетов использовался программный пакет FHI96spin, который является модификацией программы FHI96md [34]. Данный пакет программ позволяет оптимизировать атомную конфигурацию системы и находить ее полную энергию. Псевдопотенциалы для кремния и

кислорода были сконструированы по схеме Труллера–Мартинса [35]. Поскольку пакет программ FHI96spin предназначен для исследования систем с трансляционной симметрией, для изучения наночастиц следует выбирать супер-ячейку, размер которой достаточен для обеспечения пренебрежения взаимодействием соседних наночастиц, в своих расчетах мы использовали кубическую супер-ячейку со стороной 10.58 Å. В качестве базиса были выбраны плоские волны, энергия обрезания в наших расчетах составила 40 Ридберг. В качестве  $k$ -точки использовалась  $\Gamma$ -точка зоны Бриллюэна.

## 3. Результаты

Геометрия оптимизированных наночастиц приведена на рис. 1. Частица Si<sub>5</sub> (рис. 1, *a*) представляет собой тригональную бипирамиду, Si<sub>6</sub> (рис. 1, *b*) — искаженный

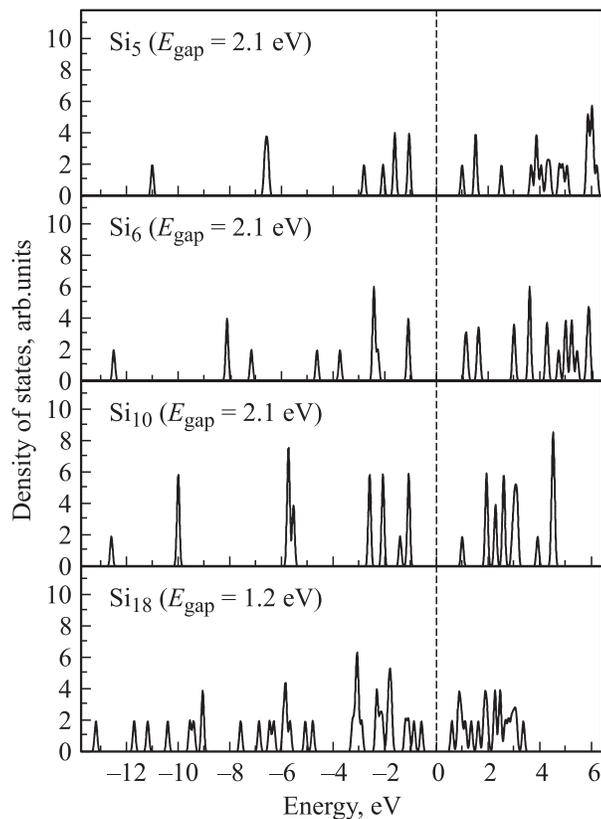


Рис. 2. Плотность состояний кремниевых нанокластеров.

октаэдр,  $Si_{10}$  (рис. 1, *c*) — октаэдр с надстроенными на попарно противоположных гранях пирамидами, геометрия частицы  $Si_{18}$  приведена на рис. 1, *d*.

На рис. 2 приведена плотность состояний исследованных кремниевых нанокластеров. Величина энергетической щели определялась как разница между верхним заполненным и нижним незаполненным энергетическими уровнями. Уровень Ферми помещался в нуль.

Известно, что макроскопические кремниевые системы, имеющие открытую поверхность (внешние границы или внутренние поры), всегда обладают электронными состояниями внутри запрещенной зоны, что, с одной стороны, ведет к перестройке поверхности с целью частичного насыщения оборванных ковалентных связей, а с другой — из-за неполноты перестройки проявляются в появлении поверхностных состояний, для компенсации которых используется пассивация водородом [36]. В случае наночастиц, которые, образно говоря, представляют собой поверхность без объема, перестройка (минимизация энергии) структуры происходит более эффективно, и ковалентные связи атомов кремния насыщаются более плотно. При этом в зависимости от числа атомов в частице и ее структуры [37] может происходить как увеличение величины энергетической щели (до 2–3 эВ), так и полное ее исчезновение. Исследования, основанные на различных методах расчета: теории функционала плотности (DFT) [13,38], методе

сильной связи (ТВ) [12,39], теории самосогласованного поля (SCF) [39], дают различные значения ширины энергетической щели для наночастиц кремния. Сравнение полученных в представленной работе данных с результатами других работ приведено в табл. 1. Стабильные конфигурации для кластеров  $Si_{10}$  и  $Si_{18}$  (*a*- и *b*-изомеры), представленные в работе [38], отличаются от полученных нами. Из приведенных в работе [39] двух конфигураций для наночастицы  $Si_{10}$  сходную с полученной нами имеет вторая (*b*).

Таким образом, полученные нами результаты в целом хорошо согласуются с аналогичными расчетами, основанными на теории функционала плотности и теории самосогласованного поля, и имеют расхождение с расчетами, основанными на методе сильной связи.

Моделирование взаимодействия атомарного кислорода с кремниевыми кластерами показывает, что окисление кластера начинается с разрыва одной из связей Si–Si и формирования мостика Si–O–Si аналогично тому, как это происходит в массивном кристаллическом кремнии. В зависимости от степени окисления (т.е. от количества атомов кислорода) энергетическая щель может уменьшаться и увеличиваться.

В табл. 2 приведены значения энергетической щели  $E_{gap}$  для кластера  $Si_5$  с различным количеством кислородных атомов. Связывание  $Si_5$  с одним и двумя атомами кислорода приводит к значительному уменьшению значения энергетической щели на величину около 1 эВ. В случае связывания  $Si_5$  с одним атомом кислорода образуется типичная Si–O–Si-связь. Два атома кислорода (конфигурация  $Si_5O_2$  — атомы кислорода на смежных кремниевых связях, один между атомами 1 и 3, второй — между 3 и 2 на рис. 1, *a*) отрывают кремниевый атом от его двух ближайших соседей. Также рассмотрена конфигурация  $Si_5O_2^*$  (атомы кислорода помещались не на смежных связях). Данная

Таблица 1. Ширина энергетической щели, рассчитанная различными методами, эВ

	Наша работа	DFT [38]	DFT [13]	TB [13]	TB [39]	SCF [39]
$Si_5$	2.1	2.0	1.8	0.7	1.7	2.0
$Si_6$	2.1	2.1	2.1	1.5	1.3	2.1
$Si_{10}$	2.1	2.0	1.2	2.9	<i>a</i> ) 1.7 <i>b</i> ) 3.4	<i>a</i> ) 2.1 <i>b</i> ) 2.1
$Si_{18}$	1.2	<i>a</i> ) 1.9 <i>b</i> ) 0.6				

Таблица 2. Величина энергетической щели для нанокластера  $Si_5$  с различным числом атомов кислорода, эВ

	$Si_5$	$Si_5O_1$	$Si_5O_2$	$Si_5O_2^*$	$Si_5O_6$	$Si_5O_9$
$E_{gap}$	2.1	1.2	0.8	0.6	1.0	1.8

**Таблица 3.** Значения энергетической щели для нанокластера  $\text{Si}_6$  с различным числом атомов кислорода, эВ

	Смешанное расположение атомов Si и O						Раздельное расположение фрагментов Si и $\text{SiO}_2$	
	$\text{Si}_6$	$\text{Si}_6\text{O}_1$	$\text{Si}_6\text{O}_2$	$\text{Si}_6\text{O}_4$	$\text{Si}_6\text{O}_8$	$\text{Si}_6\text{O}_{12}$	$\text{Si}_5\text{SiO}_2$	$\text{Si}_4\text{Si}_2\text{O}_4$
$E_{\text{gap}}$	2.1	2.1	1.5	1.3	1.3	1.0	2.1	3.0

**Таблица 4.** Значения энергетической щели для нанокластера  $\text{Si}_{10}$  с различным числом атомов кислорода, эВ

	$\text{Si}_{10}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_1$	$\text{Si}_{10}\text{O}_2$	$\text{Si}_{10}\text{O}_4$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{12}$
$E_{\text{gap}}$	2.1	1.3	1.2	1.2	0.8

конфигурация энергетически менее выгодна (полная энергия выше на 0.6 эВ) и имеет меньшую величину энергетической щели. Также мы рассмотрели влияние большого количества кислорода на величину энергетической щели. При неполном замыкании кремниевых связей (6 атомов кислорода располагаются на боковых ребрах бипирамиды) ее значение понижается на величину около 1 эВ. При полном замыкании связей девятью атомами кислорода происходит растягивание частицы  $\text{Si}_5$  вдоль оси, проходящей через вершины бипирамиды (атомы 1 и 2 на рис. 1, *a*), при этом ширина энергетической щели меняется незначительно (уменьшается на 0.3 эВ) по сравнению с чистым кластером  $\text{Si}_5$ .

При окислении нанокластера  $\text{Si}_6$  наблюдается монотонное уменьшение ширины энергетической щели от 2.1 до 1.0 эВ, с увеличением числа атомов кислорода от 1 до 12 (табл. 3). Минимальное ее значение соответствует стехиометрической частице  $\text{Si}_6\text{O}_{12}$ .

Для сравнения с результатами работы [27], кроме кластеров со смешанным расположением атомов Si и O, нами были рассчитаны две конфигурации  $\text{Si}_5\text{--SiO}_2$  и  $\text{Si}_4\text{--Si}_2\text{O}_4$ , представляющие собой кластеры, состоящие из фрагментов кремния и оксида кремния (рис. 3, темным цветом выделены атомы кислорода). Для данных систем наблюдается возрастание ширины энергетической щели по мере увеличения количества кислорода. Таким образом, рассматриваемые в данной работе конфигурации значительно отличаются от фрагментированных систем, рассмотренных в работах [26,27], по величине энергетической щели.

Для кластера  $\text{Si}_{10}$  оказалось характерным то, что после оптимизации геометрии атом кислорода оказывается равноудален от трех ближайших атомов кремния, образующих грань данной частицы. Оценивая разницу полной энергии кластера  $\text{Si}_{10}$  и соответственно удвоенной полной энергии кластера  $\text{Si}_5$ , можно судить о том, какая из конфигураций для данного числа атомов будет более выгодной. Согласно полученным нами данным,

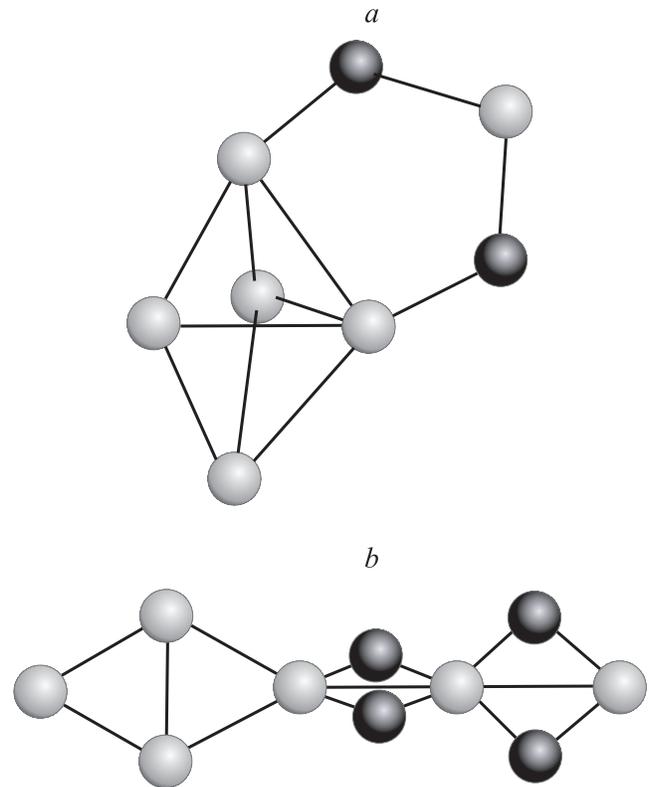
эта разница составляет 3.8 эВ. Для кластеров  $\text{Si}_5$  и  $\text{Si}_{10}$  с кислородом разницу энергий  $\Delta E$  можно определить следующим образом:

$$\Delta E = 2 \cdot E_{\text{tot}}(\text{Si}_5\text{O}_n) - E_{\text{tot}}(\text{Si}_{10}\text{O}_{2n}).$$

В данном случае мы получаем отрицательные значения  $\Delta E$  (−4.8 эВ для  $n = 1$ , −5.7 для  $n = 2$ , −3.6 для  $n = 6$ ), что указывает на слабое взаимодействие нанокластера  $\text{Si}_{10}$  с кислородом по сравнению с  $\text{Si}_5$ . Этот факт объясняет нетипичное расположение атома кислорода на поверхности кластера  $\text{Si}_{10}$ .

Значения  $E_{\text{gap}}$  для нанокластера  $\text{Si}_{10}$  с различным числом атомов кислорода приведены в табл. 4. Значительное уменьшение ширины энергетической щели, примерно на 1 эВ, происходит при взаимодействии кластера  $\text{Si}_{10}$  с одним, двумя и четырьмя атомами кислорода. Максимальное количество атомов O, при взаимодействии с которыми структура  $\text{Si}_{10}$  не разрушается, согласно нашим расчетам составляет 12. Энергетическая щель при данной конфигурации на 1.3 эВ ниже по сравнению с кластером  $\text{Si}_{10}$  без кислорода.

В отличие от рассмотренных ранее частиц кластер  $\text{Si}_{18}$  имеет значительно меньшую ширину щели. В связи с несимметричностью данного кластера относительно горизонтальной плоскости мы рассмотрели взаимодействие атомов кислорода с верхними (1, 2 и 3 атомы на рис. 1, *d*) и нижними (4, 5 и 6 атомы на рис. 1, *d*) атомами этой частицы. Полученные значения энергетической



**Рис. 3.** Оптимизированная структура кластеров  $\text{Si}_6$ , состоящих из кремниевого кластера и оксидного фрагмента.

**Таблица 5.** Значения энергетической щели для нанокластера  $Si_{18}$  с различным числом атомов кислорода, эВ

	$Si_{18}$	$Si_{18}O_1$	$Si_{18}O_1^*$	$Si_{18}O_2$	$Si_{18}O_2^*$	$Si_{18}O_4$	$Si_{18}O_5$
$E_{\text{gap}}$	1.2	1.3	0.6	0.8	1.1	1.1	0.8

щели приведены в табл. 5. Конфигурации, отмеченные \*, соответствуют образованию Si–O–Si-связей с атомами 4, 5, 6 (рис. 1, d).

Так же, как и во всех рассмотренных ранее случаях, взаимодействие нанокластера  $Si_{18}$  с кислородом приводит к уменьшению ширины энергетической щели. Постепенное добавление атомов кислорода к верхней части кластера  $Si_{18}$  вплоть до 5 приводит к формированию фрагмента  $Si_3O_3$ , связанного с кластером двумя Si–O–Si-мостиками, однако в данном случае повышение величины энергетической щели не наблюдается.

## 4. Заключение

Рассмотренные в данной конфигурации малых кластеров кремния, взаимодействующие с различным числом атомов кислорода, в отличие от систем, состоящих из кремниевого и оксидного фрагментов, имеют тенденцию к понижению величины энергетической щели при увеличении числа атомов кислорода.

Величина энергетической щели нанокластера  $Si_5$  значительно понижается при взаимодействии с атомами кислорода от 2.1 до 0.6 эВ для одной из конфигураций  $Si_5O_2$  однако при полном насыщении кремниевых связей влияние кислорода на ширину энергетической щели не столь существенно, ее значение уменьшается на 0.3 эВ. Нанокластеры  $Si_6$  и  $Si_{10}$  демонстрируют монотонное понижение ширины щели при постепенном добавлении атомов кислорода, при полном насыщении кремниевых связей этих кластеров кислородом величина щели уменьшается примерно в 2 раза. Кластер  $Si_{18}$  имеет наименьшую ширину энергетической щели из всех рассмотренных в работе нанокластеров, величина щели этого нанокластера также определяется расположением атомов кислорода и понижается при увеличении их количества.

## Список литературы

- [1] S. Vajayalakshmi, M.A. George, H. Grebel. Appl. Phys. Lett., **70** (6), 708 (1997).
- [2] D.K. Yu, R.Q. Zhang, S.T. Lee. Phys. Rev. B, **65** (24), 5417 (2002).
- [3] X. Zhu, X.C. Zeng. J. Chem. Phys., **118** (8), 3558 (2003).
- [4] G. Maroulis, D. Begue, C. Pouchan. J. Chem. Phys., **119** (2), 794 (2003).
- [5] B. Marsen, M. Lonfat, P. Scheier, K. Sattler. Phys. Rev. B, **62** (11), 6892 (2000).
- [6] Y. Luo, J. Zhao, G. Wang. Phys. Rev. B, **60** (15), 10 703 (1999).
- [7] O. Ona, V.E. Bazterra, M.C. Caputo, J.C. Facelli, P. Fuentealba, M.B. Ferraro. Phys. Rev. A, **73** (5), 3203 (2006).
- [8] D.J. Wales. Phys. Rev. A, **49** (3), 2195 (1994).
- [9] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel. Phys. Rev. Lett., **47** (16), 1121 (1981).
- [10] L.A. Bloomfield, R.R. Freeman, W.L. Brown. Phys. Rev. Lett., **54** (20), 2246 (1985).
- [11] R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson, L.E. Brus. J. Chem. Phys., **82** (1), 552 (1983).
- [12] F. Huaxiang, Y. Ling, X. Xide. Phys. Rev. B, **48**, 10 978 (1993).
- [13] D. Tomanek, M.A. Schluter. Phys. Rev. B, **36** (2), 1208 (1987).
- [14] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [15] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C.J. Oton, G. Vijaya Prakash, L. Pavesi. J. Phys.: Condens. Matter, **14** (35), 8253 (2002).
- [16] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. Appl. Phys. Lett., **65** (14), 1814 (1994).
- [17] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys., **91** (2), 798 (2002).
- [18] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa. J. Appl. Phys., **83** (4), 2228 (1998).
- [19] M.J. Chen, J.L. Yen, J.Y. Li, J.F. Chang, S.C. Tsai, C.S. Tsai. Appl. Phys. Lett., **84** (12), 2163 (2004).
- [20] A.B. Filonov, A.N. Kholod, V.E. Borisenko, A.L. Pushkarchuk, V.M. Zelenkovskii, F. Bassani, F.A. d'Avetaya. Phys. Rev. B, **57** (3), 1394 (1998).
- [21] I. Vasiliev, J.R. Chelikowsky, R.M. Martin. Phys. Rev. B, **65** (12), 1302 (2002).
- [22] N. Wang, Y.H. Tang, Y.F. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee. Phys. Rev. B, **58** (24), R16024 (1998).
- [23] S.F. Li, X.G. Gong. J. Chem. Phys., **122** (17), 4311 (2005).
- [24] M.F. Jarrold, U. Ray, K.M. Creegan. J. Chem. Phys., **93** (1), 224 (1990).
- [25] D.E. Bergeron, A.W. Castleman, jr. J. Chem. Phys., **117** (7), 3219 (2002).
- [26] W.C. Lu, C.Z. Wang, V. Nguyen, M.W. Schmidt, M.S. Gordon, K.M. Ho. J. Phys. Chem. A, **107** (36), 6936 (2003).
- [27] Q.J. Zang, Z.M. Su, W.C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho. J. Phys. Chem. A, **110** (26), 8151 (2006).
- [28] M. Luppia, S. Ossicini. J. Appl. Phys., **94** (3), 2130 (2003).
- [29] R.Q. Zhang, M.W. Zhao, S.T. Lee. Phys. Rev. Lett., **93** (9), 5503 (2004).
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136** (3B), 864 (1964).
- [31] A.D. Becke. Phys. Rev. A, **38** (6), 3098 (1988).
- [32] J.P. Perdew. Phys. Rev. B, **33** (12), 8822 (1986).
- [33] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, Carlos Fiolhais. Phys. Rev. B, **46** (11), 6671 (1992).
- [34] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Comp. Commun., **107** (1–3), 187 (1997).
- [35] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B, **43** (3), 1993 (1991).
- [36] T. van Buuren, L.N. Dinh, L.L. Chase, W.J. Siekhaus, L.J. Terminello. Phys. Rev. Lett., **80** (17), 3803 (1998).
- [37] K. Sattler. In: *Handbook of Thin Films Materials*, ed. by H.S. Nalwa (N.Y., Academic Press, 2002) vol. 5. chap. 2, p. 61.
- [38] K. Jackson, M. Pederson, Cai-Zhuang Wang, Kai-Ming Ho. Phys. Rev. A, **59**, 3685 (1999).
- [39] A. Sieck, D. Porezag, Th. Frauenheim, M.R. Pederson, K. Jackson. Phys. Rev. A, **56** (6), 4890 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

## Oxygen influence on structure and electronic properties of silicon nanoclusters $\text{Si}_n$ ( $n = 5, 6, 10, 18$ )

A.A. Gnidenko, V.G. Zavodinsky

Institute of Materials Science,  
Russian Academy of Sciences,  
680042 Khabarovsk, Russia

**Abstract** Methods of the functional density and pseudopotentials were used to study the influence of oxygen on geometry and electronic structure of small silicon clusters  $\text{Si}_n$  ( $n = 5, 6, 10, 18$ ). It has been shown that for such systems, there is a change of the gap value which depending on position and amount of oxygen atoms, and as a rule, it reduces.