

МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ

Ю. А. Успенский^{1,*}, О. В. Иванов¹, Э. Т. Кулатов², А. Н. Рубцов³,
Н. Л. Мацко¹, В. С. Батулин¹, П. И. Арсеев¹

Предложена интерполяционная схема для определения спектра квантовых точек кремния диаметром 2–10 нм, использующая спектр объемного кремния и результаты наших первопринципных расчетов кластеров кремния диаметром 0.7–1.5 нм. При интерполяции учтены дискретный характер электронного спектра кластеров, закон сохранения числа электронов в системе и несовершенство формы квантовой точки. Сравнение результатов интерполяции с прямыми первопринципными расчетами указывает на достаточно высокую точность схемы, которая растет с увеличением размера квантовой точки.

Ключевые слова: квантовые точки, электронный спектр, первопринципные расчеты.

Исследование электронных свойств квантовых точек с размером 1–10 нм представляет интерес и для фундаментальной науки, и для развития кремниевых технологий для электроники будущего. Расчет таких точек связан с существенными трудностями из-за их мезоскопических размеров. С одной стороны, ширина полупроводниковой щели, эффективная масса и плотность состояний квантовой точки Si размером менее 10 нм заметно отличаются от значений для объемного кремния, что не позволяет использовать простые модели, например, приближение эффективной массы. С другой стороны, объем первопринципных вычислений быстро растет с увеличением числа атомов в квантовой точке, так что её размер, для которого расчеты могут быть проведены

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; * e-mail: uspenski@lpi.ru.

² ИОФ РАН, Москва 119991, ул. Вавилова д. 38.

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, Москва 119991, Ленинские горы, 1.

за разумное время, практически ограничен сверху величиной 2 нм. Таким образом, готовые способы вычисления свойств квантовых точек Si с размером 2–10 нм в настоящее время отсутствуют. В этой связи представляет интерес разработка интерполяционной схемы для определения электронных свойств квантовых точек, исходя из данных для объемного Si и первопринципных расчетов для точек меньшего размера. В настоящей работе такая схема построена на основе общих представлений о размерной зависимости спектра квантовых точек и протестирована для кластеров атомов Si, поддающихся первопринципному расчету. Предложенная схема показала разумное согласие между интерполированной и точной плотностью электронных состояний (ПЭС), улучшающееся с ростом размера квантовой точки.

Техника первопринципных расчетов. Первопринципные расчеты электронной структуры нанокластеров Si были выполнены в рамках теории функционала плотности (ТФП) [1] с применением первопринципного псевдопотенциала Годеккера [2]. При решении уравнения Кона–Шэма использовался базис вейвлетов, обладающий свойством полноты и более экономный по сравнению с базисом плоских волн [3, 4]. Кластеры, для которых проводился расчет, “вырезались”, согласно заданному размеру, из кристалла Si. Разорванные связи атомов Si на поверхности кластера пассивировались водородом. Были рассчитаны спектры кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{47}\text{H}_{60}$ и $\text{Si}_{84}\text{H}_{64}$.

Схема интерполяции. В основе схемы лежит наблюдение, что при увеличении размера кластера его ПЭС постепенно изменяется из-за уменьшающейся доли поверхностных атомов. Например, в $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{47}\text{H}_{60}$ и $\text{Si}_{84}\text{H}_{64}$ доля электронов, вносимых пассивирующим водородом, варьируется от 0.29 ($\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$) до 0.16 ($\text{Si}_{84}\text{H}_{64}$). При интерполяции надо учесть дискретный характер спектра кластера и закон сохранения числа электронов. Еще одна трудность связана с многократным (6-кратным и выше) вырождением многих уровней, вызванным высокой симметрией кластера. Если не принять специальных мер, то интерполированный спектр мезоскопических кластеров сохранит ярко выраженный дискретный характер – все уровни будут сгруппированы в небольшое число линий и сильно вырождены. Чтобы этого не случилось, надо снять избыточное вырождение, внося в форму кластера небольшую асимметрию, всегда присутствующую в реальных системах. В нашей схеме это достигается размытием ПЭС, распределяющим электронные уровни более равномерно. При построении ПЭС спектральные линии уширялись по Гауссу с полушириной 0.27 эВ.

Спектр исходного кластера с радиусом S_0 и числом электронов N_{el} задан в виде списка: $E_0(i), i = 1 \dots N$, где уровни занумерованы по возрастанию энергии, а N – их

число в интересующем нас интервале энергий. Уровень с номером $N_0 = N_{el}/2$ соответствует потолку валентной зоны. Число электронов считается четным, а их спектр – нерасщепленным по спину. Интерполяция спектра кластера с радиусом $S_1 > S_0$ (число заполненных уровней $N_1 > N_0$) выполняется следующим образом. Номер электронного уровня i заменяется непрерывной переменной z , изменяющейся в тех же пределах. По значениям энергий уровней начального кластера $E_0(i)$ на равномерной сетке $\{i\}$ строится интерполирующая функция $E(z)$. Для кластера с радиусом S_1 создается список уровней $E_1(j) = E(z_j)$, где $z_j = j \cdot (N_0/N_1)$. В новом списке уровень N_1 приходится на вершину валентной зоны, а её ширина $W = E_1(N_1) - E_1(1)$ остается неизменной. Не изменяется и сглаженная плотность состояний $N(E) = dz(E)/dE$, которая самой процедурой построения жестко привязана к $E(z)$. Данная процедура просто уплотняет расположение уровней в спектре. В частности, валентная зона содержит уже не N_0 , а N_1 уровней, как этого и требует сохранение числа электронов.

Более точная интерполяция выполняется по данным для двух исходных кластеров. Строятся две функции: $E_0(z)$ (в валентной зоне $1 \leq z \leq N_0$) и $E_2(z)$ (в валентной зоне $1 \leq z \leq N_2$), описывающие спектры в кластерах с радиусами S_0 и S_2 . Для интерполяции спектра кластера с радиусом S_1 ($S_0 < S_1 < S_2$ и $N_0 < N_1 < N_2$) используются вспомогательные функции $\tilde{E}_0(z) = E_0(z \cdot N_0/N_1)$ и $\tilde{E}_2(z) = E_2(z \cdot N_2/N_1)$, в которых валентной зоне соответствует $1 < z < N_1$. С их помощью спектр кластера с радиусом S_1 интерполируется как:

$$E_1(z) = \tilde{E}_0(z) \frac{c_1 - c_2}{c_0 - c_2} + \tilde{E}_2(z) \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2}. \quad (1)$$

Здесь $c_0 = 1/S_0$, $c_1 = 1/S_1$ и $c_2 = 1/S_2$ – обратные радиусы, пропорциональные доле поверхностных атомов в кластерах. Используя (1), получим дискретный спектр для кластера с радиусом S_1 : $E_1(i) = E_1(z_i)$, где $z_i = i$ пробегает значения от 1 до N_1 в заполненной части спектра. Ему отвечает ширина валентной зоны W_1 , промежуточная между W_0 и W_2 . ПЭС, полученная многомасштабным моделированием, $N_1(z) = 1/[dE_1(z)/dz]$ также является промежуточной между $N_0(z) = 1/[d\tilde{E}_0(z)/dz]$ и $N_2(z) = 1/[d\tilde{E}_2(z)/dz]$. Данный подход особенно удобен для моделирования спектра в кластерах большого диаметра. Он позволяет использовать тот факт, что при увеличении кластера его спектр стремится к спектру объемного Si. ПЭС объемного кремния $N_\infty(E)$ и число электронных состояний $n_\infty(E)$ легко вычисляются и хорошо известны. Когда энергия совпадает с потолком валентной зоны E_ν , то $n_\infty(E_\nu) = N_\infty$, где $2N_\infty$ – число электронов в элементарной ячейке Si. Для интерполяции спектра кластера с радиусом S_1 , содержащего

$2N_1$ электронов, удобно определить функцию $z_\infty(E) = (N_1/N_\infty)n_\infty(E)$ ($z_\infty(E_\nu) = N_1$). Обратная к ней функция $\tilde{E}_\infty(z)$ может быть использована в (1) вместо $\tilde{E}_2(z)$ с учётом того, что для объёмного кремния обратный радиус равен нулю $c_\infty = 0$. В таком виде формула (1) используется в многомасштабном моделировании спектра кластеров, выполняемым нашим методом.

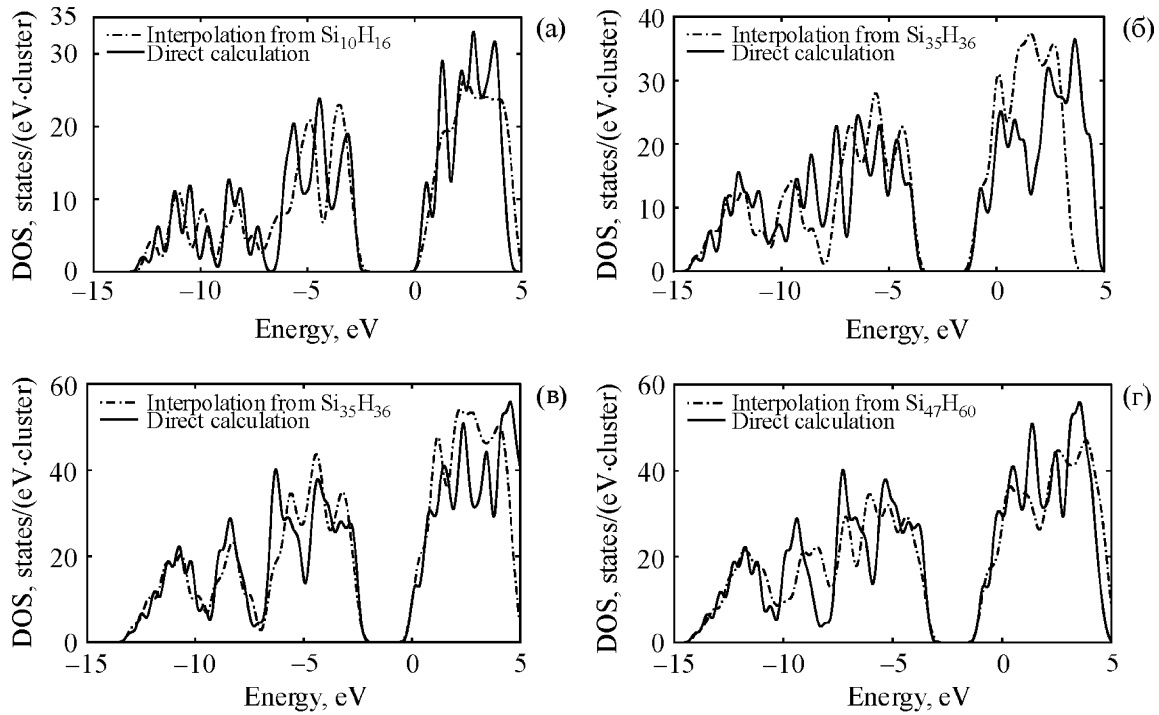


Рис. 1: Сравнение ПЭС кластеров кремния, полученных прямым первопринципным расчетом (сплошная) и интерполяцией (штрихпунктир): (а) $Si_{35}H_{36}$ из $Si_{10}H_{16}$, (б) $Si_{47}H_{60}$ из $Si_{35}H_{36}$, (в) $Si_{84}H_{64}$ из $Si_{35}H_{36}$, (г) $Si_{84}H_{64}$ из $Si_{47}H_{60}$.

На рис. 1 показаны интерполированные ПЭС кластеров $Si_{35}H_{36}$, $Si_{47}H_{60}$ и $Si_{84}H_{64}$ и первопринципные ПЭС этих кластеров. Здесь, в качестве исходных, были использованы кластеры $Si_{10}H_{16}$, $Si_{35}H_{36}$ и $Si_{47}H_{60}$. Из рис. 1 видно, что интерполяция с разумной точностью воспроизводит спектр ПЭС, причем согласие с прямым расчетом улучшается с ростом размера кластера. Наибольшие расхождения наблюдаются при энергиях на 3–4 эВ ниже потолка валентной зоны, где вклад водорода в ПЭС максимален. Отметим, что кластер $Si_{47}H_{60}$ имеет большую долю поверхностных атомов, чем кластеры $Si_{35}H_{36}$ и $Si_{84}H_{64}$. Это объясняет заметное отличие его спектра от спектров $Si_{10}H_{16}$, $Si_{35}H_{36}$ и $Si_{84}H_{64}$, в которых доля поверхностных атомов убывает обратно пропорционально радиусу.

Т а б л и ц а 1

Сравнение ширин щелей (в эВ) в кластерах, полученных прямым первопринципным расчетом и интерполяцией

Кластер	Si ₁₀ H ₁₆	Si ₃₅ H ₃₆	Si ₄₇ H ₆₀	Si ₈₄ H ₆₄
Прямой расчет	4.55	3.33	3.09	2.67
Интерполяция	–	3.14	2.73	2.39, 2.34

Ширины полупроводниковых щелей кластеров, полученные первопринципным расчетом и интерполяцией, сравниваются в табл. 1. Видно, что интерполяция хорошо воспроизводит ширину щели, немного сужая её из-за сглаживания ПЭС. Заметим, что полуширина сглаживания определяется средним расстоянием между спектральными линиями. В больших кластерах, где плотность спектра выше, полуширина сглаживания может быть снижена до 0.05–0.1 эВ, что уменьшит ошибку интерполяции щели.

Обсуждение и выводы. Представленные расчеты показывают, что ПЭС, полученные интерполяцией, действительно воспроизводят особенности спектра – положение и высоту основных пиков, ширину запрещенной зоны. Наилучшие результаты достигаются при использовании кластеров с минимальным вкладом поверхности (Si₃₅H₃₆, Si₈₄H₆₄). Ожидается, что для кластеров с диаметром больше 3 нм интерполяция по данным Si₈₄H₆₄ даст ещё лучшую точность. Надо заметить, что при экспериментальном исследовании неконтролируемые случайные факторы (искажения кристаллической решетки из-за внутренних напряжений, неоднородность окружающего оксида, и т.д.) играют значительную роль, так что точность 0.1–0.3 эВ является, как правило, достаточной. Использованное нами уширение линий с полушириной 0.27 эВ можно интерпретировать как эффективный учет этих факторов.

Предложенная интерполяционная схема позволяет вычислять спектр квантовых точек Si, используя первопринципные расчеты точек меньшего размера. Это важно для мезоскопических точек диаметром 2–10 нм, для которых простые модели неприменимы, а первопринципные расчеты – неприемлемо трудоёмки. К числу таких систем относятся и ключевые элементы нанoeлектроники, что делает предложенную многомасштабную схему практически востребованной.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 07.514.12.4033).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. Кон, УФН **172**, 336 (2002).
- [2] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- [3] S. Goedecker and O. V. Ivanov, Phys. Rev. B **59**(11), 7270 (1999).
- [4] И. М. Дремин, О. В. Иванов, В. А. Нечитайло, УФН **171**, 465 (2001).

Поступила в редакцию 29 апреля 2013 г.