

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.311.322

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПРЯЖЕННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

© 2007 В.В. Филиппов<sup>1\*</sup>, С.И. Курганский<sup>2</sup>, Н.С. Переславцева<sup>3</sup><sup>1</sup>Липецкий государственный педагогический университет<sup>2</sup>Воронежский государственный университет<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет

Статья поступила 9 января 2007 г.

С доработки — 28 марта 2007 г.

Представлены результаты оптимизации атомной структуры и расчета электронных характеристик напряженных кремниевых кластеров Si<sub>51</sub> на германиевой подложке. Анализируется влияние деформации и подложки на распределение электронных состояний.

**Ключевые слова:** нанокристалл, наноструктура, кластер, кремний, электронные свойства, деформация, подложка.

В настоящее время в производстве полупроводниковых приборов происходит переход на уровень нанотехнологий, вследствие чего кластеры различных полупроводников, как потенциальные заменители объемных кристаллических материалов, являются объектом интенсивных исследований [1—4]. Эти исследования необходимы для прогнозирования свойств полупроводниковых изделий, так как для одного и того же числа атомов наноструктур при относительно незначительном изменении геометрии изменяется их энергия связи, распределение электронной плотности, энергетический спектр и другие важные параметры.

Большой интерес сегодня вызывают исследования свойств кремниевых наноструктур, получаемых на подложках с параметрами решетки, отличными от кристаллического кремния, и находящихся по этой причине в напряженном состоянии [5—7]. Согласно литературным данным, при теоретическом анализе кремниевых наноструктур на подложках обычно учитывают только обрыв кристаллической решетки в одном или двух направлениях [8, 9], но не конечное число атомов и наличие подложки. Использование некоторых общих модельных представлений о квантовых объектах не всегда позволяет объяснять возникающие эффекты и особенности тех или иных структур. Поэтому необходимо более детальное рассмотрение свойств кремниевых наноструктур на подложках.

В данной работе 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 ММ+ — модификация силового поля ММ2 [10]. Основное усовершенствование ММ+ по отношению ММ2 — расчет энергии деформации растяжения учитывается с точностью до членов третьего порядка, а энергия деформации валентных углов вычисляется с включением членов шестого порядка. Для двухатомной молекулы Si<sub>2</sub> метод ММ+ дает значение длины связи 0,222 нм при экспериментальном значении 0,225 нм [11] (отклонение 1,3%), тогда как расчет полуэмпирическим методом МР3 дает длину связи 0,229 нм (отклонение от экспериментального 1,8%).

---

\* E-mail: wwfilippow@pochta.ru

Данный пример наглядно показывает, что применение метода ММ+ для определения геометрии кремниевых структур дает ошибку, сопоставимую с довольно точным квантовохимическим методом.

Для исследования электронных свойств кремниевых кластеров нами был использован полумпирический квантовохимический метод частичного пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием NDDO PM3 [3, 12]. Выбор метода расчета обусловлен тем, что на данный момент PM3 является одним из наиболее точных, оптимизирован на большом числе экспериментальных данных. Результаты применения метода PM3 к расчетам электронных характеристик кремниевых кластеров, как показано в работах [1, 3], согласуются с экспериментальными данными значительно лучше, чем результаты расчета *ab initio* на базисе 6-31G. Заряд на атомах определяли по методу Малликена [3, 13].

**Результаты и их обсуждение.** 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 восьми элементарных кристаллических ячеек (2×2×2), при этом атомы, имеющие только одну связь, удаляли. В итоге получили структуру из 51 атома Si<sub>51</sub>, приведенную на рисунке. 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.

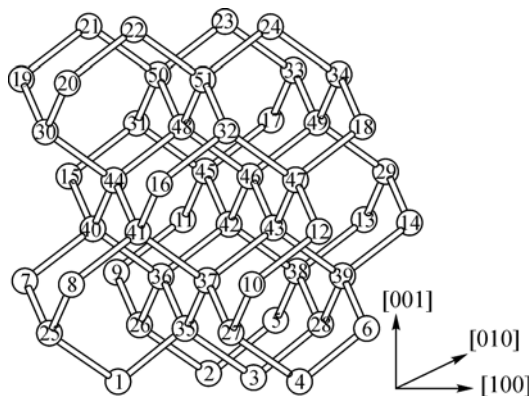
Структура 2 — кремниевый нанокристалл Si<sub>51</sub> как кластер монокристаллического кремния, растянутый вдоль плоскости (001) и сжатый в направлении [001]. Величину растяжения в направлениях [100] и [010] выбирали 4 % (разница постоянных решеток кремния и германия), величина сжатия в направлении [001], согласно [7, 14], определена как 3,1 %.

Структура 3 — исходную кремниевую структуру вида 2 оптимизировали методом ММ+, при этом координаты нижних атомов (1—4 на рисунке) фиксировались для моделирования сцепления с подложкой.

Структура 4 — в исходной структуре вида 2 эффекты взаимодействия граничных атомов кремниевого кластера (атомы 1—4 на рисунке) с германиевой подложкой учитывали путем насыщения водородом ненасыщенных связей этих атомов. Затем геометрию структуры оптимизировали методом ММ+, при этом положения граничных атомов кремния, насыщенных водородом, оставались фиксированными. Насыщение незаполненных связей атомов кремния, граничащих с подложкой, именно водородом объясняется близкими значениями электроотрицательности водорода и германия [11]. Отметим, что визуальные отличия структур 2—4 от структуры 1 в масштабах рисунка почти не заметны.

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

Для структур 1 и 2 средние длины связей были определены согласно [7, 14] по значениям постоянных решеток монокристаллического кремния с учетом деформаций решетки и составили 2,352 и 2,391 Å соответственно. Как показал анализ оптимизированной методом ММ+ структуры 3, длины связей близлежащих атомов кремния в этой структуре, не учитывающей взаимодействия атомов кластера с атомами подложки, лежат в интервале от 2,329 до 2,376 Å (среднее значение 2,349 Å), с учетом взаимодействия с подложкой (структура 4) длины связей составляют от 2,309 до 2,384 Å, при этом среднее значение незначительно уменьшилось



Геометрическое строение недеформированной наноструктуры Si<sub>51</sub>

Т а б л и ц а 1

Эффективный заряд атомов наноструктур (в единицах элементарного заряда  $e$ )

№ атома	Структура				№ атома	Структура			
	1	2	3	4		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					

до 2,348 Å. Для обеих структур наибольшие значения длин связей характерны для внутренних областей нанокластеров. Таким образом, при переходе от структуры 1 к структуре 2 средняя длина связи за счет деформации растяжения, естественно, увеличивается, однако последующая оптимизация структуры возвращает среднюю длину связи к значению, близкому к кристаллическому кремнию (структуры 3, 4).

В табл. 1 приведены рассчитанные эффективные заряды всех атомов для наноструктур 1—4. Как следует из этой таблицы, распределение заряда и электронная заселенность атомов в значительной степени зависит от геометрии структуры, что согласуется с результатами работ [1—4]. 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 ( $\sim +0,2e$ ), а внутренних — отрицателен ( $\sim -0,2e$ ). Следовательно, и потенциал на поверхности положителен по отношению к внутренней части структуры, а концентрация свободных носителей заряда на поверхности выше, чем в объеме, что соответствует экспериментальным данным по исследованиям свойств поверхности объемных кристаллов кремния [14]. При этом заряд положителен лишь для атомов, имеющих по две незаполненные связи. Отметим, что для структур 1—3, в которых не учитывается взаимодействие с подложкой и которые фактически представляют собой изолированный кластер в вакууме, граничные атомы кремния (1—4)

Т а б л и ц а 2

Некоторые энергетические характеристики исследуемых наноструктур, эВ

Характеристика	Структура			
	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
Щель НОМО—LUMO	2,30	2,40	2,27	2,32
Точечная группа симметрии	$C_{3v}$	$C_s$	$C_s$	$C_1$

по величине заряда не отличаются от прочих поверхностных атомов. Средние эффективные заряды на этих атомах для структур **1**, **2** и **3** составляют  $+0,210$ ,  $+0,193$  и  $+0,211e$  соответственно. Однако учет взаимодействия граничных атомов с подложкой германия (насыщенные водородом) в структуре **4** приводит к значительному уменьшению среднего заряда на этих атомах — до величины  $+0,095e$ . Тем не менее, эти атомы сохраняют положительный знак заряда и, соответственно, положительный потенциал, что качественно верно — электроотрицательность германия (2,0) несколько выше, чем кремния (1,9) [ 11 ]. Кроме того, как следует из эксперимента, на границе раздела объемных кристаллов Ge и Si в кремнии возникает положительный заряд [ 14 ].

На основе рассчитанных нами методом РМЗ энергетических параметров, представленных в табл. 2, 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. Величина энергетической щели между верхним заполненным состоянием и нижним незаполненным состоянием (щель НОМО—LUMO) для любого из рассматриваемых нанокластеров больше ширины запрещенной зоны объемного кристалла, что качественно верно [ 1—3, 14 ]. Полученное в расчетах смещение нижнего незаполненного состояния соответствует изменению положения дна зоны проводимости в объемном кристалле [ 14 ].

Таким образом, значительное изменение рассчитанных структурных свойств напряженных кремниевых структур при учете взаимодействия с подложкой свидетельствует о том, что при расчетах параметров полупроводниковых наноструктур на подложке следует не только оптимизировать геометрию, но и необходимо учитывать условия на границе раздела.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курганский С.И., Борц Н.А. // ФТП. – 2004. – **38**, № 5. – С. 580 – 584.
2. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Теор. и эксп. химия. – 2006. – **42**, № 4. – С. 199 – 203.
3. Борц Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. // ФТП. – 2006. – **40**, № 12. – С. 1457 – 1462.
4. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. – М.: МГУ, 2000.
5. Filimonov S.V., Voigtländer B. // Surface Science. – 2002. – **512**, N 1. – P. L335 – L340.
6. Валах М.Я., Джаган В.Н., Матвеева Л.А. // ФТП. – 2003. – **37**, № 4. – С. 460 – 464.
7. Драгунов В.П. // Науч. вестн. НГТУ. – 2003. – № 2. – С. 71 – 84.
8. Boykin T.B., Klimeck G., Eriksson M.A. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – **84**, N 1. – P. 115.
9. Segall D.E., Sohram Ismail-Beigi, Arias T.A. // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**, N 21. – P. 214109.
10. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: Солон-Пресс, 2005.
11. Бацапов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000.
12. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. – 1991. – **12**, N 3. – P. 320 – 341.
13. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
14. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1975.