

# Первопринципные расчеты электронной структуры кремниевых нанокристаллов с мелкими донорами (Li, P)

© Н.В. Курова<sup>¶</sup>, В.А. Бурдов

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

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 30 апреля 2013 г.)

Представлены результаты расчетов из первых принципов электронной структуры кремниевых нанокристаллов с мелкими донорами (Li, P). Показано, что фосфор вносит гораздо более сильные искажения в электронную структуру нанокристалла, чем литий, что связано с более сильным потенциалом центральной ячейки иона фосфора. Обнаружено, что расщепление основного уровня в зоне проводимости нанокристалла на синглет, дублет и триплет за счет введения атома лития сохраняет свою инверсионную структуру, характерную для объемного кремния.

## 1. Введение

Исследования квантово-размерных структур на основе кремния, в частности кремниевых нанокристаллов (квантовых точек), привлекают большой интерес в связи с надеждами на создание оптоэлектронных приборов на их основе. В отличие от объемного материала, в котором непрямозонность препятствует эффективной генерации фотонов, в кремниевых нанокластерах наблюдается сравнительно интенсивное излучение (характерные скорости  $10^5 - 5 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$  [1]) в красном и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах. Большим преимуществом в использовании нанокристаллов в качестве ключевых элементов при создании источников излучения является возможность управления их оптическими свойствами, что может быть осуществлено, например, изменением материала матрицы, размера нанокластеров, а также введением примесных атомов. Как следствие, в настоящее время большое внимание уделяется изучению электронной структуры кремниевых нанокристаллов и их оптических свойств.

Одним из наиболее мощных теоретических подходов к исследованию зонного строения не только нанокристаллов, но и объемных систем является метод теории функционала плотности (density functional theory, DFT). В основе этого подхода лежит самосогласованный расчет электронной плотности исследуемой системы с помощью уравнений, сформулированных в работах Хоэнберга, Кона и Шэма [2,3]. Для проведения подобных расчетов разработаны различные программные пакеты с применением распределенных многопроцессорных вычислений на базе таких технологий, как MPI и CUDA, реализующие метод DFT и поддерживающие стандартные технологии параллельного программирования.

В данной работе с помощью программы OSTOPUS [4] были выполнены расчеты электронной структуры как беспримесных кремниевых нанокристаллов разных размеров, так и нанокристаллов, содержащих один атом фосфора или лития в центре. Надо сказать, что исследования электронной структуры кремниевых нано-

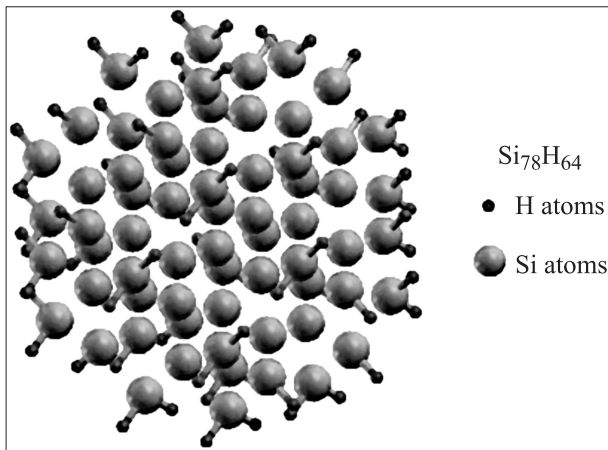
кристаллов с примесями донорного и акцепторного типов выполнялись ранее с помощью первопринципных методов расчета (см., например, работы [5–10]). При этом во многих работах рассматривались нанокристаллы с фосфором [5–10]. Вместе с тем электронное строение нанокристаллов кремния с литием ранее практически не изучалось. Целью нашей работы был, в частности, расчет энергетических спектров кремниевых нанокристаллов с литием и последующий анализ роли конкретной примеси в формировании электронной структуры нанокристаллов.

## 2. Модель и метод расчета

Как правило, при расчетах электронной структуры кремниевых нанокристаллов из первых принципов в рамках теории Кона–Шэма рассматриваются два различных типа нанокристаллического интерфейса. В одном случае предполагается, что все оборванные связи на границе нанокристалла насыщены водородом, а сам нанокристалл находится в вакууме. В другом случае окружением нанокристалла служит оксидная диэлектрическая матрица, например  $\text{SiO}_2$ . В обоих случаях это приводит к формированию для электронов так называемого потенциала конфайнмента, препятствующего выходу носителей за пределы нанокристалла. В данной работе мы предполагали, что поверхность нанокристалла полностью пассивирована водородом.

Сам нанокристалл формируется последовательным заполнением атомами кремния координационных сфер, центрированных либо относительно узла, в котором находится атом, либо относительно узла, совпадающего с центром тетраэдрической пустоты. В первом случае рассчитываются спектры нанокристаллов разных размеров с атомом фосфора, замещающим атом кремния в центре нанокристалла. Во втором случае (поскольку литий внедряется в междоузлие в центре тетраэдрической пустоты) вычисляются электронные спектры в нанокристалле с атомом лития. При этом в обоих случаях для сопоставления рассчитываются также спектры соответствующих беспримесных нанокристаллов.

<sup>¶</sup> E-mail: kurova\_natasha@mail.ru



**Рис. 1.** Нанокристалл кремния, оборванные связи на поверхности которого насыщены водородом:  $\text{Si}_{78}\text{H}_{64}$ . Диаметр нанокристалла 1.4 нм.

Программный комплекс OSTOPUS, используемый нами для расчета электронной структуры кремниевых нанокристаллов, реализует решение задачи Кона–Шэма в базе линейризованных присоединенных плоских волн (LAPW) в реальном пространстве с соответствующим заданным шагом по сетке, равным 0.1 Å.

Построение базиса LAPW основано на разбиении элементарной ячейки на неперекрывающиеся атомные сферы (центр которых совпадает с координатами расположения атомов в ячейке) и область вне этих сфер, где волновая функция представляется в виде разложения по сферическим функциям и плоским волнам соответственно. В силу того что расчет ведется в реальном пространстве, наложение на систему условия в виде обращения в нуль волновой функции на границе нанокристалла становится сравнительно легко применимым, в отличие от тех случаев, когда расчеты программного комплекса реализованы в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Сходимость самосогласованного цикла определялась по разности между значениями полных энергий рассчитываемой системы, соответствующих двум последовательным этапам цикла. Эта величина была определена как  $10^{-5}$  эВ. В качестве обменно-корреляционного потенциала было выбрано обобщенное градиентное приближение (PBE-GGA [11]).

Для моделирования структуры нанокристаллов была использована идеальная решетка кремния, на основе которой была построена суперъячейка  $5 \times 5 \times 5$  (размеры указаны в параметрах элементарной ячейки  $a = 5.43$  Å). Заданием желаемого размера нанокристалла определялось количество атомов, его формирующих. Это позволило построить нанокристаллы с поверхностью, близкой к сферической. В данной работе рассчитывались нанокристаллы с размерами 1.0, 1.4 и 1.6 нм, содержащие 29, 87, 123 атомов кремния соответственно в случае нанокристалла с атомом в центре и 26, 78, 124 соответственно в случае нанокристалла, центр которого попадает в тетраэдрическую пустоту. Поверхность полученных

нанокристаллов была пассивирована водородом, что позволило избежать появления поверхностных состояний в запрещенной зоне. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведен нанокристалл размером 1.4 нм, содержащий соответственно 78 атомов кремния и 64 атома водорода. Аналогичным образом были построены квантовые точки, содержащие по одному атому лития или фосфора. При этом введение фосфора в нанокристалл уменьшало количество атомов кремния на единицу, в то время как введение лития не влияло на количество кремниевых атомов.

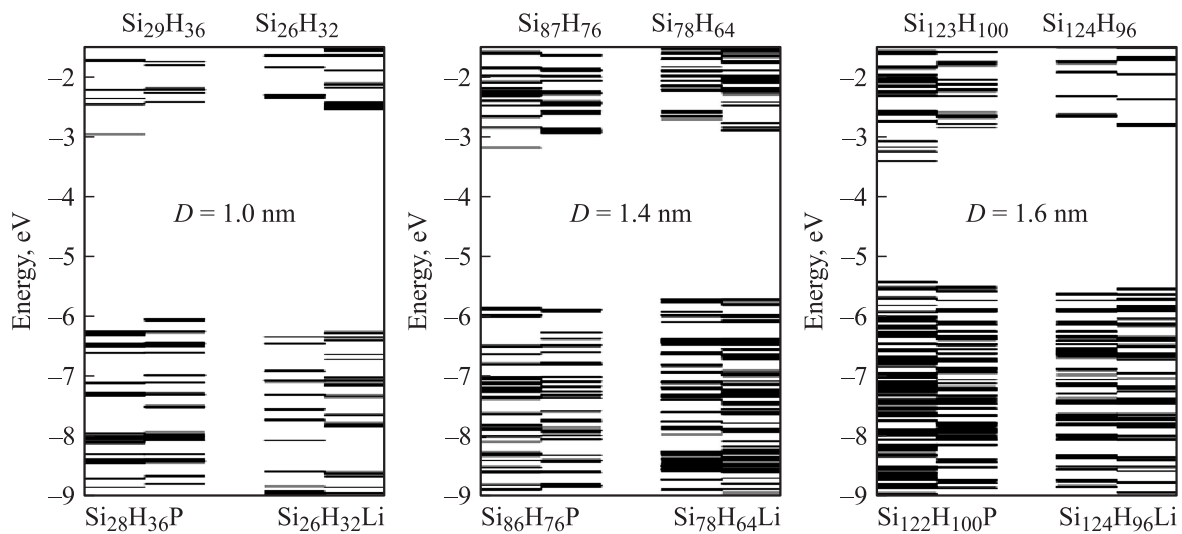
Прежде чем переходить к расчетам электронной структуры нанокристаллов, была выполнена релаксация геометрии структуры так, чтобы силы, действующие на атомы со стороны всей системы, не превышали 0.1 эВ/Å. Затем для полученных структур в рамках обобщенного градиентного приближения (DFT–GGA) было проведено определение основного состояния нанокристалла.

Как известно, стандартные версии теории Кона–Шэма (приближение локальной плотности, LDA и некоторые его модификации) приводят к сильно заниженным (примерно вдвое) значениям ширины оптической щели как объемного кремния, так и наноструктур на его основе. Это обстоятельство обусловлено тем, что теория Кона–Шэма формулируется фактически как одночастичная задача на собственные векторы и собственные значения в системе невзаимодействующих электронов, находящихся в некотором эффективном поле. Для корректного описания системы необходим более строгий учет обменно-корреляционных эффектов, достигаемый за счет введения обменно-корреляционного потенциала определенного вида. Этот потенциал дает поправку к ширине оптической щели, которую можно задать соотношением следующего вида [12]:

$$E_g = \varepsilon_g + \Delta_{XC}, \quad (1)$$

где  $E_g$  — ширина оптической щели,  $\varepsilon_g$  — так называемая щель НОМО–LUMO, определяемая как разность энергий нижнего незаполненного и верхнего заполненного состояний,  $\Delta_{XC}$  — поправка.

Для определения величины этой поправки, которая обычно называется обменно-корреляционной, применяются различные методы. Например, самосогласованное решение уравнения Бете–Солпитера на функцию Грина позволяет довольно точно оценить ее величину. Однако такое решение реализуется лишь численно и требует достаточно большого количества времени. Также широко используются полуэмпирические методы, такие как применение модифицированного потенциала Беке–Джонсона [13], одна из реализаций которого представлена в программном комплексе WIEN2k, вместо GGA или LDA, позволяющего включить необходимый скачок обменно-корреляционного потенциала, не учитываемого при формулировании DFT как теории невзаимодействующих частиц. В данной работе поправка к ширине щели НОМО–LUMO определяется напрямую с



**Рис. 2.** Спектры нанокристаллов кремния без примеси, с атомом лития в центре тетраэдрической пустоты и с атомом фосфора, замещающим атом кремния. Диаметры  $D$  нанокристаллов и их химический состав указаны. Отсчет энергии ведется от уровня вакуума.

использованием приближения Касиды [14]. Данный метод был разработан в рамках теории линейного отклика и может быть применен, в силу своей формулировки, лишь к системам, имеющим конечные размеры. В его основе лежит определение коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$ , который можно представить в виде суперпозиции вкладов от всех состояний, причем в знаменателе каждого слагаемого стоит величина, отвечающая разности энергий между соответствующими уровнями:

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

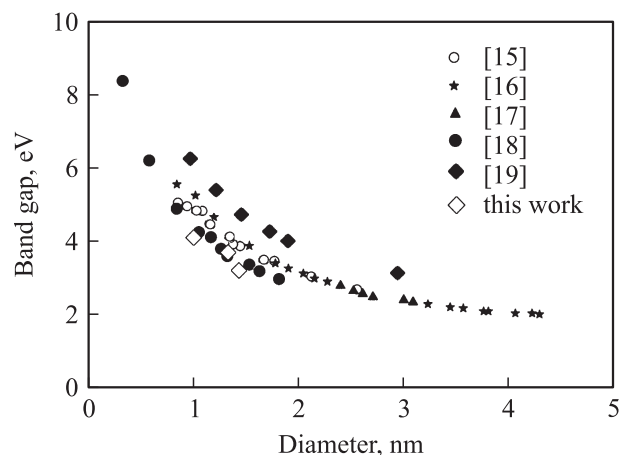
где  $f_i$  — силы осцилляторов соответствующих переходов. Такое описание при условии, что значения энергий электронных уровней уже были получены ранее в рамках DFT, далее сводится к задаче на собственные векторы и собственные значения, задающие частоты оптических переходов в системе и, значит, определяющие ширину оптической щели [14].

### 3. Обсуждение результатов

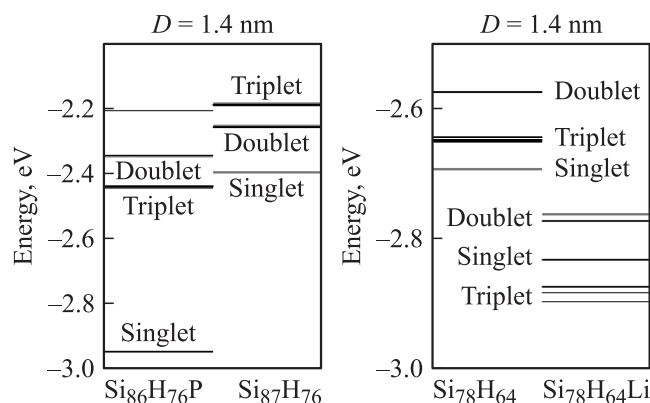
На рис. 2 представлена электронная структура кремниевых нанокристаллов с размерами  $D = 1.0, 1.4$  и  $1.6$  нм без примеси и с примесью фосфора или лития, рассчитанная в рамках DFT (ОСГОРУС). Поправка к ширине запрещенной зоны, оценка которой была получена на основе метода Касиды, составляла  $0.2\text{--}0.3$  эВ в зависимости от диаметра  $D$  нанокристалла. Ее зависимость от размера объясняется тем, что с изменением размера квантовой точки происходит и существенное изменение обменно-корреляционного потенциала, который фактически и определяет величину данной поправки. На рис. 3

приведены зависимости оптической щели нанокристалла кремния без примеси от его размера, полученные нами в данной работе и другими группами в работах [15–19]. Так, в [15–18] поправка рассчитывалась методом  $\Delta$ SCF и считалась постоянной для различных размеров, а в [19] была учтена при решении уравнения на функцию Грина. Видно, что значения ширин запрещенных зон достаточно хорошо согласуются между собой. Влияние квантового конфайнмента на положение энергетических уровней хорошо видно для данных нанокристаллов — ширина щели HOMO–LUMO увеличивается с уменьшением диаметра нанокристалла.

Как видно на рис. 2, внедрение фосфора в нанокристалл оказывает более сильное влияние на электронную структуру, чем внедрение лития. В частно-



**Рис. 3.** Зависимость ширины оптической щели нанокристалла кремния от его размера по результатам работ [15–19] и данной работы.



**Рис. 4.** Расщепление основного уровня в зоне проводимости нанокристалла с донором на синглет, дублет и триплет за счет короткодействующего потенциала центральной ячейки.

сти, ширина оптической щели нанокристалла заметно уменьшается при наличии в нем атома фосфора. В то же время значение оптической щели нанокристалла в присутствии атома лития оказывается гораздо ближе к своему значению в нелегированном нанокристалле, чем в нанокристалле с фосфором. Такое сильное уменьшение ширины оптической щели в случае введения в нанокристалл фосфора объясняется гораздо более сильным потенциалом центральной ячейки иона фосфора по сравнению с ионом лития. На рис. 2 хорошо заметен сильно отщепленный нижний синглетный уровень в зоне проводимости нанокристалла кремния с фосфором, который фактически отсутствует в нанокристалле с литием. Аналогичное поведение уровней наблюдается и в объемном кремнии [20], где расщепление нижнего донорного уровня на синглет, дублет и триплет (когда донором является литий) является очень слабым, что позволяет рассматривать литий как водородоподобную примесь.

На рис. 4 приведены нижние электронные уровни в зоне проводимости для нанокристалла кремния диаметром 1.4 нм. Хорошо видно, что семейство нижних уровней в нанокристалле в присутствии фосфора расщепляется на уровни синглета, дублета и триплета, причем основным (и достаточно сильно отщепленным, на энергию  $\Delta E \approx 0.5$  эВ) оказывается именно синглетный уровень. Введение в нанокристалл лития приводит к тому, что нижним в зоне проводимости оказывается триплетное состояние, что, как известно, согласуется с фактом инверсионной структуры уровней примесного лития в объемном кремнии. При этом характерный энергетический масштаб расщепления уровней в нанокристалле кремния с атомом лития почти не изменяет своей величины по сравнению со случаем нелегированного нанокристалла. Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что в результате введения лития основное состояние в нанокристалле меняется с синглетного на триплетное, в то время как введение

фосфора не меняет типа основного состояния, которое остается синглетным.

#### 4. Заключение

В данной работе на основе теории функционала плотности было проведено исследование электронной структуры нанокристаллов кремния с размерами от 1 до 1.6 нм. Как показывают результаты расчетов, выполненных для беспримесных нанокристаллов, а также для нанокристаллов, содержащих атом лития или фосфора, значения ширины оптической щели хорошо согласуются с полученными ранее другими группами. Наличие лития оказывает существенно менее сильное влияние на спектр нанокристалла, чем наличие фосфора, введение которого приводит к появлению сильно отщепленного вниз синглетного уровня, что приводит к заметному уменьшению величины оптической щели нанокристалла. При введении в нанокристалл лития уменьшение ширины оптической щели нанокристалла также имеет место. Однако оно оказывается гораздо более слабым и достигается за счет отщепления триплетного состояния.

Работа поддержана РФФИ и ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.“ (ГК № 07.514.11.4147).

#### Список литературы

- [1] V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, A. Meldrum. *Adv. Opt. Technol.*, **2008**, 279 502 (2008).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [4] X. Andrade, J. Alberdi-Rodriguez, D.A. Strubbe, M.J.T. Oliveira, F. Nogueira, A. Castro, J. Muguerza, A. Arruabarrena, S.G. Louie, A. Aspuru-Guzik, A. Rubio, M.A.L. Marques. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 233 202 (2012).
- [5] K. Seino, F. Bechstedt, P. Kroll. *Nanotechnology*, **20**, 135 702 (2010).
- [6] Z. Zhou, M.L. Steigerwald, R.A. Friesner, L. Brus, M.S. Hybertsen. *Phys. Rev. B*, **71**, 245 308 (2005).
- [7] S. Ossicini, E. Degoli, F. Iori, E. Luppi, R. Magri, G. Cantele, F. Trani, D. Ninno. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173 120 (2005).
- [8] F. Iori, E. Degoli, R. Magri, I. Marri, G. Cantele, D. Ninno, F. Trani, O. Pulci, S. Ossicini. *Phys. Rev. B*, **76**, 085 302 (2007).
- [9] Q. Xu, J.W. Luo, S.S. Li, J.B. Xia, J. Li, S.H. Wei. *Phys. Rev. B*, **75**, 235 304 (2007).
- [10] T.-L. Chan, M.L. Tiago, E. Kaxiras, J.R. Chelikowsky. *Nano Lett.*, **8**, 596 (2008).
- [11] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [12] K.A. Johnson, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. B*, **58**, 15 548 (1998).
- [13] D. Koller, F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. B*, **83**, 195 134 (2011).
- [14] M.E. Casida. In: *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, ed. by Seminario (Elsevier Science, Amsterdam 1996) v. 4, p. 391.

- [15] B. Delley, E.F. Steigmeier. Phys. Rev. B, **47**, 1397 (1993).
- [16] J.P. Proot, C. Delerue, G. Allan. Appl. Phys. Lett., **61**, 1948 (1992).
- [17] S. Furukawa, T. Miyasato. Phys. Rev. B, **38**, 5726 (1988).
- [18] X.-H. Peng, S. Ganti, A. Alizadeh, P. Sharma, S.K. Kumar, S.K. Nayak. Phys. Rev. B, **74**, 035 339 (2006).
- [19] D.V. Melnikov, J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B, **69**, 113 305 (2004).
- [20] R.A. Faulkner. Phys. Rev., **184**, 713 (1969).

Редактор Л.В. Шаронова

## **Electronic structure of silicon nanocrystals doped with shallow impurities (Li, P) from *ab initio* calculations**

*N.V. Kurova, V.A. Burdov*

University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Results of the first-principles calculations of the electronic structure of silicon nanocrystals with shallow donors (Li, P) are presented. It is shown that phosphorus produces much stronger distortion in the electronic structure of a nanocrystal than lithium because of a strong central cell potential of the phosphorus ion. It was found out that the splitting of the ground state energy level in the conduction band into a singlet, doublet and triplet due to the presence of the lithium atom keeps an inversion structure typical for bulk silicon.