

03,09

Влияние примесей кислорода и углерода на параметры кремниевого кластера при наличии вакансии

© Н.Т. Сулайманов¹, Ш.М. Махкамов¹, М.Ю. Ташметов¹, Ш.М. Назармаматов¹, С.Р. Эгамов¹,
А.К. Рафиков¹, М.Н. Эрдонов¹, Х.М. Холмедов²

¹ Институт ядерной физики АН Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан

² Ташкентский университет информационных технологий им. Аль-Хоразмий,
Ташкент, Узбекистан

E-mail: nadimbeksulaymanov@gmail.com, muzaffarerdonov1978@yandex.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2024 г.

В окончательной редакции 5 декабря 2024 г.

Принята к публикации 12 декабря 2024 г.

Методом компьютерного моделирования в приближении к методу функционала плотности изучено влияние вакансии на структуру кремниевых кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ и $\text{Si}_{87}\text{H}_{70}$, модифицированных внедрением атомов О и С. Показано, что в без-вакансионном кластере при одновременном внедрении атомов С и О образуется комплекс $\text{O}_i\text{-Si-C}_i$, а в кластерах с вакансией формируются комплексы типа $3\text{H} + \text{C}_i + \text{Si}$ и Si-O-V . Определено, что местоположения углерода и кислорода в большей степени зависят от размера нано-кластера, при этом в кластерах $\text{Si}_{80}\text{Si}_{70}$ кислород, взаимодействуя с вакансией, образует *A-центр*. Выявлено, что глубокие уровни могут появиться за счет изменения электронных состояний кремниевого кластера, обусловленных взаимодействием фоновых примесей с вакансией в элементарной ячейке кластера кремния. Установлено, что при одновременном внедрении атомов О и С, в зависимости от размера нано-кластеров и при наличии междоузельных атомов кремния и водорода, они приводят к формированию слабо взаимодействующих дефектных комплексов и миграции атомов водорода вовнутрь нано-кластера.

Ключевые слова: кремний, нано-кластер, дефект, вакансия, технологические примеси, компьютерное моделирование, структура, кристаллическая решетка, abinitio методы расчета, энергетические уровни, запрещенная зона.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59976.187

1. Введение

Широкое использование монокристаллического кремния в современной твердотельной электронике ставит новые требования к однородности кристаллической структуры и их чистоте. Наличие неконтролируемых, технологических и фоновых примесей, а также собственных точечных структурных дефектов даже в малых концентрациях, в полупроводниковых кристаллах может привести к формированию различного рода комплексов как на поверхности, так и в матрице базового кристалла [1–3]. Физический механизм и изменение свободной энергии системы при кластерообразовании в кристаллической решетке полупроводника, влияние поверхности, содержания междоузельных атомов основного вещества, размера кластера и других факторов на закономерности формирования кластеров и возможности применения их в приборах полупроводниковой электроники рассмотрены в работе [4]. Авторами [5] при изучении электронной структуры оксида кремния, содержащего кремниевые кластеры, показано, что отсутствие щели в верхней части валентной зоны тетраэдрических модификаций кремния объясняется заполнением водородными состояниями, которые появляются из-за насыщения болтающихся связей на границе кластера

атомами водорода. Отмечено, что электронная структура дефектных состояний в SiO_2 определяется в первую очередь сортом атомов, принимающих участие в образовании химических связей в низкоразмерных системах. Особенности формирования кремниевых нано-кластеров в объемной монооксида кремния при термоотжиге изучены в [6]. При термообработке диспропорционированной трехфазной монооксида кремния от 800 до 1200 °С авторами обнаружено формирование нано-кристаллических преципитатов кремния в среде аморфного субоксида SiO_x и немонотонные изменения чисел центров кристаллизации кремния в объеме в зависимости от температуры отжига. Экспериментальные результаты влияния О и С на зарождение микродефектов, представляющих собой кластеры междоузельных атомов Si, в процессе выращивания кристалла представлены в [7]. Авторами установлено, что плотность микродефектов, служащих зародышами окислительных дефектов упаковки в монокристаллах кремния, легированных бором, повышается с возрастанием отношения концентрации О/С в монокристалле. Образование малых кластеров, содержащих 29 атомов Si, при лазерной обработке [8] и ультрадисперсных нано-кластеров диаметром 1 ÷ 5 nm обнаружено в [9] при ионной имплантации кремния. В работе [10] исследовано из первых принципов кон-

фигурационное пространство вдоль соответствующих реакций и путей миграции, включающих образование и диссоциацию междоузельных комплексов углерода и кислорода, C_iO_i и C_iO_{2i} , в кремнии. Установлено, что механизмы их образования/диссоциации происходят посредством захвата/испускания мобильных примесей C_i комплексами O, закрепленными в решетке.

Одними из таких низко-размерных структурных образований в кремнии являются кластеры, формирование которых существенным образом может повлиять на свойства кристалла, сохранив неизменным фазовое состояние основного вещества.

В работе [11] с применением комбинации нетрадиционного метода сильной связи с методом молекулярной динамики были проведены расчеты структуры и электронных состояний кремниевых кластеров с 29 атомами Si при наличии атомов углерода и было показано, что в кремниевых кластерах углерод образует мостиковую связь с двумя атомами Si и находится в гексагональном положении в центре ячейки, формируя дефект типа $Si_{29}H_{36} \cdot C_i$.

Однако, как показывают приведенные данные, изменение структурных параметров и состояния нано-кластеров зависит от их примесного состава и размера нано-кластера. Их изменения при наличии различных дефектных состояний в кластере можно прогнозировать применением расчетных методов компьютерного моделирования структуры [12].

Целью данной работы является исследование методом компьютерного моделирования структурных параметров, размеров и основных энергетических характеристик нано-кластеров $Si_{29}H_{36}$ и $Si_{80}Si_{70}$, содержащих атомы фоновых примесей кислорода и углерода с участием вакансии в кластере.

2. Метод расчета параметров моделей нано-кластеров

Применяемый метод компьютерного моделирования структуры и электрофизических параметров нано-кластеров предусматривает применение программы визуализации структур много-частичных взаимосвязанных систем Chem 3d 16.0, пакет программ для расчетов структурных и электрофизических параметров и энергетических спектров из первых принципов ORCA, программы визуализации и анализа энергетических характеристик рассчитанных структур Molecular Orbital Calculations, а так же некоторых теоретических предположений авторов, основанных на результатах работ [13–18]. Многоцелевой программный пакет для квантово-химических расчетов ORCA (Optimization Rationalized Calculations Approximations by ab initio methods), поддерживающий современные методы расчета электронной структуры, включая теорию функционала плотности (DFT), методы теории возмущений многих тел и связанные кластерные методы, разработанные в

1999 году, создавался с целью обеспечения универсальности, расширяемости, высокой вычислительной эффективности и удобства использования, и предоставляется бесплатно для академических пользователей [13]. ORCA использует стандартные гауссовы базисные функции и характеризуется полной параллелизацией вычислений.

Для выявления физических процессов, происходящих при образовании квантовых точек и воздействии на них атомов примесей, существующие теоретические расчеты в кремниевых нано-кристаллах базируются в основном на двух подходах: многозонном методе эффективной массы с участием электронов и дырок и методе сильной связи для моделирования излучательных и безызлучательных процессов в нано-структурах. Эти методы учитывают взаимодействия внедренного атома только с ближайшими атомами матрицы, а участие сопутствующих атомов или легирующих примесей в формировании и свойствах нано-кристалла не рассматривается. Неэмпирические теоретические расчеты физических параметров при компьютерном моделировании систем, состоящих из N_x частиц, предполагают динамическое изменение электронного газа в поле медленно меняющихся параметров ядра атома.

Поскольку учесть все взаимодействия между всеми электронами и атомами нереально, на практике обычно реализуются различные подходы для упрощения уравнения состояния, однако требование максимально возможного воспроизведения структуры и энергетических параметров реальной много-частичной системы должно быть сохранено неизменным. С этой точки зрения метод теории функционала плотности (DFT) является наиболее информативным для описания равновесного энергетического состояния электронной структуры и свойств взаимодействующей системы многих частиц, в том числе атомных кластеров полупроводников. Метод DFT описывает полную энергию кластерной системы формулами [14]

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1)$$

где $T_S[\rho]$ — кинетическая энергия всех электронов; $E_{ne}[\rho]$ — энергия притяжения электрона к ядру и $J[\rho]$ — энергия кулоновского отталкивания электронов в системе взаимосвязанных частиц; $E_{XC}[\rho]$ — функционал энергии обменно-корреляционного взаимодействия.

Все функционалы являются функциями плотностей электронных состояний ρ . Энергия обменно-корреляционного взаимодействия определяется соотношением

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] + T_S[\rho] - E_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2)$$

где $T[\rho]$ — кинетическая энергия системы частиц; $E_{ee}[\rho]$ — энергия взаимодействия электронов, участвующих в связывании в системе.

Если в методе DFT найден функционал, то вычисления проводятся аналогично волновой механике: набор ортогональных орбиталей определяется методом

минимизации энергии. Преимущество метода DFT: необходимо вычислить только полную электронную плотность в базовом энергетическом состоянии системы взаимосвязанных частиц. Поэтому мы обратились к известному набору неэмпирических методов моделирования структуры и свойств многочастичных систем — ORCA в приближении локальной плотности электронных состояний (DFT-LDA) (приближение 1-го порядка к теории функционала плотности), где учитывается состояние электрона в однородности. Важным аспектом, влияющим на точность, является выбор базового набора атомных орбиталей. Если выбор правильный, то расчеты оптимизации будут выполнены с должной точностью как для структурных, так и для энергетических параметров. Для расчетов мы использовали базисный набор атомных орбиталей 6-31 G**, где учтена поляризация вдоль всех атомов и улучшено моделирование остовных электронов [14]. Он считается наилучшим компромиссом скорости и точности и наиболее часто используемым, но он доступен для элементов от H до K. Затем неполяризованный набор двойных экспонент (DZ) атомных базисных функций (STO) типа Слейтера использовался в приближенных расчетах DFT методом BLYP [15].

В данном методе, помимо полноэлектронного базисного набора, рассматривается также набор с приближением замороженного ядра, что позволяет повысить эффективность расчетных алгоритмов за счет уменьшения размера базиса. Такой подход позволяет применить к теории функционала плотности дополнительное приближение def2/J, описание которого дано в [16]. При расчетах легированных кластеров кремния, пассивированных водородом, используются следующие минимальные базисные наборы для Si: 16s10p1d, что приводит к 4s3p1d в виде {6631/631/1}; для H — 4s1p, что приводит к 2s1p в виде {31/1}; для P — 16s10p1d, что приводит к 4s3p1d в виде {6631/631/1}; для B — 10s4p1d, что приводит к 3s2p1d в виде {631/31/1}.

Более того, метод BLYP включает зависимости обменной и корреляционной энергии не только от электронной плотности, но и от производных плотности. Похожие методы известны как методы коррекции градиента или обобщенные градиентные приближения (GGA) [16,17]. Большинство из них связаны с функциональной модификацией LSDA (локальные спиновые приближения плотности). В методе BLYP обменно-корреляционная энергия с градиентом принимает следующий вид

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\vec{r} f(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \Delta n_{\uparrow}(\vec{r}), \Delta n_{\downarrow}(\vec{r})) \quad (3)$$

где $n_{\uparrow}(\vec{r})$ и $n_{\downarrow}(\vec{r})$ — концентрации электронов со спином вверх и спином вниз соответственно, $\Delta n_{\uparrow}(\vec{r})$ и $\Delta n_{\downarrow}(\vec{r})$ — их изменения при взаимодействии.

Точное аналитическое выражение для функции $f(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \Delta n_{\uparrow}(\vec{r}), \Delta n_{\downarrow}(\vec{r}))$ было получено в интегральной форме в [17]. Но из-за сложности применения

интегральной формы в приближении BLYP мы использовали здесь формулу для обменно-корреляционного потенциала, полученную в [18].

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial \nabla n(\vec{r})} \quad (4)$$

где $\frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})}$ — частная производная обменно-корреляционного энергетического члена по плотности носителей заряда $n(\vec{r})$, $\nabla = \frac{\partial}{\partial r}$ — дифференциальный оператор, $\frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial \nabla n(\vec{r})}$ — частная производная обменно-корреляционного энергетического члена по скорости изменения плотности носителей заряда $n(\vec{r})$.

Таким образом, для оценки влияния обменно-корреляционного функционала были выбраны градиентно-скорректированные функционалы (GGA) BLYP [15] и гибридный B3LYP (гибридный означает комбинацию обменных вкладов, определяемых методом Хартри–Фока, и DFT-функционалов) [17]. Однако использование гибридного метода B3LYP существенно увеличивает время компьютерных расчетов. Для сокращения времени построения компьютерных моделей кластеров мы использовали метод BLYP, как это было сделано ранее в [18].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные параметры нано-кластеров

Состоянием кремниевого кластера с малыми размерами, можно управлять изменением геометрического положения и зарядового состояния атомов примесей. При этом, с точки зрения инструментального физического анализа, взаимодействие внедряемых атомов углерода и кислорода с имеющимися в кластере собственным дефектом V_{Si} типа является весьма трудоемким процессом. Поэтому, для оптимизационных расчетов структурных параметров и соответствующих энергетических характеристик, мы применили алгоритмы приближения к теории плотности электронных энергетических состояний в многоатомной взаимодействующей системе, в рамках 5-ой версии пакета расчетных программ ORCA [13,18]. Рассчитанные структурные параметры приведены в нижеследующих табл. 1 и 2, а атомная структура кремниевого кластера с содержанием собственных и примесных дефектов показана на рис. 1.

Оптимизированные геометрии нано-кластеров сохраняют, в целом, размеры и симметрию, а образование дефектов (рис. 1–3) снижает симметрии локальных областей. В этом случае геометрия нано-кластеров изменяется от сферической к немного вытянутой эллипсоидальной. При замещении узельного атома Si примесью (O, C), влияние образованной дефектной области не распространяется на весь нано-кластер, а снижение ($T_d \rightarrow C$) симметрии не приводит к кардинальному изменению сингонии, за исключением междоузельного

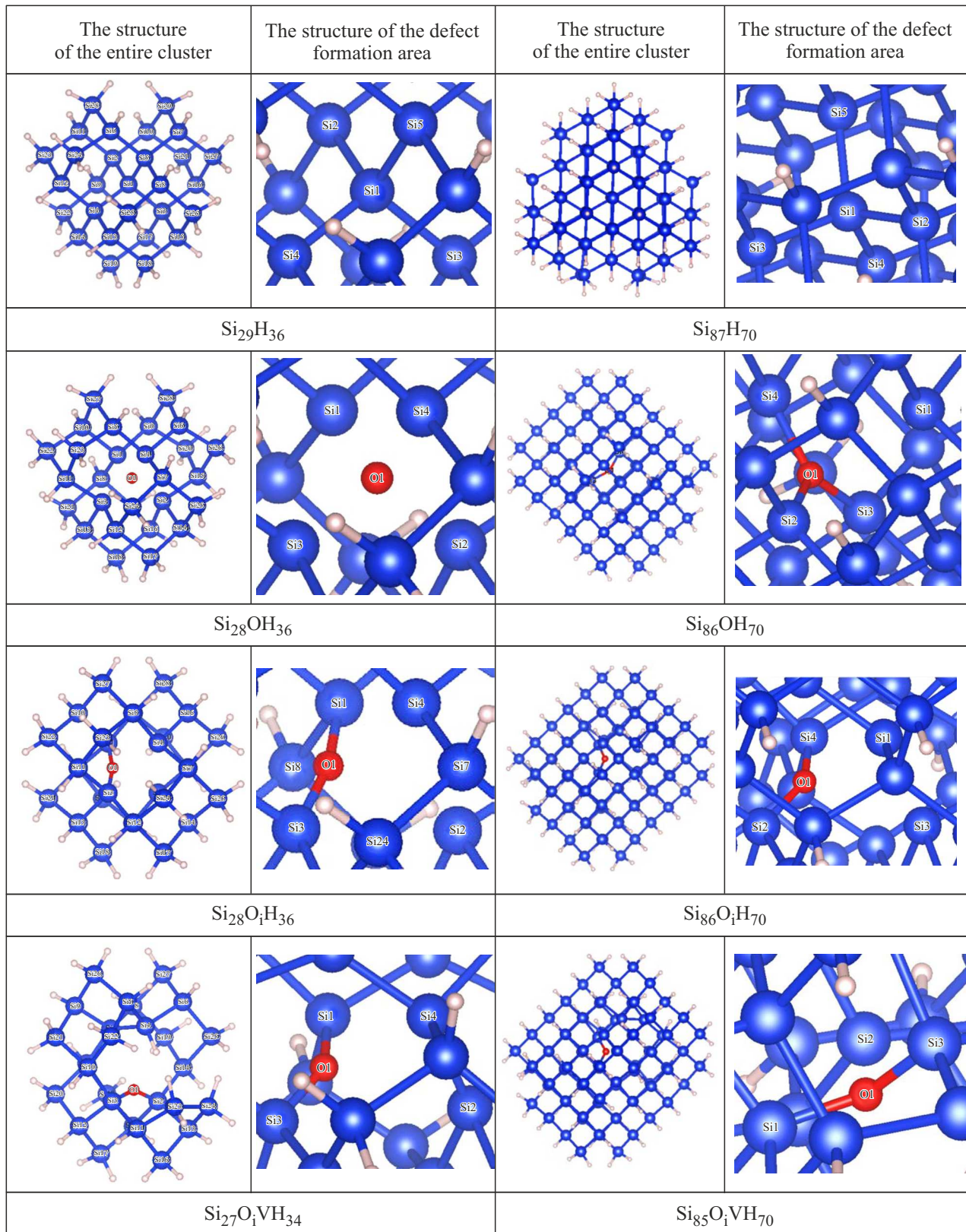


Рис. 1. Структуры оптимизированных кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{80}\text{Si}_{70}$ и их производных при образовании вакансии и внедрении атома O (1 и 3 колонки); области образования собственных и примесных дефектов приведены в увеличенном масштабе (2 и 4 колонки).

Таблица 1. Группа симметрии, диаметры нано-кластеров и радиусы дефектных локальных областей нано-кластеров

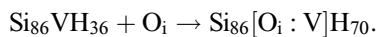
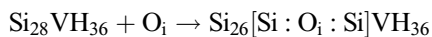
Нано-кластеры	G_s	D (Å)	R_1 (Å)	Нано-кластеры	G_s	D (Å)	R_1 (Å)
Si ₂₉ H ₃₆	T_d	10.672	2.384	Si ₈₇ Si ₇₀	T_d	17.832	2.400
Si ₂₈ OH ₃₆	C_∞	10.583	2.097	Si ₈₆ OH ₇₀	C_∞	17.974	1.950
Si ₂₈ O _i H ₃₆	C_{2v}	10.612	2.097	Si ₈₆ O _i H ₇₀	C_{2v}	18.238	1.736
Si ₂₇ O _i VH ₃₄	C_4	11.861	1.698	Si ₈₅ O _i VH ₇₀	C_4	17.885	1.749
Si ₂₈ CH ₃₆	C_∞	10.578	1.982	Si ₈₆ CH ₇₀	T_d	17.902	2.401
Si ₂₇ C _i VH ₃₄	T_d	10.709	1.974	Si ₈₆ C _i H ₇₀	C_{4v}	17.941	2.054
				Si ₈₅ C _i VH ₇₀	C_4	17.712	1.903
Si ₂₈ O _s C _i H ₃₆	C_{4h}	11.106	1.409	Si ₈₇ C _i O _i H ₇₀	C_{4v}	17.974	0.408
Si ₂₈ VO _i C _i H ₃₆	$> C_s$	11.471	0.766 1.257*	Si ₈₆ VC _i O _i H ₇₀	$> C_s$	17.953	2.141; 2.183

Примечание: D — диаметр нано-кластера; G_s — группа симметрии в локальной области образования дефекта R_1 — расстояние между атомом (или вакансией) в центре нано-кластера с 1-ми соседними атомами; * — R_{V-H} — Расстояние между вакансией и мигрировавшим извне ячеекки атомом водорода.

кислорода (рис. 1). Кислород, внедренный в междоузлие элементарной ячейки структуры кластера, имеющей вакансию, образует равновесные связи с атомами кремния [19,20].

Когда атом O внедряется в элементарную ячейку кластера Si₂₉H₃₆, где не имеется вакансия, то он в конце оптимизационного цикла не образует с атомами Si равновесные ковалентные связи, но переходит в положение центрального узла: Si₂₉H₃₆ + O → Si₂₈O_sH₃₆, группа симметрии дефектной области C_{4v} (здесь и далее элементы симметрии соответствует данным [20]).

Если в этой области имеется вакансия, O_i образует связи с двумя ближайшими атомами Si, но в нано-кластере и, в отличие от монокристалла кремния, не образуется A-центр, в этом случае группа симметрии дефектной области C_{2v} . Оптимизация модели нано-кластера Si₈₆O_iH₇₀ показывает, что более устойчивым является междоузельное положение кислорода, т.е., образование A-центра зависит от размера нано-кластера (табл. 2):

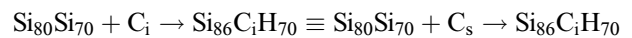


Такое изменение симметрии вокруг точечного дефекта — от T_d до C_{2v} , а также сильная зависимость поляризации электронных состояний от взаимодействия V с междоузельным O, хорошо согласуется с аналогичными данными для кислорода в монокристаллическом кремнии [19,21] и частично подтверждает результаты *ab initio* исследований нано-частиц кремния с кислородным дефектом [22]. Но для Si₂₈VH₃₆ кластера соответствие с данными других авторов не наблюдается [19–22].

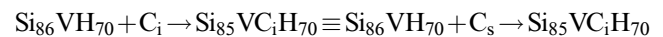
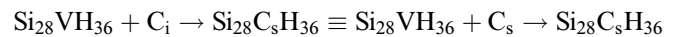
Анализ литературных данных [23,24] показал, что внедренный в кристаллическую решетку кремния примесный атом C, с большей вероятностью занимает

междоузельное положение, а авторы [25], на основе анализа заряженных состояний и глубоких уровней, обусловленных углеродом, пришли к заключению, что C в некоторых случаях может занимать узел в решетке. Для нано-кластеров Si₂₉H₂₄ и Si₂₉H₃₆ равновесные нейтральные и заряженные состояния внедренного атома углерода нами были анализированы в работе [11].

В рамках представляемой оптимизированной модели внедрения атома C в междоузлие нано-кластера Si₂₉H₃₆, реакция образования дефекта имеет следующий вид: Si₂₉H₃₆ + C_i → Si₂₈C_sH₃₆, где C_s образует связи с четырьмя атомами Si и занимает центральный узел. С увеличением размера нано-кластера вероятности нахождения углерода в узельном и междоузельном положениях сравниваются, при этом группы симметрий одинаковы (T_d) (рис. 2). Реакция образования дефекта имеет следующий вид:



При внедрении атома углерода в элементарную ячейку, содержащую вакансию, реакции образования дефектов можно написать в виде:



Соответствующие группы симметрий: T_d для Si₂₈C_sH₃₆ и C_{4v} для Si₈₅VC_iH₇₀. Совокупное влияние атомов в нано-кластере Si₂₈VH₃₆ приводит к занятию вакантного узла атомом углерода (C_i → C_s), а в нано-кластере Si₈₆VH₇₀ внедрение атома C вблизи вакансии, приводит к образованию дефектного комплекса [3Si-C_i-V], что хорошо согласуется с данными авторов [10,26,27].

Сравнительный анализ оптимизированных геометрией нано-кластеров с атомами примесей показывает, что вне

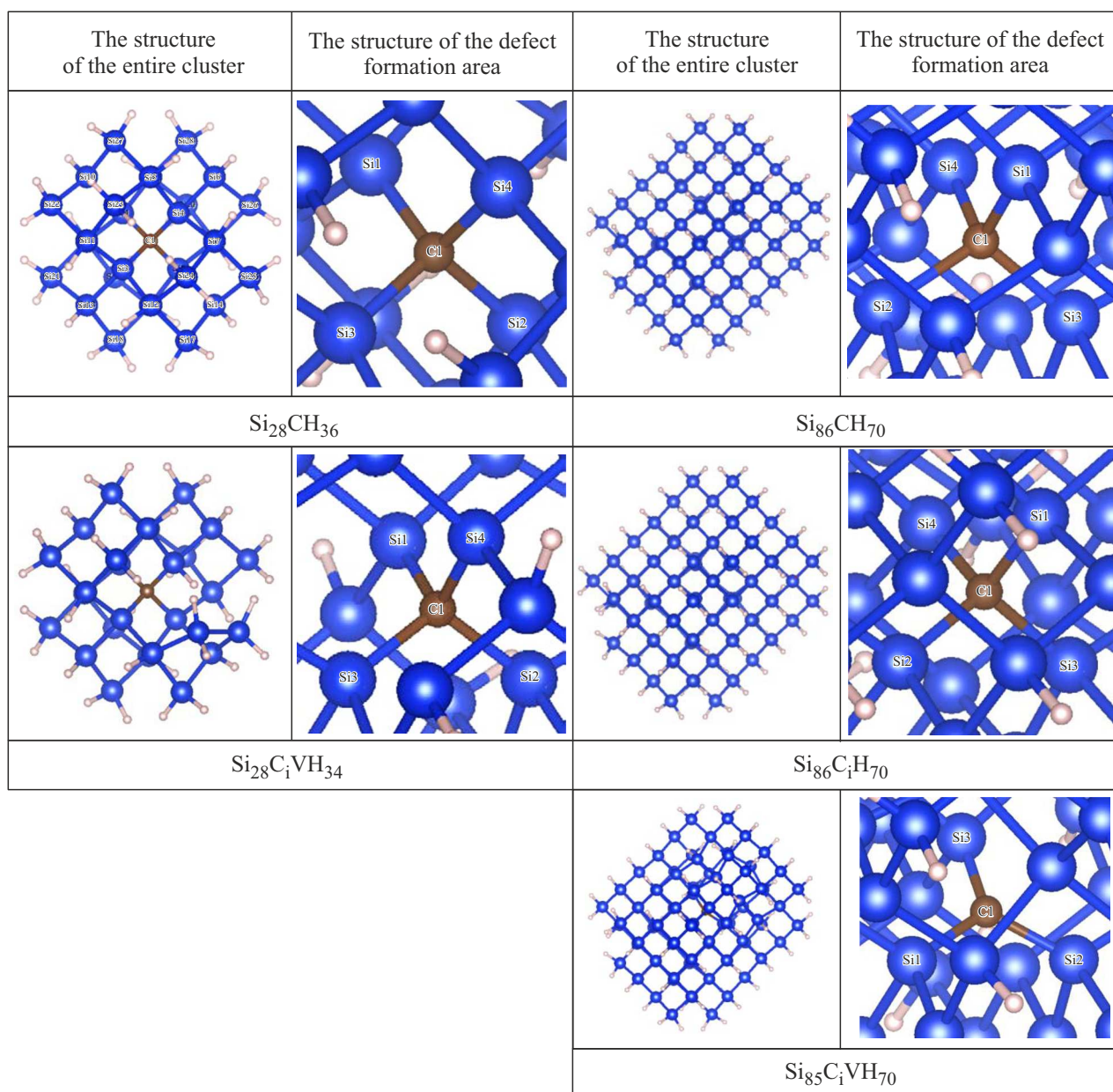
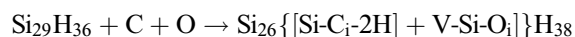
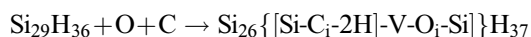


Рис. 2. Структуры оптимизированных кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{80}\text{Si}_{70}$ и их производных при образовании вакансии и внедрении атома C; области образования собственных и примесных дефектов приведены в увеличенном масштабе.

зависимости от способа и порядка одновременного внедрения атомов кислорода и углерода в ультрадисперсные кластеры кремния, атом O занимает междоузельное положение, а атом C — занимает узел элементарной ячейки (если в области внедрения имеется вакансия) или переходит в междоузельное положение с образованием дефектного комплекса $\{[\text{Si-Ci-3H}] \dots \text{O}_i\}$ (рис. 3). В данном случае, изменения симметрий в дефектных областях нано-кластеров, явно зависят от размерных эффектов. На образование сложных, содержащих в себе междоузельные примесные атомы, также указывается в [28–30].

Если учесть наличие в кремниевом кластере атомов водорода, тогда со снижением симметрии в области дефектообразования и миграцией атомов водорода, происходит формирование новых сложных дефектных комплексов:



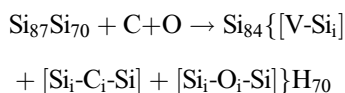
Возможность такой миграции атомов водорода от поверхности нами была предложена для нано-кластера кремния $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ ранее в работе [30], где внедрение атома водорода в объем нано-кластера описывается моделью

Таблица 2. Расстояния между центральным атомом Si (или V_{Si}) и атомами примесей в дефектных локальных областях нано-кластеров

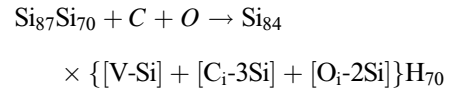
Нано-кластеры	R_2 (Å)	R_3 (Å)	Нано-кластеры	R_2 (Å)	R_3 (Å)
$Si_{27}O_iVH_{34}$	1.26	1.71 2.07 2.41	$Si_{85}O_iVH_{70}$	0.829	1.749 1.752 3.209 4.180
$Si_{28}C_sH_{36}$	—	—	$Si_{86}C_sH_{70}$	—	—
			$Si_{86}C_iH_{70}$	—	—
$Si_{27}C_iVH_{34}$	0.104	1.935 1.966	$Si_{85}C_iVH_{70}$	0.577	2.042 2.076 2.081 4.564
$Si_{28}O_iC_sH_{36}$	1.414	2.469 2.883 2.854 2.962	$Si_{87}C_iO_iH_{70}$	1.405 1.705	0.408 2.076 2.953 2.218
$Si_{28}VO_iC_iH_{36}$	2.844	2.889 2.879 2.918 3.189	$Si_{86}VC_iO_iH_{70}$	1.426	2.141 2.183 2.199 2.664
$Si_{29}O_iC_sH_{36}$	1.414	2.469 2.883 2.854 2.962	$Si_{87}C_iO_iH_{70}$	1.405 1.705	0.408 2.076 2.953 2.218
$Si_{29}O_sC_iH_{36}$	1.428	0.978 2.765 2.771 2.959			
$Si_{28}VH_{36}$	—	2.111	$Si_{86}VH_{70}$	—	2.136 2.148 2.191 2.191 2.206
$Si_{28}VO_iC_iH_{36}$	2.844	2.889 2.879 2.918 3.189	$Si_{86}VC_iO_iH_{70}$	1.426	2.141 2.183 2.199 2.664

Примечание: R_2 — расстояния между атомами примесей (O,C); R_3 — расстояния между вакансией в центральном узле кристаллической решетки с ближайшими атомами Si.

диссоциации Si–H связи. Внедрение в нано-кластер $Si_{87}Si_{70}$ с большим геометрическим размером атомов O и C приводит к образованию $[V_{Si} + Si_i]$ пары [20,25,28]. При этом происходят следующие квази-химические реакции с формированием сложных структурных дефектов:

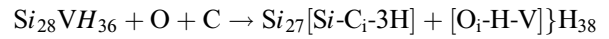


(атомы C и O внедрены в одну элементарную ячейку)

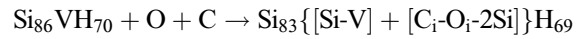


(атомы C и O внедрены в соседние элементарные ячейки).

Если одновременно внедрить атомы кислорода и углерода в нано-кластеры ($Si_{28}VH_{36}$ и $Si_{86}VH_{70}$) с вакансией в центральном узле, то возможны следующие квази-химические реакции:



(атомы C и O внедрены в одну элементарную ячейку)



(атомы C и O внедрены в соседние элементарные ячейки) Из этого следует, что структура области образования дефектного комплекса, содержащего вакансию и атом примеси рассматриваемых нано-кластеров, зависит не только от взаимоположений атомов примесей и собственных дефектов, но и от эффектов, зависящих от размера (механизмов образования пар Френкеля, А-центра, эффекта Яна-Теллера) и от квантовых явлений [11,18,26].

Анализ полученных табличных данных и расчета структурных параметров кремниевых кластеров, содержащих примесные и вакансионные дефекты, показал, что формирование дефектов в кластере приводит к изменению симметрии локальных областей в зависимости от расположения примеси в кластере и размера образованного кремниевого нано-кластера. Т.е., наличие примеси O в $Si_{28}OH_{36}$ приводит к увеличению параметра решетки, а примеси C в $Si_{28}CH_{36}$ — к уменьшению. При наличии C и O в кластере $Si_{28}OCH_{36}$ симметрия в области дефектообразования резко снижается и параметр решетки увеличивается.

3.2. Энергетические параметры и уровни электронов нано-кластеров

Для анализа энергетических характеристик нано-кластеров с собственными, технологическими и внедренными примесными дефектами, нами построены диаграммы распределений электронов по энергетическим уровням в зависимости от плотностей энергетических состояний в запрещенной зоне кластера (рис. 1 и 2). Ширины запрещенных зон нано-кластеров определены как разности значений E_{c1} и E_{v1} : $E_g = E_{c1} - E_{v1}$, где E_{c1} — дно зоны проводимости, E_{v1} — потолок валентной зоны. Результаты расчетов энергетических параметров и спектра электронных уровней показывают, что в запрещенных зонах нано-кластеров всегда образуются мелкие уровни, в большинстве случаев — кратные. Значения

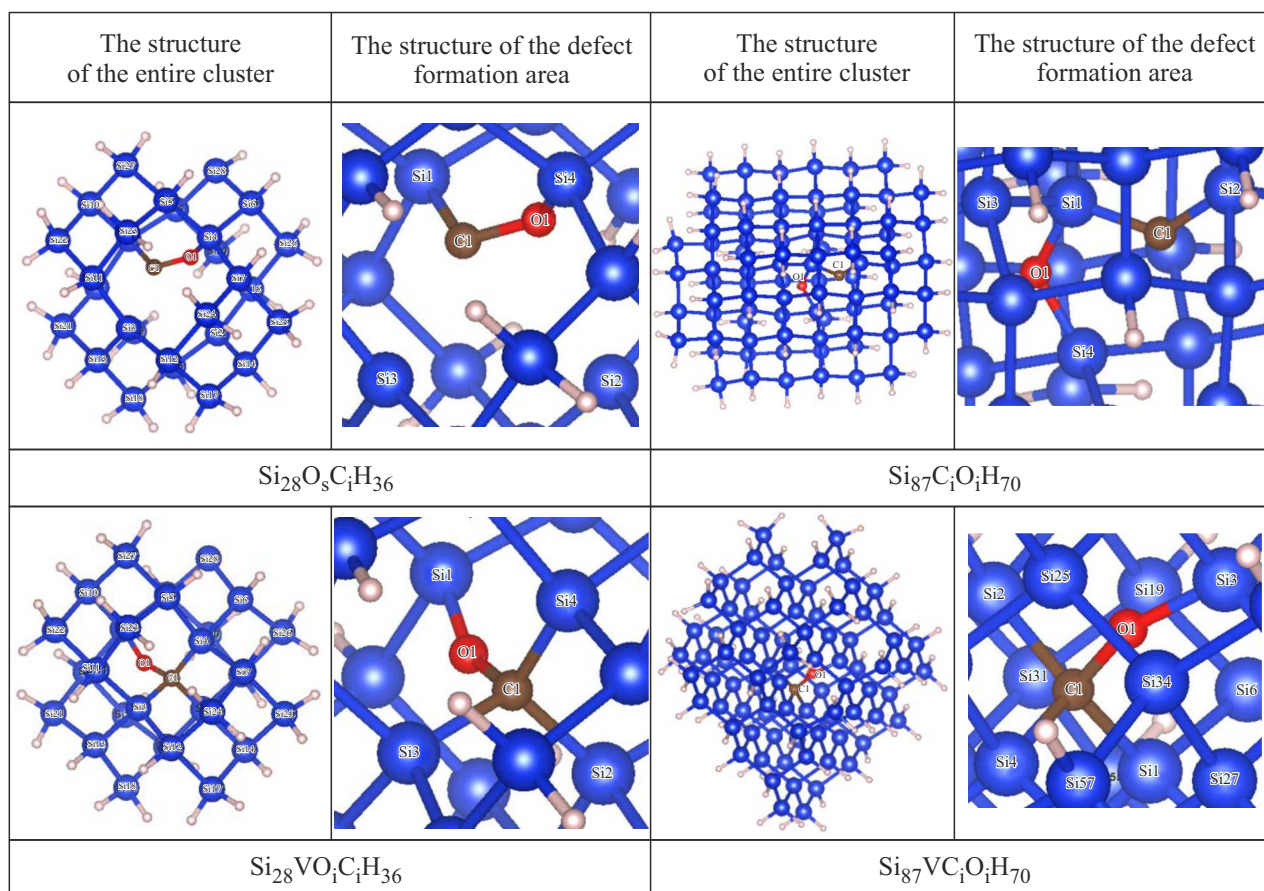


Рис. 3. Структуры оптимизированных кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{80}\text{Si}_{70}$ и их производных при образовании вакансии и внедрении атомов O и C; области образования собственных и примесных дефектов приведены в увеличенном масштабе.

Таблица 3. Основные энергетические параметры нано-кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{28}\text{VH}_{36}$, $\text{Si}_{87}\text{H}_{70}$, $\text{Si}_{86}\text{VH}_{70}$ и их производных, образованных одновременным внедрением атомов примесей (O, C)

Cluster	E_g (eV)	E_{pa} (eV)	D (Debye)	Cluster	E_g (eV)	E_{pa} (eV)	D (Debye)
$\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$	-5.63	-8413	0.0002	$\text{Si}_{87}\text{H}_{70}$	-3.23	-25220	0.075
$\text{Si}_{28}\text{VH}_{36}$	-6.07	-8123	0.00016	$\text{Si}_{86}\text{VH}_{70}$	-3.06	-24931	0.09066
$\text{Si}_{28}\text{OH}_{36}$	-6.18	-8199	0.0006	$\text{Si}_{86}\text{OH}_{70}$	-3.21	-25006	3.089
$\text{Si}_{27}\text{O}_i\text{VH}_{34}$	-6.03	-7909	0.4366	$\text{Si}_{85}\text{VO}_i\text{H}_{70}$	-3.36	-24717	2.456
$\text{Si}_{28}\text{CH}_{36}$	-6.01	-8164	0.0003	$\text{Si}_{86}\text{CiH}_{70}$	-3.23	-24969	0.073
$\text{Si}_{27}\text{CiVH}_{34}$	-5.94	-7872	0.5737	$\text{Si}_{85}\text{VCiH}_{70}$	-3.31	-24679	1.722
$\text{Si}_{28}\text{OsCiH}_{36}$ (alpha)	-5.616	-8239	0.9468	$\text{Si}_{87}\text{OiCiH}_{70}$	-3.04	-25334	1.809
$\text{Si}_{28}\text{OsCiH}_{36}$ (beta)							
$\text{Si}_{28}\text{OiCsH}_{36}$	-5.575	-8239	0.6907				
$\text{Si}_{28}\text{VOiCiH}_{36}$	-5.535	-8237	0.4766				

Примечание: E_g — ширина запрещенной зоны; E_{pa} — энергия связи на каждый атом в нано-кластере. D — дипольные моменты нано-кластеров.

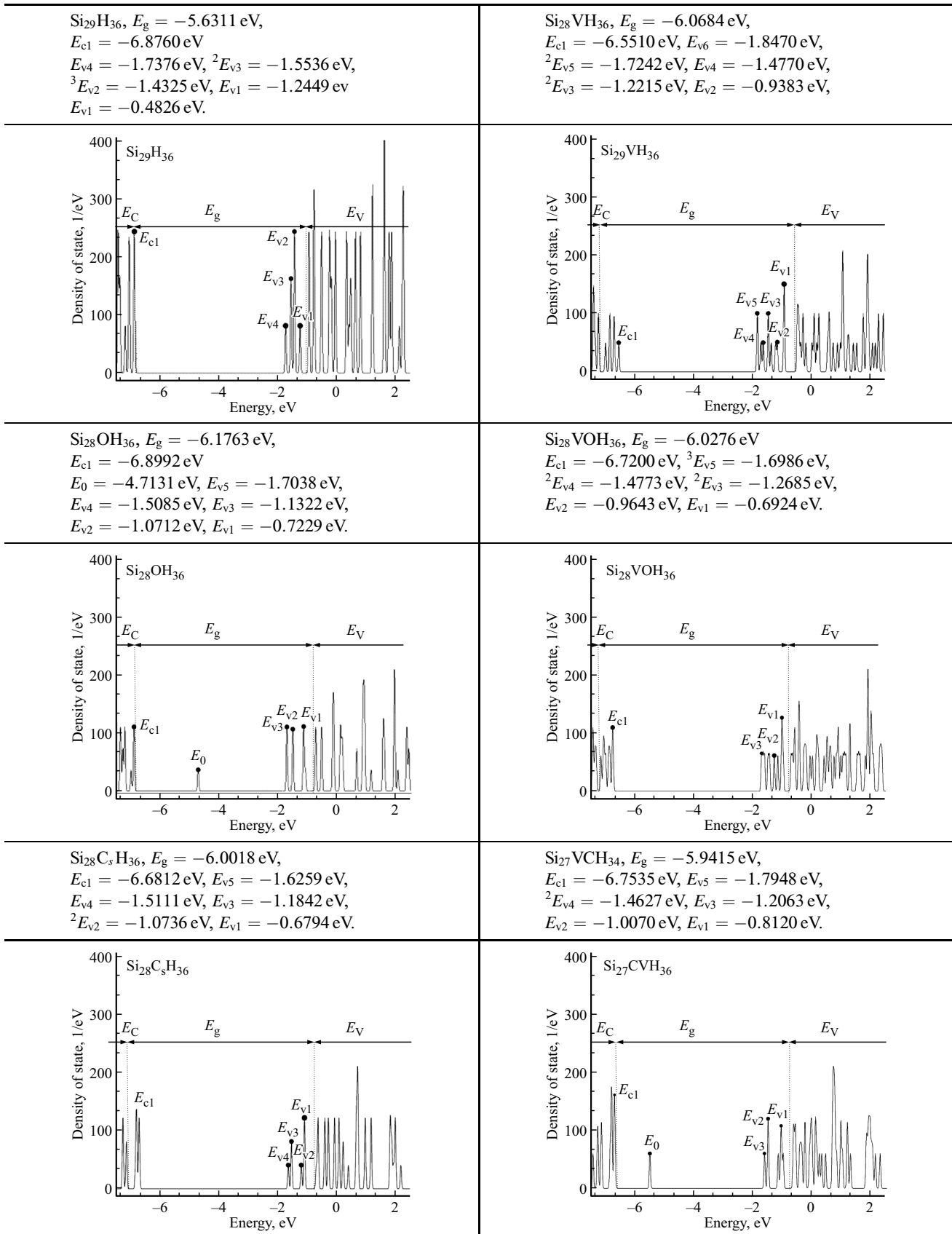


Рис. 4. Энергетические параметры и зависимости энергетических уровней электронов от плотностей состояний нано-кластеров Si₂₉H₃₆, Si₂₈VH₃₆ и их производных, образованных внедрением атома примеси О или С в отдельности. E_{c1} — дно зоны проводимости; E_{v1} потолок валентной зоны; степень указывает на кратность энергетического уровня, т.е., это — степень вырождения. Например: ${}^3E_{v2} = -1.4325$ eV — уровень E_{v2} является трехкратно вырожденным.

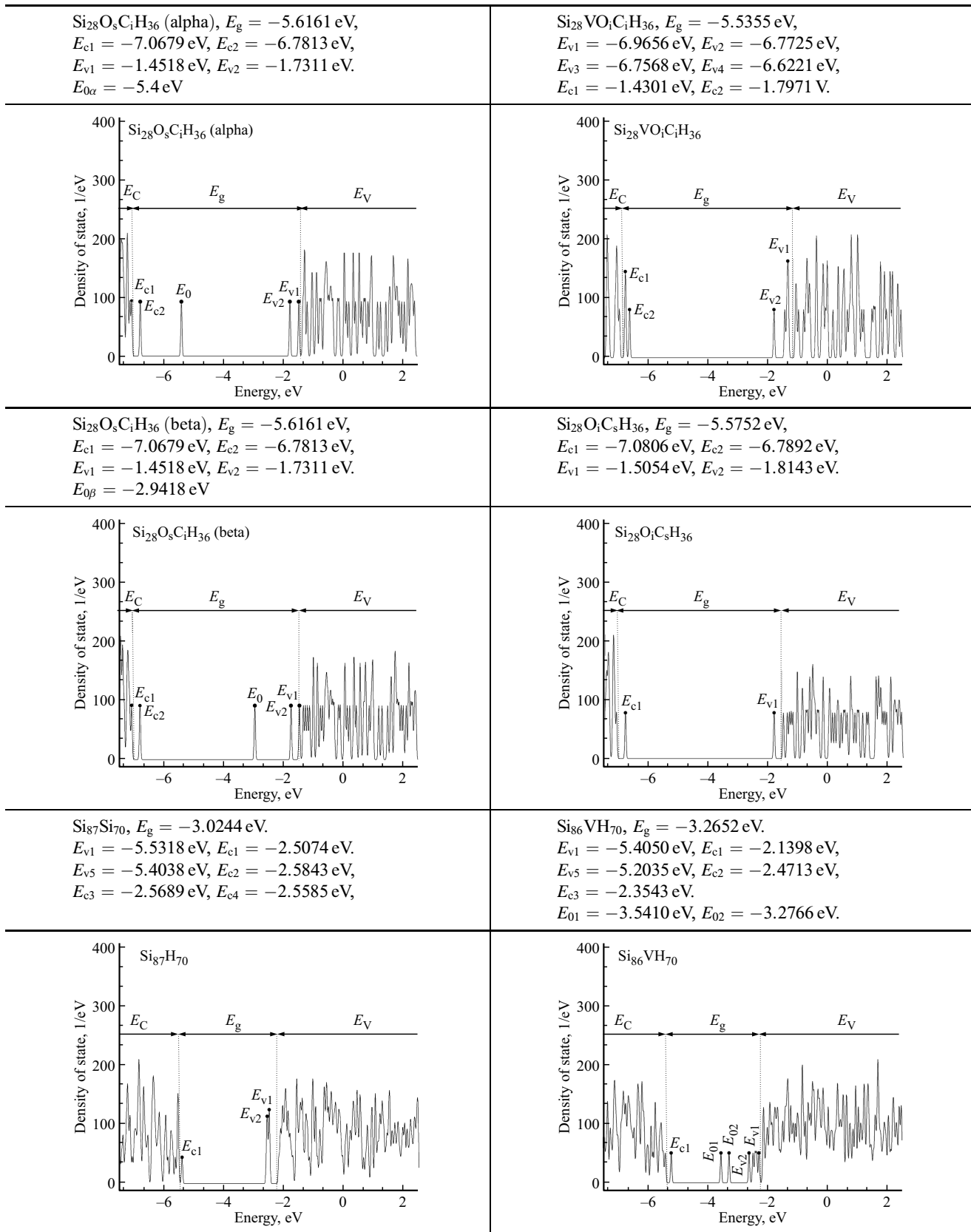


Рис. 5. Энергетические параметры и зависимости энергетических уровней электронов от плотностей состояний нано-кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{28}\text{VH}_{36}$ и их производных, образованных одновременным внедрением атомов примесей (O, C) E_{c1} — дно зоны проводимости; E_{v1} — потолок валентной зоны; степень указывает на кратность энергетического уровня, т.е., это — степень вырождения. Например: ${}^3E_{v2} = -1.4325$ eV — уровень E_{v2} является трехкратно вырожденным.

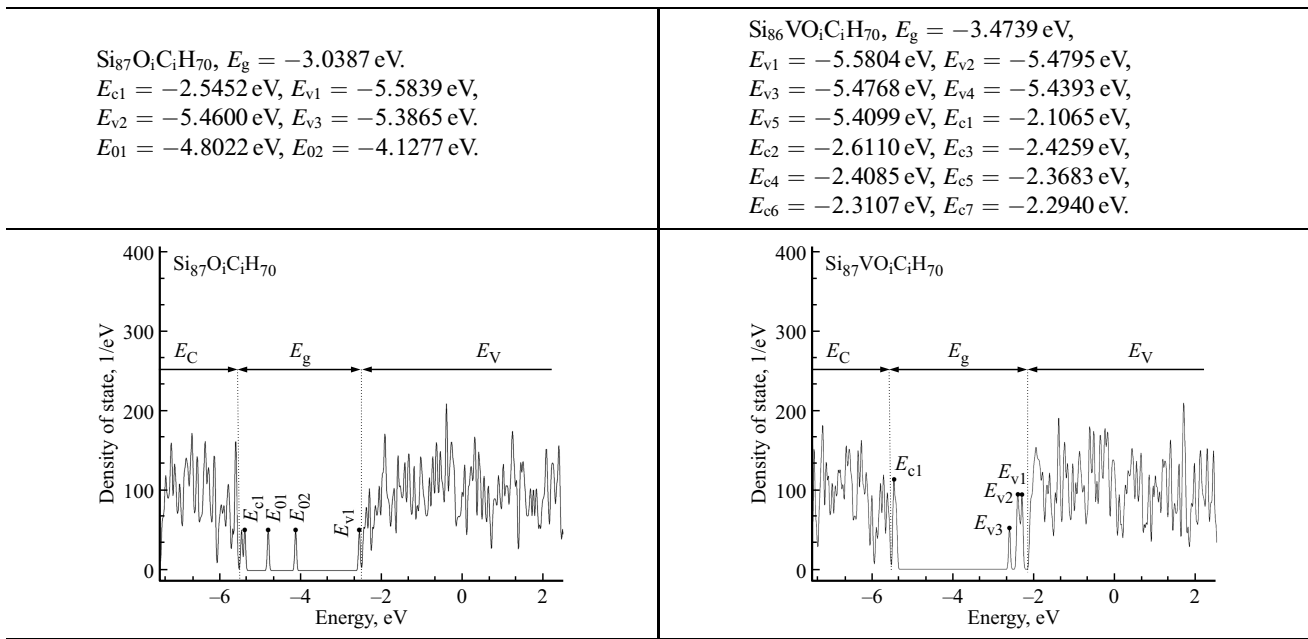


Рис. 5 (продолжение).

этих и глубоких уровней, обусловленных атомами примесей, отличаются от уровней в монокристалле кремния (рис. 4).

Как видно из рис. 4, атом кислорода, внедренный в элементарную ячейку, содержащую вакансию, вносит многочисленные мелкие уровни в запрещенную зону и приводит к их смещению и усилению вырождения мелких уровней на краях запрещенной зоны. Полученные данные показали, что в отличие от монокристаллического кремния, в nano-кластере $\text{Si}_{28}\text{VOH}_{36}$ не наблюдается глубокий уровень, обусловленный дефектом $[\text{V}_{\text{Si}}-\text{O}_i]$, что подтверждает принадлежность глубокого уровня ($E_c - 2.186$ eV) в $\text{Si}_{28}\text{OH}_{36}$ междоузельному атому кислорода.

Результаты наших расчетов показывают, что внедренный в nano-кластер $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ атом углерода может занимать узельное положение и снижать плотность электронных состояний на мелких уровнях на краях запрещенной зоны. При наличии вакансии в области проникновения атома углерода с образованием $\text{Si}_{27}\text{VCH}_{34}$ происходит отрыв двух атомов водорода от кластера. При этом как в $\text{Si}_{28}\text{CsH}_{36}$, так и в $\text{Si}_{27}\text{VCH}_{34}$ наблюдается существенное снижение плотности электронных состояний у дна зоны проводимости.

При одновременном внедрении атомов кислорода и углерода в междоузлия nano-кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{28}\text{VH}_{36}$ положения энергетических зон и уровней в запрещенной зоне, обусловленных дефектами, а также плотности электронных состояний значительно изменяются (рис. 5) и в кластере $\text{Si}_{28}\text{O}_s\text{C}_j\text{H}_{36}$ образуются глубокие уровни $E_{0\alpha} = E_c - 1.668$ eV и $E_{0\beta} = E_c - 4.126$ eV, обусловленные бистабильным состоянием мигрировавших атомов водорода и входящих в состав дефектного

комплекса $2\text{H}-\text{C}_i-\text{V}$. При этом одновременно образуется дефектный комплекс $[\text{Si}-\text{O}_i-\text{V}]$, что препятствует формированию кислород-содержащего А-центра. Если один из внедряемых атомов (О или С), в процессе оптимизации, занимает узельное положение, то глубокие уровни $E_{0\alpha}$ и $E_{0\beta}$, обусловленные образованием дефектного комплекса $[\text{H}-\text{C}_i-\text{V}]$ и $[\text{Si}-\text{O}_i-\text{V}]$, исчезают.

Увеличение размеров nano-кластеров, с возрастанием содержания атомов Si в кластере, кардинально изменяет положение энергетических зон вблизи потолка валентной зоны $\text{Si}_{80}\text{Si}_{70}$. При этом мелкие уровни сливаются в промежуточную зону, а в $\text{Si}_{86}\text{VH}_{70}$ обнаруживаются два глубоких уровня ($E_v + 1.864$ eV, $E_v + 2.128$ eV), обусловленные конфигурацией вакансии. Внедрение атомов О и С в междоузлия этих nano-кластеров резко увеличивает плотности электронных состояний в области формирования дефектов, что приводит к образованию энергетически более выгодного дефекта $[\text{V}_{\text{Si}}-\text{Si}_i]$ (пара Френкеля) и $[\text{O}_i-2\text{Si}]$ без участия O_i и C_i . А междоузельный углерод, образуя равновесные связи с двумя атомами кремния, вносит вклад в повышение плотности электронных состояний во всем объеме nano-кластера.

При внедрении атомов кислорода и углерода в элементарную ячейку с большим размером nano-кластера $\text{Si}_{86}\text{VH}_{70}$, в образованном nano-кластере $\text{Si}_{86}\text{VO}_i\text{C}_j\text{H}_{70}$, более энергетически и структурно устойчивым оказывается дефектный комплекс $[\text{O}_i-\text{V}-\text{C}_i]$, а пара Френкеля распадается, и плотность электронных состояний по краю валентной зоны несколько снижается, а по краю зоны проводимости — увеличивается. Положение энергетических зон изменяются по сравнению с мало-размерными nano-кластерами $\text{Si}_{28}\text{O}_i\text{C}_j\text{H}_{36}$, $\text{Si}_{27}\text{VO}_i\text{C}_j\text{H}_{36}$. Для определения влияния размера больших и малых

кластеров кремния проведен расчет их энергетических параметров.

Как правило, полная внутренняя энергия связи всех атомов кластеров $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ и $\text{Si}_{80}\text{Si}_{70}$, рассчитывается в рамках приближения к теории функционала плотности и определяется разностью полных энергий связей соответствующих им кластеров с дефектами. Так, энергии образования углерода и кислорода рассчитываются как разность полных энергий нелегированных ($E(\text{Si}_n\text{H}_m)$) и легированных ($E(\text{Si}_{n-1}\text{AH}_m)$) структур по следующей формуле:

$$E_f = E(\text{Si}_{n-1}\text{AH}_m) - E(\text{Si}_n\text{H}_m) + \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{A}} \quad (5)$$

где μ_{Si} — полная энергия на атом объемного кремния, а μ_{A} — полная энергия на атом примеси (С или О). При одновременном присутствии обоих атомов С и О, μ_{A} — суммарная полная энергия атомов (С + О). Рассчитанные энергии образования дефекта, представленные в табл. 3, соответствуют предположению, что атом примеси в кластерах кремния занимает энергетически более предпочтительное положение в элементарной ячейке.

Сопоставление табличных данных энергии связи на каждый атом указывает на высокую устойчивость электронной структуры нано-кластеров при содержании О, С и V, к одновременному образованию дефектных комплексов.

Обнаружена выраженная зависимость поляризации в распределении зарядов и ширин запрещенных зон от размера. Внедрение атомов примесей О и С в две соседние элементарные ячейки не приводит к изменениям энергетических параметров, но резко увеличивает поляризацию зарядов.

4. Выводы и заключение

Таким образом, результаты компьютерного моделирования показали, что наличие технологических примесей в нано-кластерах кремния приводит к изменениям ширин запрещенных зон и энергии формирования дефектов, но это не всегда приводит к образованию глубоких уровней в запрещенной зоне. Показано, что изменение размеров нанокластера с содержанием атомов Si_i , при одновременном внедрении кислорода и углерода, приводят к образованию слабо взаимодействующих дефектных комплексов и миграции атомов водорода вовнутрь нанокластера. При этом плотность электронных состояний в нано-кластерах изменяется, симметрия области дефектообразования снижается в зависимости от вида дефекта. Определено, что при внедрении атома кислорода в междоузлие в элементарную ячейку, вне зависимости от присутствия вакансии V_{Si} , при наличии в соседней элементарной ячейке междоузельного атома примеси углерода образуется пара Френкеля и структурные параметры кластера не изменяются. Выявлено, что глубокие уровни могут появиться за счет изменения электронных

состояний кремниевого кластера, обусловленных взаимодействием фоновых примесей с вакансией в элементарной ячейке кремниевого кластера. Выявлен механизм повышения эффективности миграции атомов водорода в малоразмерных кластерах, содержащих примесные дефекты. Компьютерным моделированием с применением пакета программ ORCA структур трех групп кремневых кластеров $\text{Si}_{28}\text{H}_{36}:\text{O}$, $\text{Si}_{28}\text{H}_{36}:[\text{V}+\text{O}]$, $\text{Si}_{86}\text{H}_{70}:\text{O}$ и $\text{Si}_{85}\text{H}_{70}:[\text{V}+\text{O}]$; $\text{Si}_{28}\text{H}_{36}:\text{C}$, $\text{Si}_{28}\text{H}_{36}:[\text{V}+\text{C}]$, $\text{Si}_{86}\text{H}_{70}:\text{C}$ и $\text{Si}_{85}\text{H}_{70}:[\text{V}+\text{C}]$ и $\text{Si}_{28}\text{H}_{36}:\text{O}+\text{C}$, $\text{Si}_{28}\text{H}_{36}:[\text{V}+\text{O}+\text{C}]$, $\text{Si}_{86}\text{H}_{70}:\text{O}+\text{C}$ и $\text{Si}_{85}\text{H}_{70}:[\text{V}+\text{O}+\text{C}]$ обнаружены зависимость положения атомов О, СО + С от размера нанокластера и проявление эффекта Яна-Теллера при взаимодействии с вакансией. При этом, с увеличением размера нанокластера влияние этого эффекта на электронную структуру уменьшается.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках финансирования научно-исследовательской программы Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан на 2020–2024 годы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. Металлургия, М. 1984, 256 с.: ил.
- [2] Вопросы радиационной технологии полупроводников. Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск, Наука. 1980. С. 294.
- [3] В.И. Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М. Физматлит. 2004. С. 400.
- [4] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП **32**, 513 (1998).
- [5] С.С. Некрашевич, В.А. Гриценко. ФТП **56**, 209. (2014).
- [6] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кирилenco, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин. ФТП **55**, 373 (2021).
- [7] И.Ф. Червоный, А.В. Бубунец. Scientific J. „ScienceRice“. **11**, 2, 16 (2015).
- [8] V.S. Vendamani, Hamad Syed, V. Saikiran, A.P. Pathak, S. Venugopal Rao, V.V. Ravi Kanth Kumar, S.V.S.J. Nageswara Rao. Mater. Sci. **50**, 1666–1672 (2015).
- [9] K. Tokarska. Facile production of ultra-fine silicon nanoparticles. 2020 Facile production of ultra-fine silicon nanoparticles. R. Soc. Open Sci. **7**: 200736. (1–9). <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.200736>
- [10] H.M. Ayyedh, E.V. Monakhov. J. Coutinho. Phys. Rev. Mater. **4**, 064601 (2020).
- [11] М.Ю. Ташметов, Ш.М. Махкамов, Ф.Т. Умарова, А.Б. Нормуродов, Н.Т. Сулайманов, А.В. Хугаев, Х.М. Холмедов. ФТП. **57**, 2, 106–112 (2023)
DOI:10.21883/FTP.2023.02.55330.3335

- [12] Erik W. Draeger, C. Jeffrey. Grossman, Andrew J. Williamson, Giulia Galli. *J. OF CHEM. PHYS.*, **120**, 22, 10807–10814. (2004). [DOI: 10.1063/1.1738633]
- [13] Frank Neese. Software update: the ORCA program system, version 4.0, 17 July 2017. // *WIREs Computational Molecular sciences*, Vol. 8, Issue 1, Jan./Febr. 2018, e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>; F. Neese. The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. **2**, № 1. С. 73–78. (2012).
- [14] G. Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Sijders, T. Ziegler. *J. Comp. Chem.* **22**, 931 (2001).
- [15] F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3297–3305 (2005). <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [16] G. Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Sijders, T. Ziegler. *J. Comp. Chem.* **22**, 931 (2001).
- [17] E. Van Lenthe, E.J. Baerends. *J. Comp. Chem.* **24**, 1142 (2003).
- [18] Sh. Makhkamov, F.T. Umarova, A.B. Normurodov, N.T. Sulaymanov, O.B. Ismailova. *Uzbek. Phys. J.* **18**, 82 (2016).
- [19] L.I. Murin, B.G. Svensson, J.L. Lindström, V.P. Markevich and C.A. Londos. *Solid State Phenomena*. **156–158**, 129–134 (2010).
- [20] *International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry / Edited by M.I. Aroyo. — International Union of Crystallography, 2016. — ISBN 978-0-470-97423-0.* (<https://it.iucr.org/A/>)
- [21] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. Кислород в монокристаллах кремния Киев. *InterpresLTD*, 1997. 240 с.
- [22] А.А. Гниденко, В.Г. Заводинский. *ФТП.* **42**, (7), 817–822 (2008).
- [23] V.V. Lukjanitsa. *Semiconductors*. **37**, 4, 404–413 (2003) Translated from *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **37**, 4, 422–431 (2003).
- [24] G.D. Watkins, K.L. Brower. *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1329 (1976). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.36.1329>
- [25] Noura D. Alkhalidi, Sajib K. Barman, Muhammad N. Huda. *Heliyon*. **5**, 11, e02908 (2019).
- [26] П.А. Селищев. *ФТП.* **35**, 1, 11–14. (2001).
- [27] В.К. Люев, А.М. Кармоков. *Современные наукоемкие технологии.* **5**, 2, 262–265 (2016).
- [28] *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications.* Edited by Lorenzo Pavesi and RasitTuran. — 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, P. 652. ISBN: 978-3-527-32160-5.
- [29] C.A. Londos and J. Grammatjak. *Phys. Stat. Sol. (a)* **109**, 421–426 (1988).
- [30] Z.M. Khakimov, F.T. Umarova, N.T. Sulaymonov, A.E. Kiv, A.A. Levin. *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 5, 351–359. (2003).

Редактор Т.Н. Василевская