

## Электронная структура и спектры поглощения нанокристаллов кремния с галогеновым покрытием (Br, Cl)

Н. В. Дербенёва, А. А. Конаков, А. Е. Швецов, В. А. Бурдов<sup>1)</sup>

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 16 июня 2017 г.

После переработки 11 июля 2017 г.

Выполнены первопринципные расчеты электронной структуры и частотной зависимости мнимой части диэлектрической функции для нанокристаллов кремния размерами 1–2 нм, поверхность которых полностью пассивирована атомами галогенов – Cl или Br. Как следует из расчетов, пассивация галогенами приводит к сильной локализации валентных электронов в приповерхностной области и, в результате, к заметному сужению ширины запрещенной зоны нанокристалла и уменьшению его поглощающей способности по сравнению со случаем водородной пассивации. Более сильно эти эффекты выражены в нанокристаллах, покрытых бромом.

DOI: 10.7868/S0370274X17160081

Наноструктурирование кремния активно рассматривается в последние десятилетия как эффективный способ модификации его зонной структуры. За счет эффекта размерного квантования в нанокристаллах снимается принципиальный запрет на межзонный излучательный переход, что позволяет получать интенсивную люминесценцию при комнатных температурах [1, 2] и оптическое усиление [3]. При этом, как правило, большего эффекта удастся добиться для нанокристаллов меньших размеров.

Вместе с тем, с уменьшением размера нанокристалла возрастает роль поверхности – в частности, большую роль играет химический состав поверхностных атомов. Во избежание нежелательных эффектов, связанных с образованием различного рода неупорядоченных поверхностных дефектов, формирующих глубокие уровни и являющихся, как правило, центрами интенсивной безызлучательной рекомбинации, оборванные связи на границе нанокристалла кремния предпочтительно пассивировать атомами другого химического элемента с подходящей валентностью – например водорода [4, 5], галогенов [6–8] – или определенными группами атомов [9–11]. При этом в некоторых случаях предсказывается заметное увеличение скорости излучательной рекомбинации [10] и наблюдается высокая квантовая эффективность фотонной генерации [11].

Водород на поверхности, как правило, не оказывает заметного влияния на электронные и оптические свойства кремниевых кристаллитов – в этом

случае их свойства определяются, главным образом, эффектом квантового конфайнмента. Связи атомов кремния с атомами галогенов более сильные, чем Si–H связи [12], вследствие чего нанокристаллы, пассивированные галогенами, будут более стабильны и в меньшей степени подвержены окислению. Кроме того, в силу высокой электроотрицательности галогенов можно ожидать существенной перестройки электронной структуры нанокристаллов. В этом случае их физические свойства будут определяться конкуренцией двух факторов – квантового конфайнмента и “поверхностной химии”. Роль последней исследована пока крайне мало, в частности, практически не изучено воздействие галогеновой пассивации на оптические свойства кремниевых нанокристаллов, а нанокристаллы пассивированные бромом, вообще не рассматривались. Из ранее проведенных исследований в этой области можно отметить вычисления скорости основного излучательного перехода между верхним заполненным (НОМО) и нижним незаполненным (LUMO) состояниями для нанокристаллов, покрытых фтором и хлором [6, 7], а также расчет сечения поглощения для нанокристалла  $\text{Si}_{275}\text{Cl}_{172}$  [13]. Выполненные расчеты показали, что пассивация фтором или хлором приводит к уменьшению ширины НОМО-LUMO щели и скорости НОМО-LUMO перехода по сравнению со случаем водородной пассивации.

Бром расположен в следующем ряду периодической таблицы за фтором и хлором (а также и кремнием) и, обладая большим атомным радиусом и отличным от атомов хлора и фтора короткодействующим

<sup>1)</sup>e-mail: vab3691@yahoo.com

потенциалом, способен, по-видимому, как вносить значительные искажения в кристаллическое строение нанокластера кремния, так и влиять на его электронную структуру и время излучательных переходов. Воздействие пассивации бромом на электронные и оптические свойства нанокристаллов кремния будет исследовано в данной работе.

Также будут представлены результаты расчетов электронной плотности, энергий и скоростей НОМО-ЛУМО перехода, а также мнимой части диэлектрической функции  $\epsilon''(\omega)$ , задающей, фактически, коэффициент поглощения в зависимости от частоты фотона, для нанокристаллов кремния в диапазоне размеров от одного до двух нанометров, покрытых хлором, бромом и (для сравнения) водородом. Будет показано, что атомы галогенов стягивают на себя плотность валентных электронов, сильно локализуя у поверхности волновые функции НОМО-состояний, что приводит к их делокализации в обратном пространстве, т.е. фактически, к устранению непрямоzonности, характерной для объемного кремния. При этом бром оказывает более сильное влияние на электронную структуру нанокристаллов и излучательные переходы, чем хлор.

В своих расчетах мы основывались на теории функционала плотности. Каждый нанокристалл строился на основе кристаллической решетки объемного кремния: в центре располагался атом кремния, вокруг которого затем последовательно заполнялись атомами кремния координационные сферы. Последняя координационная сфера заполнялась атомами пассивирующих элементов. Начальные длины поверхностных связей кремний-водород или кремний-галоген и их координация соответствовали хорошо изученным молекулам  $\text{SiX}_4$ , где  $X = (\text{H}, \text{Cl}, \text{Br})$ . Полученные кристаллиты имели группу симметрии  $T_d$ . В табл. 1 приведены химические

**Таблица 1.** Диаметр кремниевого ядра и химический состав пассивированных кристаллитов

Химический состав	Диаметр ядра (нм)
$\text{Si}_{35}\text{X}_{36}$	1.1
$\text{Si}_{87}\text{X}_{76}$	1.4
$\text{Si}_{147}\text{X}_{100}$	1.7
$\text{Si}_{175}\text{X}_{116}$	1.9

формулы сформированных нанокристаллов и их диаметры, которые принимались равными диаметрам последних координационных сфер, заполненных атомами кремния.

Для построенных нанокристаллов была проведена процедура оптимизации геометрии в рамках молекулярной механики с помощью метода универсального силового поля (UFF) [14] с применением программы Avogadro [15]. Дальнейшее уточнение геометрии кристаллита проходило в рамках теории функционала плотности с использованием программных комплексов Gaussian 03 и GaussView 3 [16]. Для оптимизации геометрии структур данным методом был выбран базис гауссовых функций 6-31G(d,f), а также гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [17, 18], дающий хорошее согласие с экспериментом для подобных систем. Релаксацию геометрии кремниевых кристаллитов проводили до тех пор, пока максимальные по кристаллиту модули сил Хеллмана-Фейнмана не достигали значения, меньше или равного  $10^{-4}$  эВ/Å.

Конечность размера нанокристалла и наличие поверхностного покрытия приводят к деформации кристаллической решетки в нанокристалле по отношению к ее состоянию в объемном кремнии. В табл. 2 приведены радиусы первых семи координационных сфер для объемного кристалла и нанокристаллов  $\text{Si}_{35}\text{X}_{36}$ , в которых последнюю, седьмую, координационную сферу заполняют атомы водорода или галогенов. Как следует из представленных данных, водородная пассивация не приводит к сколь-нибудь существенным искажениям в структуре нанокристалла – относительная радиальная деформация не превышает одного процента. В отличие от водородного, покрытие галогенами деформирует нанокристалл кремния гораздо сильнее. Начиная с четвертой координационной сферы радиусы сфер нарастают, и в приповерхностной области нанокристалла появляется радиальная деформация растяжения с относительным значением в несколько процентов. При этом бром приводит к большей деформации нанокристалла кремния, чем хлор: начиная с пятой координационной сферы радиусы сфер в нанокристаллах, покрытых бромом, становятся больше соответствующих радиусов в хлорированных нанокристаллах.

После процедуры релаксации проводился расчет электронной структуры нанокристаллов кремния с применением высокопроизводительных распределенных вычислений и программного комплекса Octopus [19], в котором реализован сеточный метод решения уравнений Кона-Шема [20] с использованием псевдопотенциалов. Шаг по сетке и линейный размер суперячейки определяли из условия, чтобы полная энергия кристаллита при изменении этих параметров не превышала 0.01 эВ. В качестве граничного условия было выбрано обраче-

**Таблица 2.** Радиусы координационных сфер (Å) в нанокристаллах Si<sub>35</sub>X<sub>36</sub> и в объемном кремнии в зависимости от их номера

Номер	Объемный Si	Si <sub>35</sub> H <sub>36</sub>	Si <sub>35</sub> Cl <sub>36</sub>	Si <sub>35</sub> Br <sub>36</sub>
1	2.35	2.33	2.35	2.35
2	3.84	3.84	3.84	3.84
3	4.50	4.50	4.50	4.50
4	5.14	5.14	5.43	5.43
5	5.43	5.45	5.60	5.73
6	5.85	5.85	6.33	6.46
7	6.42	6.43	6.78	6.89

Примечание: последняя, седьмая, координационная сфера в нанокристаллах соответствует атомам пассивирующих элементов.

ние волновой функции в нуль на границе суперъячейки. Для обменно-корреляционного функционала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA-PBE) [21]. Расчет возбужденных состояний был проведен в рамках приближения Касиды [22], базирующегося на нестационарной теории функционала плотности и разработанного для систем конечных размеров. Чтобы исключить эффект самовоздействия для электрона была использована поправка Пердью–Цунгера [23].

**Таблица 3.** Ширина НОМО-LUMO щели (эВ) для исследуемых нанокристаллов

X	Si <sub>35</sub> X <sub>36</sub>	Si <sub>87</sub> X <sub>76</sub>	Si <sub>147</sub> X <sub>100</sub>	Si <sub>175</sub> X <sub>116</sub>
H	3.50	2.69	2.38	2.24
Cl	2.09	1.70	1.54	1.32
Br	2.01	0.52	1.02	0.40

Как показали вычисления, результаты которых представлены в табл. 3, галогеновое покрытие поверхности заметно уменьшает ширину одночастичной НОМО-LUMO щели по сравнению со случаем водородного покрытия. Данное явление особенно сильно проявляется в нанокристаллах, покрытых бромом, для которых, к тому же, прослеживается немонотонная зависимость щели от размера кристаллита.

Атомы хлора или брома на поверхности нанокристаллов кремния не только выполняют роль пассиваторов оборванных связей, как это имеет место с атомами водорода, но и существенно перестраивают распределение электронной плотности. Чтобы убедиться в этом, вычислим для НОМО и LUMO состояний при различных типах покрытия усредненную по углам – радиальную – плотность распределения вероятности

$$\rho_j(r) = \frac{r^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |\psi_j(\mathbf{r})|^2,$$

где  $\psi_j(\mathbf{r})$  – одночастичные Кон–Шемовские орбитали, а  $j$  принимает значения Н (НОМО) или L (LUMO). Найдем также плотность распределения в обратном пространстве для этих же состояний

$$f_j(\mathbf{k}) = \left| \int \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r \right|^2 = |C_j(\mathbf{k})|^2.$$

На рис. 1 (для примера были взяты нанокристаллы Si<sub>87</sub>X<sub>76</sub> и Si<sub>175</sub>X<sub>116</sub>) мы построили зависимость  $f_j(\mathbf{k})$  для НОМО и LUMO состояний в схеме “приведенных зон” (превратив  $\mathbf{k}$ , фактически, в квазиволновой вектор  $\mathbf{K}$ ) на отрезке  $[0, 2\pi/a]$ , где  $a$  – постоянная решетки, что соответствует переходу от  $\Gamma$ - к  $X$ -точке по направлению  $\Delta$  в зоне Бриллюэна объемного кристалла. Усредненные по трем равноправным направлениям  $\Delta$  плотности распределения вероятности имеют вид

$$f_H(K) = \frac{1}{3} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{\Gamma} |C_H(\mathbf{k}_\Gamma + K\mathbf{e}_\mu)|^2,$$

$$f_L(K) = \frac{1}{3} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_X |C_L(\mathbf{k}_X^{(\mu)} - K\mathbf{e}_\mu)|^2,$$

где  $\mathbf{e}_\mu$  – единичный вектор в  $\mu$ -направлении, а суммирование ведется по  $\Gamma$ - и  $X$ -точкам со всевозможными волновыми векторами  $\mathbf{k}_\Gamma$  и  $\mathbf{k}_X^{(\mu)}$  соответственно.

В случае насыщения оборванных связей водородом электронная плотность, как для НОМО, так и для LUMO состояний, преимущественно концентрируется во внутренней области нанокристалла (см. рис. 1b), не проявляя стремления к поверхностной локализации. В область расположения атомов водорода на поверхности (показано стрелками) электронная плотность проникает, фактически, лишь спадающим “хвостом”. При этом важно отметить, что радиальные распределения плотности НОМО и LUMO состояний очень сильно перекрываются, обнаруживая, таким образом, сходные зависимости. Вместе с тем, распределения электронной плотности в обратном пространстве (см. рис. 1a) демонстрируют совершенно разное поведение. Для НОМО состояния плотность вероятности концентрируется в окрестности  $\Gamma$ -точки, в то время как для LUMO – вблизи  $X$ -точки. Тем самым, можно говорить о сохранении непрямозонности в нанокристаллах, что должно привести, по-видимому, к сравнительно невысоким значениям скоростей излучательных НОМО-LUMO переходов.

Напротив, в случае галогенового покрытия нанокристаллов кремния имеет место довольно сильное перекрытие электронных плотностей НОМО и LUMO состояний в  $\mathbf{K}$ -пространстве (см. рис. 1c, e),

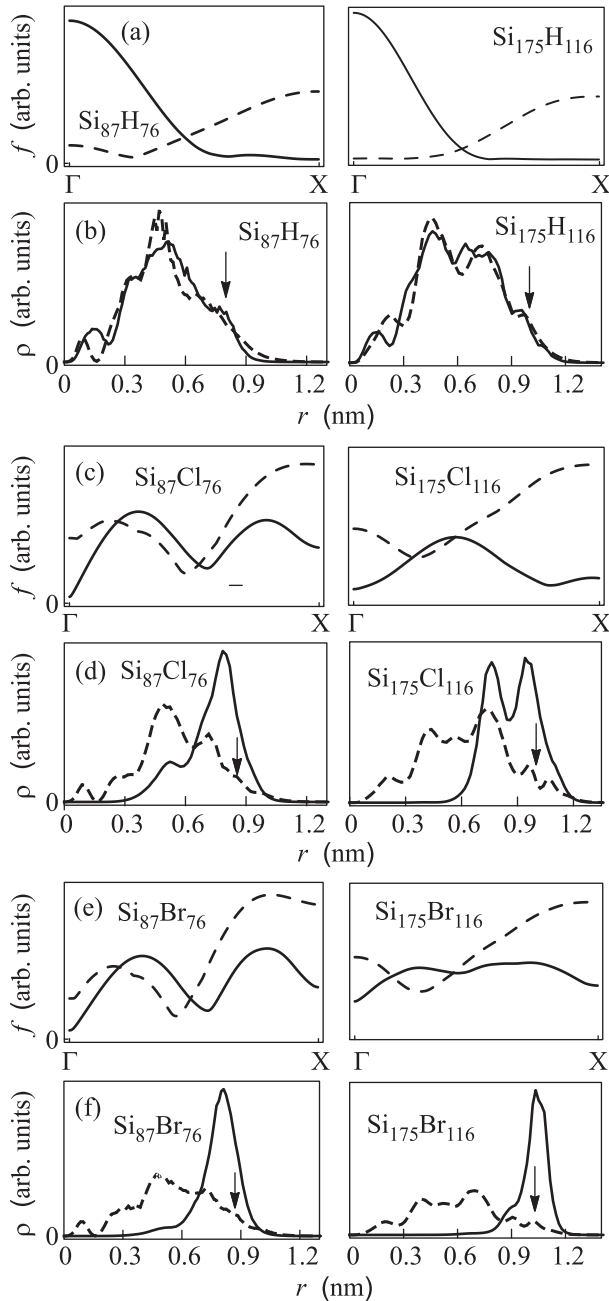


Рис. 1. Плотности распределения вероятности в **K**- (a, c, e) и **r**- (b, d, f) пространствах для нанокристаллов кремния, пассивированных водородом, хлором и бромом. Стрелками показано положение последней координационной сферы, заполненной атомами пассивирующего элемента, — — HOMO, --- — LUMO состояния

что, казалось бы, позволяет надеяться на некое эффективное выпрямление зонной структуры в этом случае. Однако пространственно HOMO и LUMO состояния (см. рис. 1d, f) локализуются в разных областях нанокристалла. В частности, LUMO состоя-

ние имеет радиальную плотность распределения, качественно схожую с той, которая получается в нанокристаллах с водородным покрытием: она также довольно сильно падает при подходе к границе нанокристалла, и ее значение в области последней координационной сферы с атомами галогенов (показано на рисунке стрелками) невелико. В отношении НОМО состояний такого сказать нельзя – они оказываются чувствительны к поверхностной модификации, существенно изменяя свое пространственное распределение. Аналогичный вывод был сделан в работе [8]). Электронная плотность в этих состояниях стягивается к атомам Cl или Br на поверхности, причем в случае пассивации бромом локализация оказывается более сильной, с заметно более узким распределением, чем в случае пассивации хлором. Следствием такой пространственной локализации (с характерными масштабами порядка 1-3 Å) на поверхностных атомах галогенов является широкое распределение электронной плотности НОМО состояний в **K**-пространстве. Как следует из рис. 1c, e, электронная плотность НОМО состояний не стремится сконцентрироваться в окрестности Г-точки, распределяясь по всей зоне Бриллюэна на направлении Δ. Как уже отмечалось, LUMO состояния не имеют столь узкого пространственного распределения электронной плотности, поэтому в **K**-пространстве они сохраняют некую преимущественную локализацию в окрестности X-точки, хотя и не столь явную, как в случае нанокристаллов с водородным покрытием. Пространственная разнесенность электронных плотностей НОМО и LUMO состояний в нанокристаллах, пассивированных галогенами, в особенности бромом, очевидно, опять-таки будет препятствовать росту скоростей излучательных НОМО-LUMO переходов.

Таблица 4. Скорости излучательных (бесфононных) НОМО-LUMO переходов ( $\text{мс}^{-1}$ )

X	Si <sub>35</sub> X <sub>36</sub>	Si <sub>87</sub> X <sub>76</sub>	Si <sub>147</sub> X <sub>100</sub>	Si <sub>175</sub> X <sub>116</sub>
H	370	1.56	22	35
Cl	0.003	0.24	0.43	0.13
Br	0.003	0.036	0.015	0.35

Действительно, согласно данным, приведенным в табл. 4, скорости основных (НОМО-LUMO) излучательных переходов, идущих без участия фононов, в нанокристаллах кремния не превышают  $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . При этом можно заметить, что замена водородного покрытия на галогеновое чаще всего приводит к уменьшению скорости перехода, и в случае, когда по-

крывающим элементом является бром, это уменьшение становится, как правило, более значительным.

Указанная тенденция сохраняется и для переходов с энергиями фотонов  $\hbar\omega$ , большими энергии НОМО-LUMO перехода, как видно из рис. 2, ил-

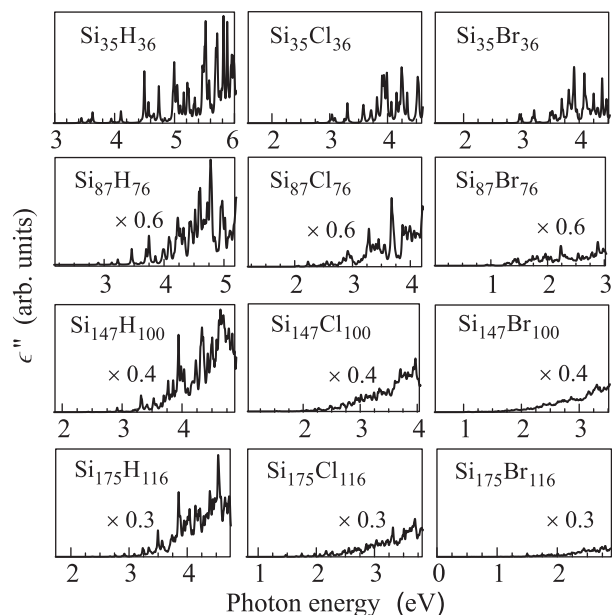


Рис. 2. Зависимость мнимой части диэлектрической функции нанокристаллов кремния от энергии фотона.

люстрирующего частотную зависимость мнимой части диэлектрической функции нанокристалла, которую можно представить в виде суммы скоростей электронно-дырочных переходов  $\tau_{eh}^{-1}$ , идущих за счет излучения фотона частоты  $\omega$ :

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2n^2(\omega)}{\omega\chi(n)} \sum_{eh} \tau_{eh}^{-1},$$

где  $n(\omega)$  – показатель преломления нанокристалла на частоте  $\omega$ ,  $1/\chi(n) = n(\omega) (2 + n^2(\omega))^2 / 9$  – локальный полевой фактор для нанокристалла, находящегося в однородном переменном поле частоты  $\omega$ , учитывающий разницу в показателях преломления нанокристалла и окружающего его материала (в нашем случае – вакуума) [24],

$$\tau_{eh}^{-1} = \frac{\gamma}{V} \left( \frac{2\pi e}{m_0\omega} \right)^2 \frac{\omega\chi(n)}{n^2(\omega)} \frac{|p_{eh}|^2}{(\epsilon_e - \epsilon_h - \hbar\omega)^2 + \gamma^2},$$

$m_0$  – масса свободного электрона,  $p_{eh}$  – матричный элемент дипольного перехода,  $\epsilon_e$  и  $\epsilon_h$  – электронные и дырочные энергии в зоне проводимости и валентной зоне соответственно,  $V$  – объем электромагнитного резонатора (обычно принимается равным объему суперъячейки, в которой производятся вычисления).

Для  $\delta$ -функции использовано лоренцевское уширение с полушириной  $\gamma$ , которая при расчетах принималась равной 10 мэВ. Таким образом, функция  $\epsilon''(\omega)$ , задающая спектр поглощения электромагнитной волны, дает наглядное представление об интенсивностях межзонных излучательных переходов в широком диапазоне энергий фотонов.

Для удобства сопоставления спектров поглощения нанокристаллов с различным типом поверхности, функция  $\epsilon''(\omega)$  для всех нанокристаллов была рассчитана и построена в одном и том же энергетическом окне шириной 3 эВ, верхняя граница которого относительно НОМО-LUMO щели данного нанокристалла была фиксирована и составляла 2.5 эВ. Как следует из рис. 2, пассивация нанокристаллов кремния хлором приводит к некоторому ослаблению интенсивностей электронно-дырочных переходов по сравнению со случаем водородной пассивации не только для основного (НОМО-LUMO) перехода или переходов, близких к основному, но и в области существенно более высоких частот. Пассивация атомами брома усиливает этот эффект, что является, по всей видимости, следствием более сильного пространственного разделения электронной плотности в зоне проводимости и в валентной зоне также и для возбужденных состояний подобно тому, как это имело место для НОМО и LUMO состояний. В результате, поглощающая способность нанокристаллов кремния, покрытых бромом, оказывается самой слабой. Напротив, нанокристаллы с водородным покрытием поглощают электромагнитную энергию эффективнее остальных. Здесь, правда, следует заметить, что нанокристаллы, пассивированные бромом, способны поглощать фотоны, как правило, в более широком диапазоне энергий, чем нанокристаллы с атомами хлора. Последние, в свою очередь, поглощают в более широком диапазоне, чем нанокристаллы с водородным покрытием. Это обусловлено постепенным уменьшением ширины запрещенной зоны в нанокристаллах кремния при переходе от водородной пассивации к пассивации хлором и далее – бромом.

Авторы выражают благодарность А.Н. Поддубному и С.К. Игнатову за проявленный интерес к работе и плодотворные обсуждения. Работа поддержана Минобрнауки РФ (в рамках проектной части госзадания (заявка 2367.2017/ПЧ) и проектом RFMEFI61614X0008) и грантом РФФИ # 16-32-00683. Расчеты выполнялись с использованием ресурсов суперкомпьютерных комплексов “Ломоносов” (МГУ им. М.В. Ломоносова) [25] и “Лобачевский” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) [26].

1. L. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
2. H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. **56**, 2379 (1990).
3. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, Nature **408**, 440 (2000).
4. S. Y. Ren and J. D. Dow, Phys. Rev. B **45**, 6492 (1992).
5. B. Delley and E. F. Steigmeier, Phys. Rev. B **47**, 1397 (1993).
6. Y. Ma, X. Pi, and D. Yang, J. Phys. Chem. C **116**, 5401 (2012).
7. Y. Ma, X. Chen, X. Pi, and D. Yang, J. Phys. Chem. C **115**, 12822 (2011).
8. R. Wang, X. Pi, and D. Yang, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 1815 (2013).
9. J. P. Wilcoxon and G. A. Samara, Appl. Phys. Lett. **74**, 3164 (1999).
10. A. N. Poddubny and K. Dohnalova, Phys. Rev. B **90**, 245439 (2014).
11. F. Sangghaleh, I. Sychugov, Z. Yang, J. G. C. Veinot, and J. Linnros, ACSNano **9**, 7097 (2015).
12. A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, and J. C. Alonso, Nanotechnology **18**, 155704 (2007).
13. A. Carvalho, S. Oberg, M. J. Rayson, and P. R. Briddon, Phys. Rev. B **86**, 045308 (2012).
14. A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc. **114**, 10024 (1992).
15. M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, J. Cheminformatics **4**, 17 (2012).
16. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. (Collaboration), *Gaussian 03, Revision A1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
17. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
18. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
19. A. Castro, H. Appel, M. Oliveira, C. A. Rozzi, X. Andrade, F. Lorenzen, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, and A. Rubio, Phys. Status Solidi (b) **243**, 2465 (2006).
20. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
21. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
22. M. E. Casida, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, ed. by J. M. Seminario, Elsevier Science, Amsterdam (1996), p. 391.
23. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
24. A. Thranhardt, C. Ell, G. Khitrova, and H. M. Gibbs, Phys. Rev. B **65**, 035327 (2002).
25. Вл. Воеводин, С. Жуматий, С. Соболев, А. Антонов, П. Брызгалов, Д. Никитенко, К. Стефанов, В. Воеводин, Открытые системы **7**, 36 (2012).
26. <http://hpc-education.unn.ru> [Electronic resource] (date of access 01.03.2017).