

# Электронные свойства кремния с германиевыми кластерами ультрамалых размеров

© В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, А.В. Двуреченский\*

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, 634050 Томск, Россия

\* Институт физики полупроводников Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: brudnyi@ic.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 30 декабря 2004 г.)

Методом псевдопотенциала исследованы электронные состояния Si с периодическим массивом „сферических“ германиевых кластеров. Проведен анализ эффектов размерного квантования в энергиях и волновых функциях локализованных кластерных состояний. Показано, что кластеры размером до 2.4 nm создают одно локализованное *s*-состояние, энергия которого с ростом размеров кластеров монотонно сдвигается в глубь запрещенной зоны Si. Волновая функция кластерного уровня обнаруживает характер, свойственный однодолинному приближению метода эффективной массы. В приближении резкооборванного на гетерогранице потенциала метод эффективной массы дает близкие к псевдопотенциальному расчету результаты для кластеров, содержащих более 200 атомов Ge. Для кластеров меньших размеров необходим учет плавного интерфейсного потенциала.

Работа выполнена при поддержке программ „Университеты России“ (грант № УР 01.01.055) и Минобр-азования РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук на 2003–2004 гг. (грант № E02-3.4-365).

## 1. Введение

Кремниевые структуры с германиевыми квантовыми точками, самоорганизующимися в процессе эпитаксиального роста материала из молекулярных пучков, привлекают большое внимание в качестве перспективных материалов микро- и оптоэлектроники [1]. Особый интерес представляют плотные массивы германиевых кластеров ультрамалых размеров, проявляющие высокую интенсивность фотолюминесценции при комнатной температуре, что открывает возможность осуществления лазерной генерации на основе этих материалов [2,3]. Недавно путем низкотемпературного синтеза на окисных пленках Si были получены почти сферические германиевые островки с размерами, меньшими 10 nm [4]. По своим характеристикам такие квантовые точки занимают промежуточное положение между точечными дефектами или небольшими комплексами дефектов и большими кластерами — фрагментами кристалла, обладающими объемными свойствами. Для описания электронных состояний ультрамалых кластеров необходимо развитие моделей, параметры которых в зависимости от числа атомов в кластерах постепенно переходили бы от атомоподобных параметров глубоких уровней к зонным параметрам метода огибающих волновых функций.

Надежную основу для разработки адекватных моделей кластерных материалов дают фундаментальные методы, учитывающие реальный микроскопический потенциал во всей структуре. Применение таких методов позволяет определить все важнейшие параметры электронной и кристаллической структуры кластерного материала и установить закономерности в их изменении в зависимости от размеров кластеров. Некоторые из

таких закономерностей, например закрепление барьера Шоттки металлическими кластерами, обнаруживаются для кластеров, содержащих лишь сотни атомов [5]. Данный результат имеет место в том случае, когда состояниям дефекта отвечают сильно локализованные волновые функции. В напряженных структурах Si/Ge, благодаря большим значениям разрыва валентной зоны и эффективной массы дырок, этому условию удовлетворяют дырочные состояния.

В настоящей работе исследуются особенности электронной структуры кремния с плотными периодическими массивами ультрамалых „сферических“ германиевых кластеров. Расчет электронных состояний проведен, как и в работе [6], с применением метода псевдопотенциала, однако в данной работе в отличие от [6] рассмотрены кластеры, содержащие значительно большее число атомов Ge, что позволило более детально исследовать эффекты размерного квантования и определить границы применимости стандартного метода эффективной массы в приближении резкооборванного потенциала на гетерогранице кластер/матрица.

## 2. Метод расчета

Электронные состояния Si с кластерными дефектами из атомов Ge рассчитывались методами модельного псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) размером  $(10 \times 10 \times 10)$ . Локальные псевдопотенциалы ионов Si и Ge выбирались в виде параболической функции с эффективной глубиной  $V_0 = V(0)$  внутри сферы радиуса  $R_m$ , за пределами которой она непрерывно переходит в кулоновский потенциал. Потенциал валентных электронов учитывался

Расчетные зонные энергии Si и Ge в симметричных точках зоны Бриллюэна (относительно потолка валентной зоны  $\Gamma_{25'v}$ , eV)

$\Gamma$		$L$		$X$		$\Delta(0, 0, 3/4)$	
$\Gamma_{1v}$	Si	-12.6 (-12.4)	$L_{2'v}$	-10.2 (-9.3)	$X_{1v}$	$\Delta_{1v}$	-10.13
	Ge	-12.1 (-12.6)		-10.1 (-10.6)			
$\Gamma_{25'v}$	Si	0.00	$L_{1v}$	-7.2 (-6.8)	$X_{4v}$	$\Delta_{2'c}$	-6.17
	Ge	0.00		-7.0 (-7.7)			
$\Gamma_{15c}$	Si	3.36 (3.37)	$L_{3'v}$	-1.2 (-1.2)	$X_{1c}$	$\Delta_{5v}$	-2.75
	Ge	3.25 (3.2)		-1.1 (-1.4)			
$\Gamma_{2'c}$	Si	4.26 (4.2)	$L_{1c}$	2.23 (2.10)		$\Delta_{1c}$	1.26 (1.30)
	Ge	1.06 (1.0)		0.90 (0.84)			

Примечание. В скобках приведены экспериментальные значения соответствующих величин [7], спин-расщепленные уровни усреднены.

путем экранирования псевдопотенциалов ионов функцией диэлектрической проницаемости с поправками на обменное взаимодействие и корреляцию в приближении Хаббарда–Шэма. Кристаллический потенциал представлялся в виде суперпозиции псевдопотенциалов отдельных атомов. Расчет зонного спектра идеального кристалла проводился в базе из плоских волн с применением метода Левдина ( $\sim 65$  волн учитывалось точно и еще  $\sim 100$  волн учитывалось по теории возмущений). Параметры псевдопотенциалов определялись из условия согласия зонных спектров с энергиями оптических переходов в идеальных кристаллах. Значения параметров псевдопотенциалов (в атомных единицах  $\hbar = m_e = c = 1$ ) равны:  $V_0(\text{Si}) = -1.83$ ,  $R_m(\text{Si}) = 3.41$ ,  $V_0(\text{Ge}) = -2.01$ ,  $R_m(\text{Ge}) = 3.18$ .

В таблице приведены вычисленные зонные энергии идеальных кристаллов Si и Ge в симметричных точках зоны Бриллюэна. Минимум зоны проводимости в Si расположен на линии  $\Delta$  с волновым вектором  $k = 2\pi/a(0, 0, 3/4)$  ( $a = 5.43 \text{ \AA}$ ). Ему отвечает энергия непрямой запрещенной зоны  $E_{g,\text{ind}}(\Delta_{1c}-\Gamma_{25'v}) = 1.26 \text{ eV}$ . Неприводимые представления пространственной группы  $O_h^7$  даны в обозначениях работы [8]. Сравнение показывает, что зонные энергии Si и Ge хорошо согласуются с экспериментальными данными по оптическим и фотоэмиссионным спектрам этих материалов.

Были рассмотрены „сферические“ германиевые кластеры, содержащие до 329 атомов германия, расположенных в последовательных координационных сферах с максимальным радиусом  $r_{cl} = a\sqrt{18}/2 \approx 1.2 \text{ nm}$ . Уровни кластеров отождествлялись с состояниями сверхрешетки при волновом векторе, равном нулю. Волновые функции определялись в базе из симметризованных комбинаций блоховских функций 15 нижних зон идеального кристалла Si. За счет отличия постоянных решеток Si и Ge кластеры находятся в напряженном состоянии. Для ультрамалых германиевых кластеров возникающая деформация близка к однородной деформации, поэтому атомы германия размещались в узлах идеальной решетки кремния, что отвечает состоянию всесторон-

него сжатия кластеров. Потенциал гетероструктурного дефекта  $\text{Ge}_{\text{Si}}$  полагался равным разности ионных псевдопотенциалов германия и кремния  $\Delta V = V_{\text{Ge}} - V_{\text{Si}}$ , экранированной функцией Томаса–Ферми с поправками на обменное взаимодействие аналогично [5]. Плотность электронного газа бралась равной плотности газа идеального Si. Вследствие компенсации кулоновских „хвостов“ потенциалов ионов  $\text{Si}^{+4}$  и  $\text{Ge}^{+4}$  потенциал  $\Delta V$  локализован внутри сферы с модельным радиусом  $R_m(\text{Si})$  и имеет амплитуду, на порядок меньшую амплитуды псевдопотенциала кремния. Относительно слабый потенциал одиночного дефекта  $\text{Ge}_{\text{Si}}$  создает лишь резонансное состояние вблизи потолка валентной зоны Si.

### 3. Результаты расчета методом псевдопотенциала

Для всех рассмотренных германиевых кластеров потенциал возмущения выталкивает в запрещенную зону Si один полностью заполненный электронами глубокий уровень симметрии  $\Gamma_{15}$ . Данное состояние возникает в результате „взаимодействия“ резонансных состояний одиночных гетероструктурных дефектов  $\text{Ge}_{\text{Si}}$ . Энергия

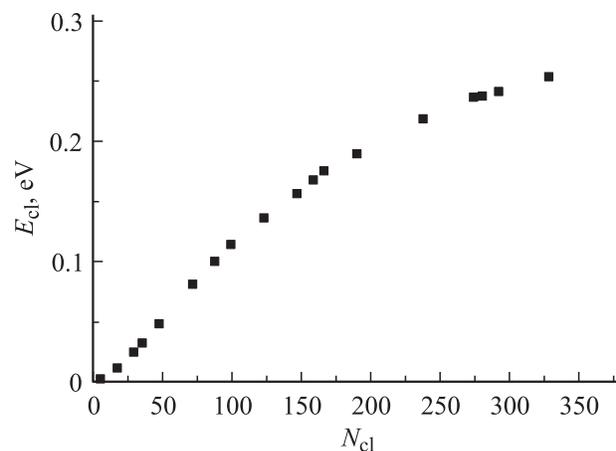
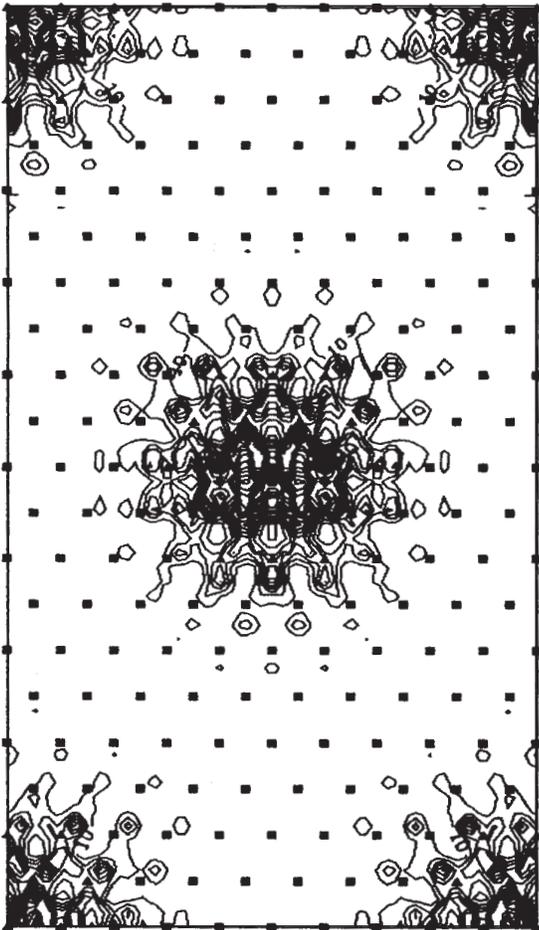
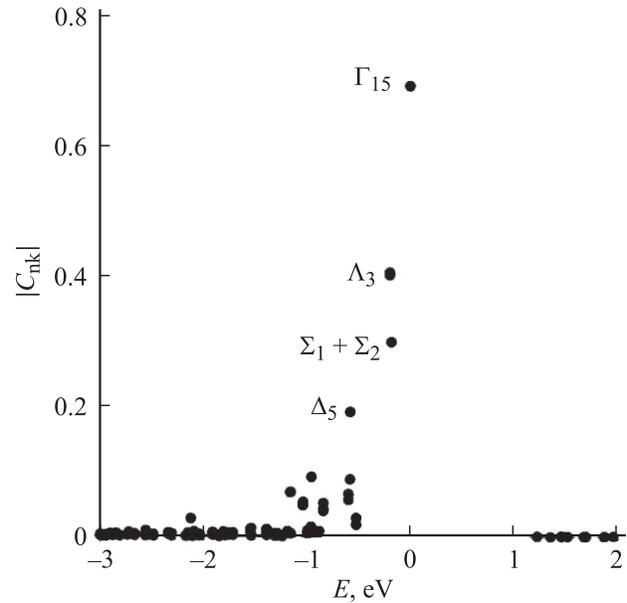


Рис. 1. Зависимость энергии глубокого уровня  $E_{cl}$  от числа  $N_{cl}$  атомов Ge в кластере.

кластерного уровня  $E_{cl}$ , отсчитанная относительно потолка валентной зоны идеального кристалла Si, монотонно увеличивается с ростом числа атомов в кластере  $N_{cl}$  (рис. 1). Германиевый кластер заметно меняет состояния вблизи потолка валентной зоны Si, но практически не влияет на состояния края зоны проводимости. Это связано с тем, что напряженные германиевые кластеры выступают достаточно глубокими квантовыми ямами для дырок ( $\Delta E_v \sim 0.8$  eV), но невысокими барьерами для электронов ( $\Delta E_c \sim 0.2$  eV). Однако роль кластерных состояний возрастает в верхних зонах проводимости кремния. С увеличением размеров кластера изменение положения соответствующего глубокого уровня замедляется. Сравнение с результатами нашего прежнего расчета [6] с РЭЯ ( $8 \times 8 \times 8$ ), которой соответствует поверхностная плотность кластеров  $N_{cl} = 2.63 \cdot 10^{12}$  cm $^{-2}$ , и настоящего расчета с РЭЯ ( $10 \times 10 \times 10$ ) и  $N_{cl} = 2.23 \cdot 10^{12}$  cm $^{-2}$  показывает, что увеличение доли германия в кластерном материале примерно в 2 раза приводит к смещению



**Рис. 2.** Распределение зарядовой плотности локализованного состояния кремния с кластерами из 191 атома германия ( $E_{cl} = 0.19$  eV) в плоскости (111). Треугольниками обозначены атомы Ge, квадратами — атомы Si. Изолинии с одинаковой плотностью даны с минимальным значением и шагом, равным 10, в единицах  $e/\Omega_0$ , где  $\Omega_0$  — объем РЭЯ.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов разложения  $C_{nk}$  кластерной волновой функции ( $N_{cl} = 191$ ,  $E_{cl} = 0.19$  eV) от энергий учитываемых состояний, отсчитанных относительно потолка валентной зоны идеального Si.

глубоких уровней  $E_{cl}$  в глубь запрещенной зоны почти на одну и ту же энергию  $\sim 0.03$  eV для кластеров из 99, 123, 147 и 159 атомов германия. Данный сдвиг связан с усилением гибридизации состояний соседних кластеров при их сближении. Постоянство сдвига для разных кластеров означает, что эффекты делокализации функции, связанные с увеличением геометрических размеров кластеров и уменьшением энергии уровня, оказывают одинаковое влияние на гибридизацию состояний.

Проведен анализ волновых функций глубоких уровней в зависимости от размеров кластеров, показано, что волновая функция в основном локализована в геометрических пределах кластера. На рис. 2 изображено распределение суммарной зарядовой плотности от трех состояний глубокого уровня кластера из 191 атома Ge в сечении РЭЯ ( $10 \times 10 \times 10$ ) плоскостью (111). Видно, что основная зарядовая плотность сосредоточена в пределах кластера.

В разложении локализованных кластерных функций по базису из симметризованных блоховских функций идеального Si наибольшие значения коэффициентов  $C_{nk}$  отвечают состояниям, находящимся вблизи потолка валентной зоны. На рис. 3 это снова показано на примере кластера из 191 атома Ge. Максимальный вес ( $|C_{nk}| \sim 0.7$ ) имеет состояние, расположенное непосредственно в вершине валентной зоны  $\Gamma_{15v}$ . Другим состояниям в окрестности экстремума отвечают гораздо меньшие веса. При уменьшении размеров германиевых кластеров глубокие уровни сдвигаются к потолку валентной зоны кремния, а вес  $\Gamma$ -состояния приближается к единице. Таким образом, волновая функция глубокого уровня обнаруживает характер, свойственный однодолинному ( $\Gamma_{15v}$ ) приближению метода эффективной массы.

#### 4. Расчет кластерных состояний методом эффективной массы

Для описания дырочных квантово-размерных состояний в рамках метода огибающих волновых функций кластеры представлялись в виде сферических квантовых точек, радиусы которых  $r_{cl}$  выбирались согласно приближению разкооборванного на гетерогранице потенциала равными среднему значению от радиусов последней координационной сферы кластеров и следующей за ней сферы, заполненной атомами кремния. Условия сшивания огибающих волновых функций на сфере приводят к уравнению для нахождения энергий  $s$ -состояний в германиевой квантовой яме ( $w$ ):  $kr_{cl} \operatorname{ctg}(kr_{cl}) = 1 - \frac{m_w}{m_b} (1 + \lambda r_{cl})$ , где  $k = (2m_w E)^{1/2}/\hbar$  — волновой вектор в яме,  $\lambda = (2m_b(\Delta E_v - E))^{1/2}/\hbar$  — декремент затухания в барьере ( $b$ ) из кремния. Радиальная часть огибающей волновой функции  $R(r)$  имеет вид

$$R(r) = \begin{cases} C \sin(kr)/r, & r \leq r_{cl} \\ C \sin(kr_{cl}) \exp(\lambda(r_{cl} - r))/r, & r > r_{cl} \end{cases},$$

где  $C$  — нормировочная константа. В расчете использовались вычисленные значения усредненных по направлениям эффективных масс тяжелых дырок  $m_b(\text{Si}) = 0.45$ ,  $m_w(\text{Ge}) = 0.35$  (в единицах массы свободного электрона). Разрыв валентной зоны  $\Delta E_v = 0.63$  eV определялся из разницы энергий вершины валентной зоны деформированного германия и недеформированного кремния. Учет деформации радикально влияет на взаимное расположение краев зон двух материалов — без учета деформации германиевая точка выступает для дырок квантовым барьером, а окружающая ее матрица Si — квантовой ямой. Вычисленные энергии уровней  $E_{cl}$  приведены на рис. 4. Видно, что с ростом размеров кластеров результаты метода эффективной массы быстро приближаются к данным псевдопотенциального расчета. Для кластеров с числом атомов, большим 200, и радиусами, большими  $\sim 2$  nm, энергии глубоких уровней  $E_{cl}$  двух расчетов практически совпадают. Такая довольно быстрая сходимости результатов обусловлена сильной локализацией волновой функции глубокого уровня вследствие больших значений разрыва валентной зоны и значительной эффективной массы дырок. Наблюдающаяся немонотонная зависимость энергии глубокого уровня от радиуса кластера в псевдопотенциальном расчете связана с неравномерным изменением числа атомов в последовательных координационных сферах. На рис. 5 приведены модельная радиальная функция  $R(r)$  и соответствующая ей функция  $(\rho_{cl}/\rho_{Si})^{1/2}$  ( $\rho_{cl}$  и  $\rho_{Si}$  — суммарные плотности  $\rho(r) = |\Psi_{\Gamma_{15}}(r)|^2$  от трех вырожденных состояний кластерного уровня  $E_{cl}$  и потолка валентной зоны идеального Si), полученная из псевдопотенциального расчета для кластера из 191 атома Ge на равномерной сетке точек внутри сферы с объемом, равным объему РЭЯ ( $10 \times 10 \times 10$ ). Для удобства сравнения радиальная функция  $R(r)$  умножена

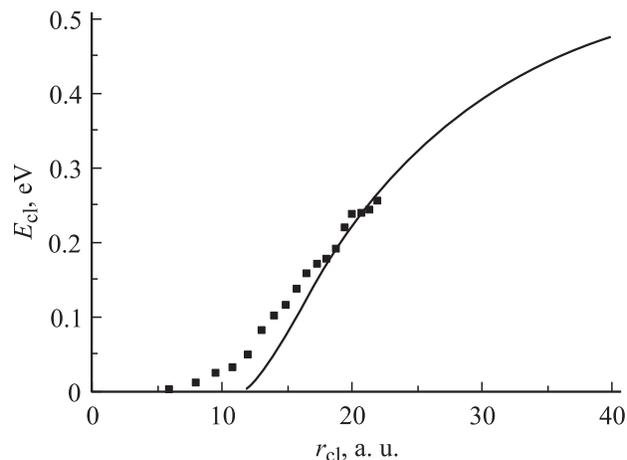


Рис. 4. Зависимость энергии глубокого уровня от радиуса кластера  $r_{cl}$ . Точки — псевдопотенциальный расчет, сплошная линия — расчет по методу эффективной массы.

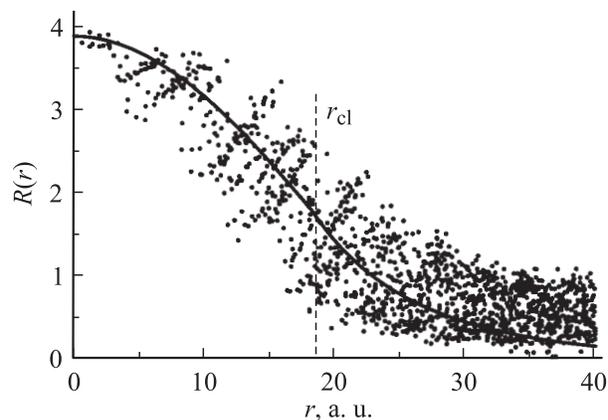


Рис. 5. Радиальная часть огибающей волновой функции  $R(r)$  германиевой квантовой точки внутри Si. Точками показаны результаты псевдопотенциального расчета  $(\rho_{cl}/\rho_{Si})^{1/2}$ .

на коэффициент, совмещающий ее значение в центре кластера с соответствующим значением  $(\rho_{cl}/\rho_{Si})^{1/2}$ . Согласие результатов двух расчетов внутри кластера демонстрирует адекватность однодолинной модели метода эффективной массы. Расхождение за пределами кластера вызвано перекрыванием „хвостов“ функций соседних кластеров.

С другой стороны, для кластеров, содержащих менее 150 атомов, метод эффективной массы дает существенно менее глубокие уровни, чем точный расчет. Это связано с двумя основными причинами: 1) влиянием отличий реального, плавного потенциала вблизи гетерограницы от разрывного потенциала, использованного в модельном расчете; 2) в кластерах с небольшим числом атомов состояния объемного спектра германия еще не сформировались, поэтому применение к ним стандартного метода эффективной массы с зонными параметрами кристалла неправомерно.

## 5. Заключение

Показано, что с увеличением размеров „сферических“ ультрамалых германиевых кластеров дырочный уровень размерного квантования монотонно смещается в глубь запрещенной зоны Si. Это должно приводить к красному сдвигу края „примесного“ поглощения, вызванного оптическими переходами с локализованных уровней германиевого кластера в нижнюю зону проводимости кремниевой матрицы [6]. Волновая функция кластерного уровня обнаруживает характер, свойственный однодолинному приближению метода эффективной массы, что позволяет использовать данный метод для расчета электронных состояний германиевых кластеров с большими размерами и произвольной формой. В модели с резко оборванным потенциалом на гетерогранице кластер/матрица метод эффективной массы дает близкие к псевдопотенциальному расчету результаты для кластеров с размерами, большими  $\sim 2$  nm. Для кластеров меньшего размера необходим учет плавного интерфейсного потенциала и развитие новых моделей в терминах атомноподобных параметров.

## Список литературы

- [1] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП **34**, 1281 (2000).
- [2] А.Г. Макаров, Н.Н. Леденцов, А.Ф. Цацульников, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров, В.М. Устинов, Н.Д. Захаров, Р. Werner. ФТП **37**, 219 (2003); Ю.Б. Болховитянов, С.Ц. Кривошапов, А.И. Никифоров, Б.З. Ольшанский, О.П. Пчеляков, Л.В. Соколов, С.А. Тийс. ФТТ **46**, 67 (2004).
- [3] А.И. Никифоров, В.В. Улянов, О.П. Пчеляков, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский. ФТТ **47**, 67 (2005).
- [4] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. ФТП **35**, 84 (2001).
- [5] А.В. Двуреченский, А.В. Ненашев, А.И. Якимов. Изв. РАН. Сер. физ. **66**, 157 (2002).
- [6] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев. Изв. вузов. Физика **6**, 59 (2004).
- [7] Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik / Ed. by O. Madelung. Springer-Verlag, Berlin (1987). Vol. 22.
- [8] L.P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner. Phys. Rev. **50**, 58 (1936).