

На правах рукописи

Бушланова Наталья Александровна

Атомное строение и особые свойства наночастиц на  
основе кремния

Специальность 01.04.02 — теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в федеральном государственном учреждении науки Физическом институте им П. Н. Лебедева РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
Успенский Юрий Алексеевич

Официальные оппоненты: Рыжов Валентин Николаевич,  
доктор физико-математических наук,  
Институт физики высоких давлений  
им. Л. Ф. Верещагина РАН, г. Троицк,  
заместитель директора  
Рыбковский Дмитрий Владимирович,  
кандидат физико-математических наук,  
Сколковский Институт науки и технологий,  
Территория Инновационного Центра “Сколково”,  
научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии РАН,  
г. Троицк

Защита состоится 21 марта 2022 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.02 при Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте ФИАН [www.lebedev.ru](http://www.lebedev.ru)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.023.02, к.ф.-м.н.

К. Ю. Вагин

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

Полупроводниковые наночастицы являются перспективными материалами для нанооптики, биологии и медицины. Излучение и поглощение света с длиной волны, зависящей от размера частиц, приходящиеся на ИК и видимый диапазон, позволяют использовать их в качестве источников излучения, сенсоров и элементов фотовольтаики с широким спектром поглощения. До последнего времени основные достижения в этих направлениях были связаны с использованием полупроводниковых наночастиц II-VI групп: CdS, CdSe, и CdTe. Для этих материалов есть хорошо отработанные технологии синтеза и модификации поверхности, позволяющие получать высокий квантовый выход фотолюминесценции (до 70-90%) во всем видимом спектральном диапазоне [1], что делает экономически оправданным их массовое использование. Однако частицы, содержащие атомы тяжелых металлов (например, кадмия), могут выделять токсичные ионы, такие как  $\text{Cd}^{2+}$ , что противоречит экологическим стандартам и полностью исключает их использование в биологии и медицине. Разумной альтернативой являются наночастицы кремния, которые, в отличие от объемного кремния, имеют ярко выраженные флуоресцентные свойства. Они удовлетворяют современным экологическим стандартам, совместимы с доминирующей в микроэлектронике кремниевой технологией и обладают хорошей биосовместимостью.

На практике синтез наночастиц кремния оказался сложной технологической задачей. Несмотря на то, что для её решения было испробовано много различных технологических методов, на данный момент заметные успехи получены всего для двух: метода нетермальной плазмы [2, 3] и метода высокотемпературного разложения [4, 5]. Частицы, синтезированные с применением этих методов, покрывают наиболее перспективный диапазон размеров (2 — 10 нм) и имеют сравнительно высокий квантовый выход фотолюминесценции (30 — 60%). При других подходах либо не удастся провести синтез частиц в этом диапазоне размеров, либо частицы имеют низкий квантовый выход фотолюминесценции. Причины этих трудностей понятны не до конца, поэтому технология во многом развивается методом проб и ошибок. Известны некоторые факторы, препятствующие контролируемому синтезу наночастиц кремния. Во-первых, это окисление в атмосфере с образованием  $\text{SiO}_2$  — аморфных рыхлых частиц. Эта проблема решается пассивированием оборванных связей на поверхности. Однако даже у частиц с пассивированной поверхностью или полученных в атмосфере, не содержащей кислорода, интенсивная фотолюминесценция нередко отсутствует. Эксперимент [3] показал, что на эффектив-

ность фотолюминесценции значительно влияет структура частиц: квантовый выход у кристаллических частиц составляет 60%, тогда как у аморфных - 2% или меньше. Синтез нанокристаллов был подтвержден рентгеноструктурным анализом и спектрами комбинационного рассеяния. Однако, и тот, и другой метод дали лишь усредненную по ансамблю частиц картину. Информацию о точной атомной структуре наночастиц при таких экспериментальных исследованиях получить не удастся, поэтому точная причина резкого снижения квантового выхода фотолюминесценции остается неясной. Даже в хорошо изученных частицах CdSe, где снижение квантового выхода связывают с возникновением зарядовых ловушек, обусловленных определенными структурными мотивами на их поверхности, конкретное строение ловушек до настоящего времени остаётся неизвестным.

В настоящей работе структура нанокластеров и ее связь с ключевыми свойствами частиц изучаются теоретически, с помощью расчетов из первых принципов. Отправной точкой является поиск оптимальной структуры маленьких наночастиц (нанокластеров), не использующий априорных предположений и опирающийся только на квантово-механические законы межатомного взаимодействия. Обладая сведениями об оптимальной структуре кластера, можно с помощью теории функционала плотности вычислить его энергию, спектр атомных колебаний, электронные и магнитные свойства. Эта информация позволяет рассчитать и термодинамические свойства ансамбля кластеров, изучить стабильность ансамбля и построить фазовую диаграмму состояний наносистемы. Такие расчеты дают возможность изучить свойства самых маленьких частиц диаметром около 1 нм, которые пока очень трудно исследовать экспериментально. Вместе с тем углубленный анализ результатов первопринципных расчетов, выполненных для больших групп кластеров, дает возможность понять и многие закономерности изменения свойств наночастиц диаметром 2-10 нм, широко используемых в различных приложениях. В диссертационной работе эти возможности первопринципного и теоретического изучения развиваются применительно к наноматериалам систем Si-H, Si-O и Cd-Se, вызывающих большой интерес у физиков и технологов. Хотя основное внимание уделяется конкретным особенностям того или иного наноматериала, в ходе исследования вырисовываются и некоторые общие черты поведения искусственных нанообъектов, связанные с ролью оптимизации структуры, стабильностью, влиянием поверхности.

Целью диссертационной работы является изучение структуры, фононных, термодинамических, электронных и спиновых свойств наночастиц на основе кремния. Ставится цель провести исследование ловушек заряда на

примере наночастиц CdSe, так как по этим частицам имеется самая обширная экспериментальная информация.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Рассчитать оптимальную структуру кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  и  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$  в широкой области размеров и составов.
2. Вычислить фононные спектры кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$
3. Построить фазовую P-T диаграмму наносистемы Si-H и определить условия перехода кластеров в кристаллическое состояние.
4. Изучить влияние пассивации водородом на электронные свойства кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ .
5. Исследовать спиновую структуру кластеров  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$ , имеющих избыток атомов кислорода.
6. Определить атомное строение ловушек заряда в кластерах  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$  и выявить квантовые механизмы, обуславливающие локализацию электронных состояний в этих кластерах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Рассчитана оптимальная структура кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с  $n \leq 21$ ,  $2m \leq 30$ . Показано, что при увеличении содержания водорода в кластерах сменяют друг друга три типа структуры: аморфные кластеры с оборванными электронными связями, аморфные кластеры без оборванных связей, кристаллические кластеры.
2. Найдено, что кластер  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  имеет кристаллическую структуру, если атомов водорода достаточно для пассивации всех оборванных связей на поверхности нанокристалла. При меньшей пассивации кластер перестраивается, чтобы попарно соединить оборванные электронные связи в дополнительные связи Si-Si, что ведет к переходу в аморфное состояние.
3. Построена фазовая P-T диаграмма кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . Найденные границы кристаллизации и ухода водорода с поверхности кластеров разумно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.
4. Изучено влияние пассивации водородом на электронную структуру кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . С ростом пассивации увеличивается ширина щели НОМО-LUMO, из области щели исчезают локализованные электронные состояния.

5. Исследованы спиновые свойства радикалов на поверхности кластеров  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  ( $5 \leq n \leq 10; m \geq 1$ ). Все кластеры  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  являются магнитными, спиновые моменты расположены на кислородных радикалах, преобладающим является антиферромагнитное упорядочение спиновых моментов.
6. Вычисление электронной локализации в кластерах  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$  с  $1 \leq n, m \leq 15$  показало тесную связь между стабильностью кластеров и наличием в них ловушек заряда. Среди всех кластеров, имевших глобально оптимизированную структуру, сильная локализация электронных состояний была обнаружена только в 5 % кластеров.
7. Выполнена классификация ловушек в кластерах  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$ . Обнаружены три типа ловушек. Первый пространственно локализован на несвязывающих  $4p_z$  или  $\pi^*$  орбиталях Se. Вторым локализован на разрыхляющих  $\sigma^*$ -орбиталях Se. Третий связан с локализацией заряда на  $5p$ -орбитали атома Cd, находящегося в полости диаметром 7,5 Å. Объяснены квантовые механизмы, обуславливающие локализацию электронных состояний.

#### Научная новизна и практическая значимость

1. Впервые проведен расчет глобально оптимизированной структуры больших массивов кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с  $n \leq 21, 2m \leq 30$  и кластеров  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$  с  $1 \leq n, m \leq 15$
2. Построена фазовая  $P$ - $T$  диаграмма кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . На фазовой диаграмме найдены границы областей, соответствующих кристаллическим и аморфным кластерам.
3. Исследована спиновая поляризация в кластерах  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$ .
4. Проведен поиск и анализ зарядовых ловушек в кластерах CdSe. Найденные ловушки по своему атомному строению принадлежат к трем типам. Показано, что в зависимости от типа ловушки локализация электронных состояний осуществляется одним из трех квантовых механизмов захвата.

#### Достоверность результатов и выводов.

В данной работе использовались современные методы глобальной оптимизации структуры (USPEX) с расчетом поверхности энергии в конфигурационном пространстве с помощью теории функционала плотности. Данный метод проведения расчетов хорошо зарекомендовал себя в физике высоких давлений и материаловедении. Правильность расчетов кластеров, выполненных в диссертационной работе, подтверждается хорошим согласием с имеющимися экспериментальными данными. Однако, число таких данных очень

ограниченно. Поэтому дополнительным критерием достоверности является внутренняя согласованность результатов и их подтверждение в отдельных вычислениях, выполненных с повышенной точностью.

#### Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. 59 научная конференция МФТИ, 21–26 ноября 2016
2. Ginzburg Centennial Conference on Physics, (May 29 - June 3, 2017, invited talk)
3. MISM, M.V. Lomonosov Moscow State University, (July 1-5, 2017, invited talk).
4. 60 научная конференции МФТИ, (20–25 ноября 2017, устный доклад).
5. XVII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», (6 июня 2019 года, устный доклад).
6. «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (17 – 19 июня, устный доклад).

#### Личный вклад.

Результаты, представленные в диссертации получены соискателем лично, либо в соавторстве при непосредственном участии.

#### Публикации.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 работах, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus/WoS, а также 6 — в тезисах докладов. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения. Полный объем диссертации составляет 80 страниц текста с 30 рисунками. Список литературы содержит 74 наименования.

## Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, формулируются её цели и задачи, обсуждается практическая значимость исследования.

В первой главе дается обзор современного состояния экспериментальных исследований, направленных на изучение структуры наночастиц. Отмечается, что детальная информация о структуре наночастиц необходима

для понимания и прогноза их свойств. Однако, в отличие от объемных кристаллов, экспериментальные исследования дают пока мало информации по этому вопросу. Основная трудность состоит в том, что свойства отдельной наночастицы трудно измерить. Известно, что структура наночастиц во многих случаях сильно отличается от структуры соответствующих кристаллов и чувствительна к деталям синтеза, а также к пассивации поверхности частиц лигандами. Измерения, выполненные для массива (ансамбля) наночастиц, оказываются не очень информативными из-за существенного разброса частиц в массиве по размеру, форме, составу и т.д. В диссертации кратко рассмотрено применение методов рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света, ИК Фурье-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса для изучения строения наночастиц. Обсуждаются сильные и слабые стороны каждого из методов, полученные с их помощью результаты. В частности, согласно работе [6], наночастицы Si-H среднего и крупного размера являются структурно неоднородными: они имеют аморфную оболочку и кристаллическую сердцевину. Несмотря на значимость таких результатов, проблема экспериментального определения структуры нанобъектов остается ещё очень острой и далекой от своего решения. Важная информация по этой проблеме может быть получена с помощью расчетов из первых принципов, обсуждаемых в следующей главе.

Во второй главе диссертации дан обзор теоретических исследований структуры наночастиц и нанокластеров (маленьких наночастиц, содержащих всего несколько десятков атомов). Отмечается, что для получения надежных результатов исследование должно опираться на первопринципные расчеты энергии конкурирующих атомных конфигураций и включать глобальную оптимизацию структуры, т.е. поиск расположения атомов, отвечающего минимуму полной энергии системы. Такие расчеты очень трудоемки. Их ключевым моментом является правильный выбор метода для поиска глобального минимума энергии. В этой связи в диссертации рассмотрены наиболее популярные эвристические алгоритмы, используемые для этой цели: имитации отжига, basin-hopping, птичьей стаи, эволюционного поиска (код USPEX [7]) и его недавняя модификация USPEX-varcomp [8]. На примере этих методов обсуждены основные идеи и трудности поиска оптимальной структуры. Среди них: релаксация структуры к локальному минимуму энергии; наличие высоких барьеров, разделяющих зоны притяжения отдельных локальных минимумов; поиск с помощью группы пробных структур, обменивающихся между собой информацией; использование принципов эволюционного отбора; выявление близких структур; использование стохастических операторов для поддержания необходимого разнообразия среди структур-кандидатов. Наиболее

подробно описаны поиск с помощью эволюционного алгоритма (код USPEX) и особенности использования его недавней модификации USPEX-varcomp, в десятки раз ускоряющей нахождения оптимальной структуры в группе кластеров, имеющих близкий состав. Метод USPEX-varcomp был использован в большинстве расчетов, вошедших в диссертацию. Благодаря его высокой эффективности, удалось рассчитать оптимальную структуру в нескольких сотнях кластеров и найти закономерности изменения свойств в наносистемах Si-H и Cd-Se.

В третьей главе диссертации описаны исследования структуры и термодинамических свойств кластеров кремний-водород, выполненные автором диссертации [9]. Исследования сосредоточены на двух основных вопросах: (1) как возрастающая пассивация водородом влияет на структуру и свойства кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  и (2) каковы условия перехода кластеров из аморфного состояния в кристаллическое.

В разделе 3.1 описаны методы расчетов кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  в широком диапазоне составов  $n \leq 21$ ,  $2m \leq 30$ , использовавшиеся в диссертационной работе: применение расчетов с полуэмпирическими потенциалами на начальном этапе поиска структуры; двухстадийный поиск структур с помощью двух разных методов первопринципных расчетов (коды VASP и Gaussian): функционалы, использовавшиеся для описания обменно-корреляционных эффектов; вычисление колебательных спектров кластеров.

Разделе 3.2 посвящен анализу структуры кластеров. Из рисунка 1 видно, что структуры кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  с увеличением содержания водорода проходят три последовательных стадии: (i) аморфные кластеры с оборванными связями, существующие в области низкой пассивации от  $2m = 0$  до  $2m = 2m_{\text{DB}} = 12$ , (ii) аморфные кластеры без оборванных связей при  $2(m_{\text{DB}} + 1) \leq 2m \leq 22$ , и (iii) кристаллические кластеры при  $2m \geq 2m_{\text{cryst}} = 24$ . Каждая из этих стадий (типов кластеров) имеет свои отличительные черты.

Аморфные кластеры  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  первого типа обладают низкой пассивацией, что стимулирует сильную реконструкцию их атомного строения. Эти кластеры содержат значительное количество атомов как с уменьшенным числом ближайших соседей (трех-координированный кремний 3c-Si), так и с увеличенным их числом (5c- и 6c-Si). При переходе от  $m = 0$  до  $m = m_{\text{DB}}$  количество дефектов 3c-, 5c- и 6c-Si постепенно уменьшается с 12 до 2, и становится равным нулю в аморфных кластерах второго типа и кристаллических кластерах, имеющих только четырех-координированные атомы кремния (4c-Si).

Несмотря на отсутствие 3c-, 5c- и 6c-Si дефектов, кластеры второго типа все еще остаются аморфными. Их аморфность видна, в частности, по

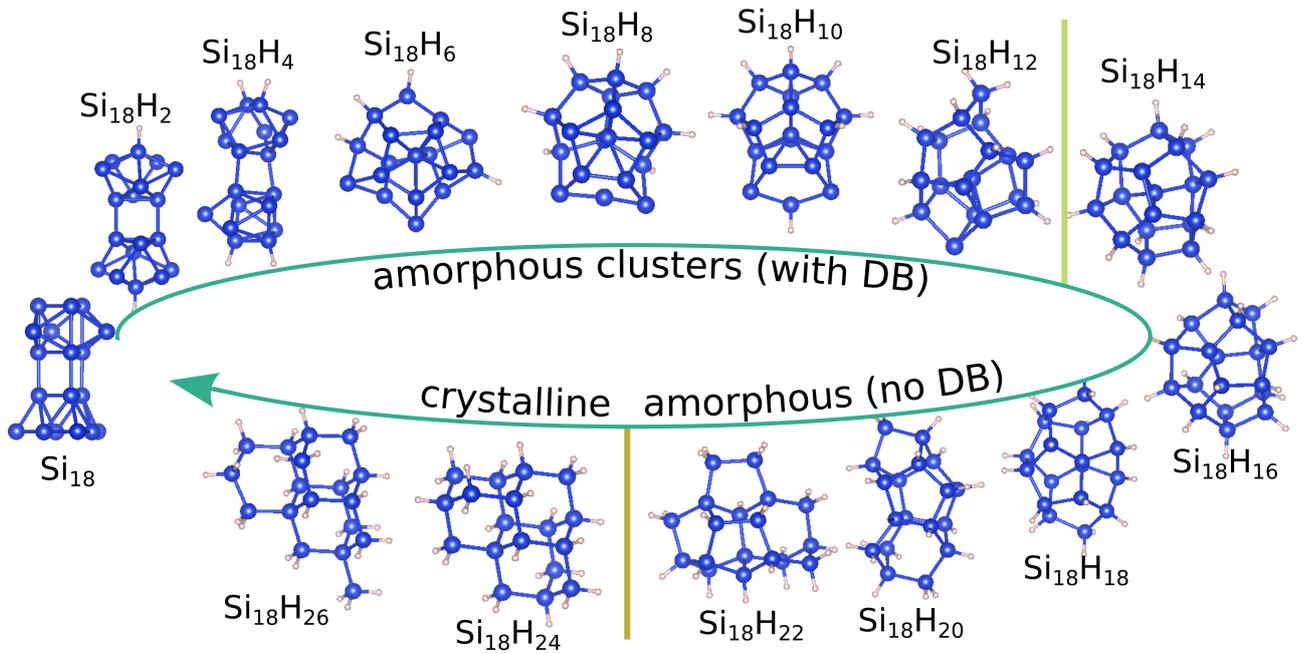


Рис. 1: Структуры кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ .

наличию в структуре пятичленных колец Si, несовместимых с кристаллическим строением. Добавление водорода от  $2m \geq 2(m_{\text{DB}} + 1)$  до  $2m \leq 2m_{\text{cryst}} - 1$  уменьшает количество таких колец, в то время как число шестичленных колец увеличивается. Процесс аморфизации контролируется, в основном, энергетикой оборванных связей. При удалении с поверхности кластера двух атомов водорода на их месте образуются две оборванные связи. Их образование, как правило, проявляется в появлении двух трех-координированных атомов кремния. Энергия оборванных связей высока, поэтому оптимальная структура кластера стремится сократить их число до допустимого минимума, образуя из двух оборванных связей одну новую Si-Si связь. Это достигается за счет соответствующего смещения атомов кремния, понижающего симметрию кластера и делающего его более аморфным. Такой процесс «самозалечивания» имеет предел, определяемый максимально допустимой деформацией кластера. Если уменьшение числа атомов превышает этот предел, то часть оборванных связей остается не нейтрализованными, что сигнализирует о переходе к аморфной структуре первого типа. При высокой водородной пассивации  $2m \geq 2m_{\text{cryst}} = 24$  кластеры являются кристаллическими, то есть положения атомов совпадают с положениями атомов кристалла алмаза с точностью до  $0.05 \text{ \AA}$ . Такой кристаллический кластер можно рассматривать как кусочек, вырезанный из кристалла кремния, у которого все электронные связи, оборванные в процессе вырезания, пассивированы атомами водорода.

В большинстве случаев объектом экспериментального исследования является не одна изолированная частица, а ансамбль наночастиц. В

разделе 3.3 проводится анализ стабильности ансамбля нанокластеров по отношению к перераспределению атомов между ними. В частности, кластеры  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  устойчивы к перераспределению атомов кремния и молекул  $\text{H}_2$  при выполнении следующего условия:

$$\Delta E_{\min}(n, 2m) = \min \{ \Delta E_{\text{Si}}(n, 2m), \Delta E_{\text{H}_2}(n, 2m) \} > 0 \quad (1)$$

Здесь  $\Delta E_{\text{Si}}(n, 2m) = E(n+1, m) + E(n-1, m) - 2E(n, 2m)$  и  $\Delta E_{\text{H}_2}(n, 2m) = E(n, 2(m+1)) + E(n, 2(m-1)) - 2E(n, 2m)$  - разности энергий кластеров второго порядка. На рис. 2 показана карта величины  $\Delta E_{\min}$  в координатах  $(n, 2m)$ .

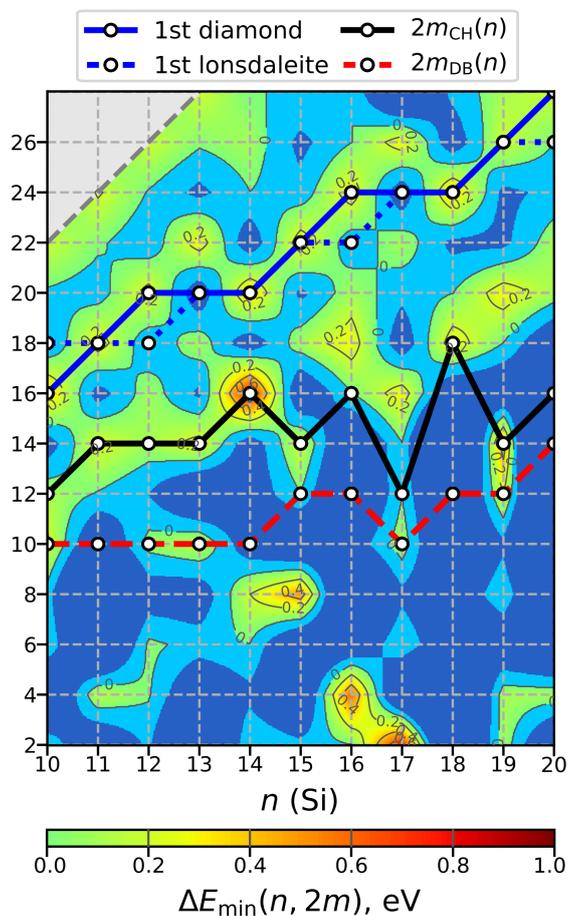


Рис. 2: Карта стабильности кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ .

Видно, что аморфные кластеры первого типа ( $m \leq m_{\text{DB}}(n)$ ) являются, в основном, нестабильными ( $\Delta E_{\min} \leq 0$ ). Аморфные кластеры второго типа ( $m_{\text{DB}}(n) < m < m_{\text{cryst}}(n)$ ) и кристаллические кластеры более устойчивы. Они имеют два хорошо различимых хребта стабильности, проходящих вдоль линии  $m = m_{\text{CH}}(n)$  (ее значение поясняется ниже) и границы кристаллизации в структуру алмаза.

Линия  $m = m_{\text{CH}}(n)$  связана с построением выпуклой огибающей для энергии реакции  $E_{\text{react}}(n, 2m)$  с заданным значением  $n$ , которая определяется как  $E_{\text{react}}(n, 2m) = E(n, 2m) - E(n, 0) - m \cdot E_{\text{H}_2}$  ( $E_{\text{H}_2}$  - энергия молекулы  $\text{H}_2$ ). В качестве примера на рисунке 3 показана энергия реакции кластера  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  и его выпуклая огибающая. В интервале  $0 < 2m < 2m_{\text{CH}}(18) = 18$  выпуклая огибающая имеет меньшую энергию, чем  $E_{\text{react}}(18, m)$ , поэтому ансамбль таких кластеров распадается на кластеры  $\text{Si}_{18}$  и  $\text{Si}_{18}\text{H}_{18}$ . Этот пример является частным случаем общего соотношения для ансамбля кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с заданным  $n$  и  $0 < m < m_{\text{CH}}(n)$ :

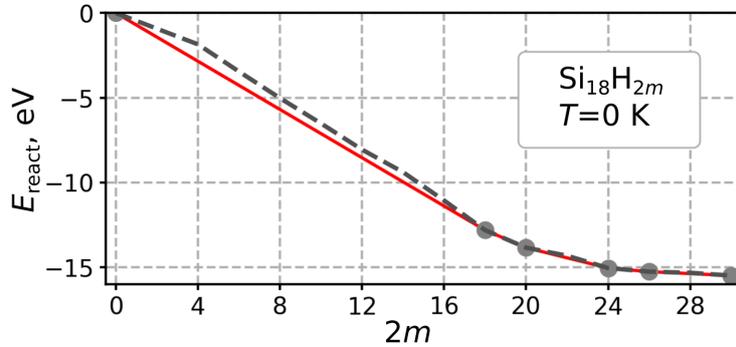
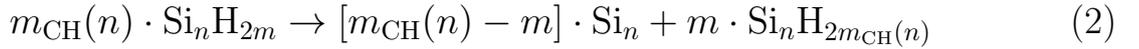


Рис. 3: Энергия реакции  $E_{\text{React}} = E(\text{Si}_n\text{H}_{2m}) - mE(\text{H}_2) - E(\text{Si}_n)$  для кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  (черная линия). Красная линия соответствует выпуклой огибающей линии энергии реакции. Кластеры, лежащие на выпуклой огибающей, являются термодинамически устойчивыми. На данном графике это  $\text{Si}_{18}$ ,  $\text{Si}_{18}\text{H}_{18}$ ,  $\text{Si}_{18}\text{H}_{20}$ ,  $\text{Si}_{18}\text{H}_{24}$ ,  $\text{Si}_{18}\text{H}_{26}$  и  $\text{Si}_{18}\text{H}_{30}$ .

Из рис. 3 видно, что нестабильность такого типа, соответствующая расслоению ансамбля на две фазы, характерна для аморфных кластеров с низкой пассивацией.

В разделе разделе 3.4 анализируются рассчитанные фононные спектры кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . Примеры фононных спектров трех кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  представлены на рис. 4. Информация о фононных спектрах нужна для вычисления вклада в свободную энергию, зависящего от температуры, и для нахождения других термодинамических свойств системы. Кроме этого, частоты колебаний атомов могут рассматриваться как характеристики устойчивости кластеров относительно смещений атомов. Из-за большой разнице в массе атомов  $M_{\text{Si}}/M_{\text{H}} \approx 28$  нижние  $3(n-2)$  фононных мод кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  обусловлены, главным образом, колебаниями атомов кремния. Средние частоты колебаний, вычисленные по этим  $3(n-2)$  модам, характеризуют жесткость кремниевого каркаса кластеров. Из рис. 4 видно, что наибольшей

жесткостью обладает кластер  $\text{Si}_{18}\text{H}_{14}$ , который находится на границе между аморфными кластерами первого и второго типов. Среди кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{14}$  этот кластер имеет максимальное число связей Si-Si ( $N_{\text{Si-Si}} = 29$ ), углы между связями, близкие к правильному тетраэдрическому углу ( $109.5^\circ$ ), и ни одной оборванной электронной связи. Такая же закономерность в изменении жесткости наблюдалась и в других рассмотренных кластерах  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ .

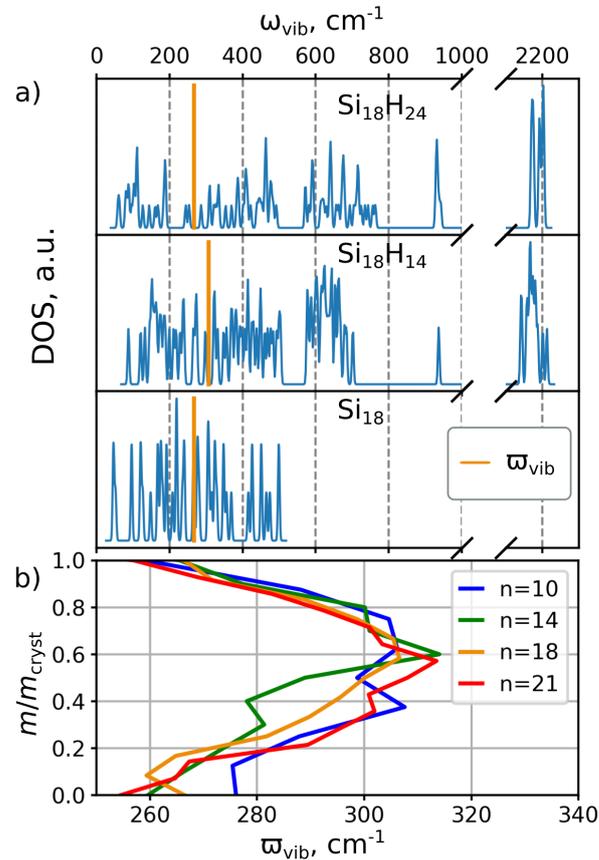


Рис. 4: Сверху показаны фоновые спектры трех кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ , соответствующие трем разным типам структуры. Снизу приведена зависимость средних частот  $\bar{\omega}_{\text{Si-Si}}$  в кластерах  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ,  $\text{Si}_{14}\text{H}_{2m}$ ,  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  и  $\text{Si}_{21}\text{H}_{2m}$  от относительной пассивации кластеров водородом  $m/m_{\text{cryst}}$ .

Фазовая диаграмма наночастиц Si-H может быть ценным источником информации для улучшения процессов технологии синтеза нанокристаллов кремния. В разделе 3.5 приводится построение и анализ фазовой  $P$ - $T$  диаграммы кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . Полученные в ходе первопринципных расчетов энергии глобально оптимизированных кластеров позволяют построить диаграмму с заданным значением  $n$  и варьируемым  $m$ . Такая диаграмма описывает фазы  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ , возникающие в ансамбле кластеров  $\text{Si}_n$ , погруженном в атмосферу молекулярного водорода с давлением  $P$  и температурой  $T$ . Фазовые границы определяются из условия равенства химических потенциалов

ансамбля кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  и газа  $\text{H}_2$  на добавление (удаление) одной молекулы водорода.

$$\mu_{\text{clust}}(n, 2m, T) = \mu_{\text{H}_2}(P_a, T) + k_B \ln \left( \frac{P}{P_a} \right) \quad (3)$$

Температурная зависимость химического потенциала кластера обусловлена вкладом тепловых колебаний атомов в свободную энергию, быстро увеличивающимся с ростом температуры:

$$F(n, 2m, T) = E(n, 2m) + T \sum_{i=1}^{N(n, 2m)} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right] \quad (4)$$

В этом уравнении  $\omega_i$  - это частота  $i$ -й моды колебаний, а  $N(n, 2m) = 3(n + 2m) - 6$  - общее количество мод колебаний в  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  кластере. Учет атомных колебаний делает химический потенциал кластера монотонно убывающей функцией от температуры. Это особенно заметно при высокой температуре. Наиболее сильное понижение наблюдается в кластерах с высокой пассивацией, близких к кристаллизации, тогда как в области низкой пассивации уменьшение  $\mu$  с температурой выражено значительно слабее

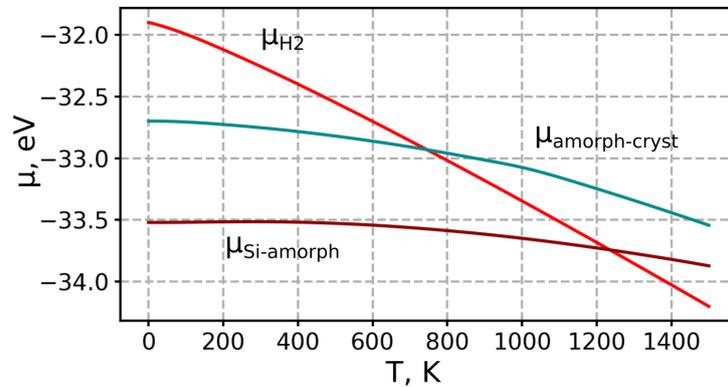


Рис. 5: Сравнение химического потенциала газа водорода (красная линия), и химических потенциалов кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$  при фазовых переходах чистый кремний - аморфная структура (зеленая линия) и аморфная - кристаллическая структура (коричневая линия). Учен вклад колебаний решетки в химический потенциал кластеров.

Чтобы выявить наиболее общие черты фазовой диаграммы наносистемы Si-H, были рассмотрены три основные фазы: кластеры кремния  $\text{Si}_n$  (единственная устойчивая составляющая аморфных кластеров I типа); аморфные кластеры II типа, имеющие пассивацию в области  $m_{\text{CH}}(n) \leq m < m_{\text{cryst}}(n)$ ; и кристаллические кластеры. Границы между фазами задаются наклонами

выпуклой огибающей свободной энергии  $F(n, 2m, T)$ . На границе, разделяющей первую и вторую фазы, содержание водорода в кластерах увеличивается скачком от  $m = 0$  до  $m = m_{\text{CH}}(n)$  ( $\mu_{\text{CH}}(n, T)$ ). Положение этой границы определяется наклоном огибающей  $F(n, 2m, T)$  между  $m = 0$  и  $m = m_{\text{CH}}(n)$  ( $\mu_{\text{CH}}(n, T)$ ). Граница между аморфной и кристаллической фазами определяется, соответственно, наклонами при  $m \approx m_{\text{cryst}}(n)$  ( $\mu_{\text{cryst}}(n, T)$ ). На рис. 6 в качестве примеров показаны наклоны  $\mu_{\text{CH}}(n, T)$  и  $\mu_{\text{cryst}}(n, T)$  как функции от  $n$  при  $T = 0$  К. и 1000 К.

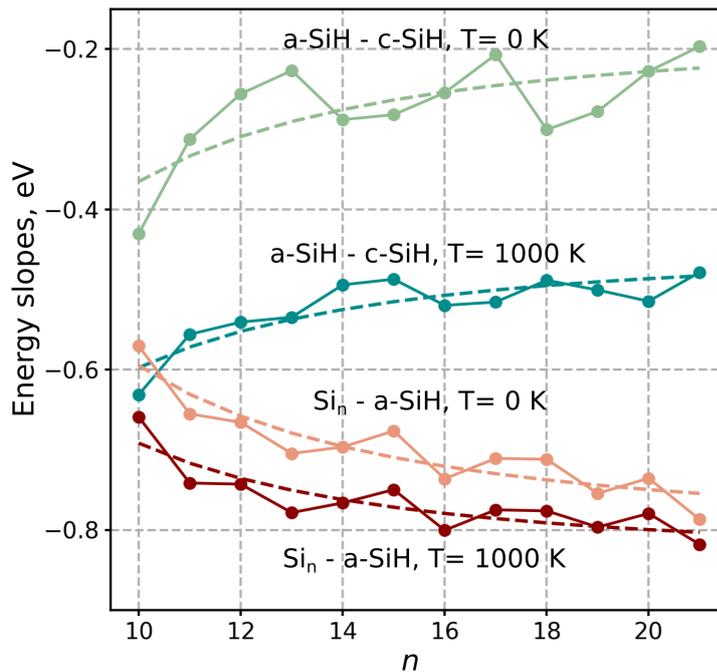


Рис. 6: Значения химического потенциала в кластерах  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  при температурах  $T=0$  К и  $T=1000$  К, соответствующие границе "кластеры  $\text{Si}_n$  - аморфные кластеры Si-H" и границе кристаллизации.

Зависимости наклонов от  $n$  имеют нерегулярный характер, что отражает изменения структуры кластеров с размером. Чтобы выявить основные закономерности в изменении термодинамических величин, была выполнена гладкая интерполяция  $\mu_{\text{CH}}(n, T)$  и  $\mu_{\text{cryst}}(n, T)$  с помощью функций типа  $\bar{\mu}(n, T) = \mu_0(T) + \mu_2(T)/n^2$ . Параметры  $\mu_0(T)$  и  $\mu_2(T)$  подгонялись к исходным зависимостям при каждой температуре. Эти сглаженные значения химического потенциала были использованы при построении общей фазовой P-T диаграммы наносистемы Si-H (рис. 7).

Наше внимание привлекли две особенности фазовой диаграммы: (i) аморфная фаза увеличивает свою P-T площадь с увеличением размера кластера и (ii) интервал давлений, в котором существует аморфная фаза, значительно сужается с ростом  $T$ . Первая особенность коррелирует с долей

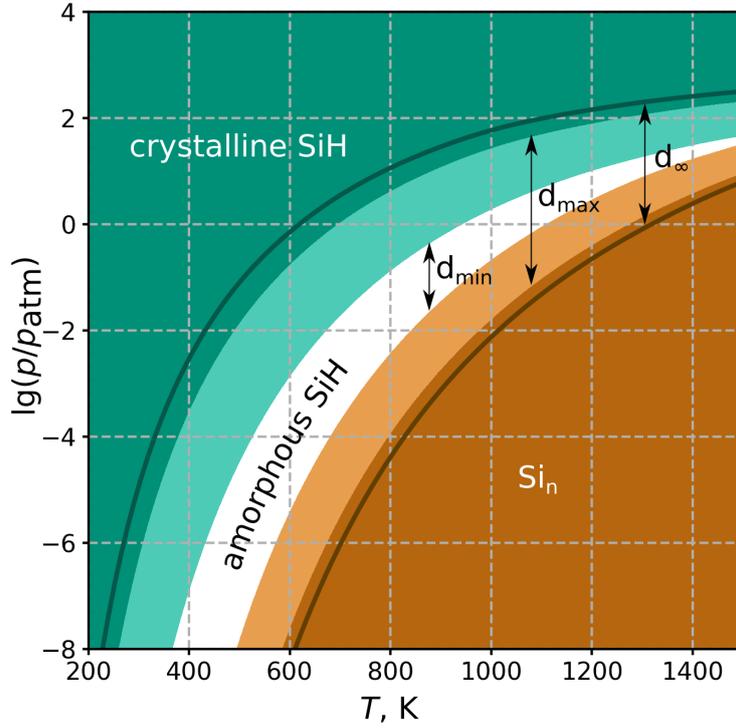


Рис. 7: Фазовая P-T диаграмма наносистемы Si-H.

стабильных аморфных кластеров, которая быстро увеличивается с ростом  $n$  (рис. 2). Вторая особенность обусловлена вкладом атомных колебаний в  $F(n, 2m, T)$ , который быстро увеличивается с ростом  $T$ . Поскольку частоты колебаний Si-Si увеличиваются с увеличением  $m$  в области  $0 \leq m < m_{\text{CH}}(n)$  и уменьшаются при  $m \approx m_{\text{cryst}}(n)$ , они дают, соответственно, положительный и отрицательный вклады в  $\mu_{\text{CH}}(n, T)$  и  $\mu_{\text{cryst}}(n, T)$ . Эти вклады сдвигают границы аморфной фазы ближе друг к другу, особенно при повышенных температурах, как это видно из рис. 6.

Важным практическим вопросом является температура границ при давлении  $P \approx 1 \cdot 10^{-4}$  атм, что примерно соответствует парциальным давлениям  $\text{SiH}_4$  и  $\text{H}_2$ , обычно используемым в нетермическом плазменном синтезе. Согласно рис. 7, в кластерах  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  переход из аморфной фазы в кристаллическую происходит при  $T_{\text{cryst}} = 370$  К ( $n = 21$ ), в то время как переход от аморфных кластеров к кластерам  $\text{Si}_n$  происходит при гораздо более высоких  $T_{\text{Si}} = 800$  К ( $n = 21$ ). Эти температуры коррелируют с экспериментальными температурами кристаллизации и спекания Si-НК, найденными, соответственно, в работах [10] и [11]. В нетермическом плазменном реакторе температура наночастиц Si составляет около 500 К [12], а в зоне послесвечения, куда вводится дополнительный молекулярный водород, она несколько ниже. Поскольку обработка наночастиц кремния в зоне послесвечения увеличивает PLQY до 52% [10], условия формирования кристаллических наночастиц Si

должны быть близки к условиям в зоне послесвечения. В свете этих фактов наше вычисленное значение  $T_{\text{cryst}} = 370$  К представляется вполне разумным. Высокотемпературный отжиг [11] показал, что концентрация водорода на поверхности наночастиц SiH значительно снижается при  $T \approx 750$  К и становится практически нулевой при 950 К. Калориметрические измерения обнаружили широкий экзотермический переход, который начинается при 900 К и имеет центр вблизи 1000 К, отвечающий процессу спекания наночастиц. Поскольку для активного спекания требуются частицы, не имеющие водорода на поверхности, температура  $T \approx 950 - 1000$  К может быть отождествлена с переходом от аморфного SiH к чистому составу Si на поверхности наночастиц. Эта температура удовлетворительно согласуется с найденным в наших расчетах значением  $T_{\text{Si}} = 800$  К.

В четвертой главе рассмотрены электронные свойства кластеров кремния. Раздел 4.1 посвящен изменениям в электронной структуре кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ , вызванным увеличением водородной пассивации. Эти изменения имеют два механизма: непосредственный вклад в электронную плотность состояний от атомов водорода, линейно усиливающийся с ростом пассивации, и изменения электронной структуры из-за перестройки атомной структуры кластеров при более полной пассивации поверхности кластера. Особое внимание уделяется появлению электронных состояний оборванных связей в энергетической области щели НОМО-LUMO. Такие состояния, скорее всего, являются ловушками заряда и должны отрицательно влиять на оптические и фотолюминесцентные свойства наноразмерного кремния.

На рис. 8 показана плотность электронных состояний (DOS) всех кластеров  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ . Оранжевым цветом отмечен вклад атомов водорода. Из рисунка видно, что при низкой пассивации  $2m \leq 12$  щель НОМО-LUMO ( $E_g$ ) узкая и вся заполнена большим числом внутрищелевых состояний, обусловленных оборванными электронными связями. Переход к аморфным кластерам 2-ого типа ( $14 \leq 2m \leq 22$ ) полностью изменяет характер DOS. Щель НОМО-LUMO становится шире, причем с увеличением пассивации величина  $E_g$  растет почти линейно. Внутрищелевые состояния остаются в небольшом количестве только у краев щели, а затем и совсем исчезают, начиная с  $2m = 18$ . В кристаллических кластерах ( $2m = 24$  и  $26$ ) ширина щели близка к 4 эВ и свободна от внутрищелевых состояний. Этот факт хорошо согласуется с резким увеличением квантового выхода фотолюминесценции, наблюдаемым при переходе наночастиц кремния из аморфного в кристаллическое состояние [3]. Отметим, что вклад атомов водорода в DOS приходится, в основном, на область энергий вблизи -3 эВ.

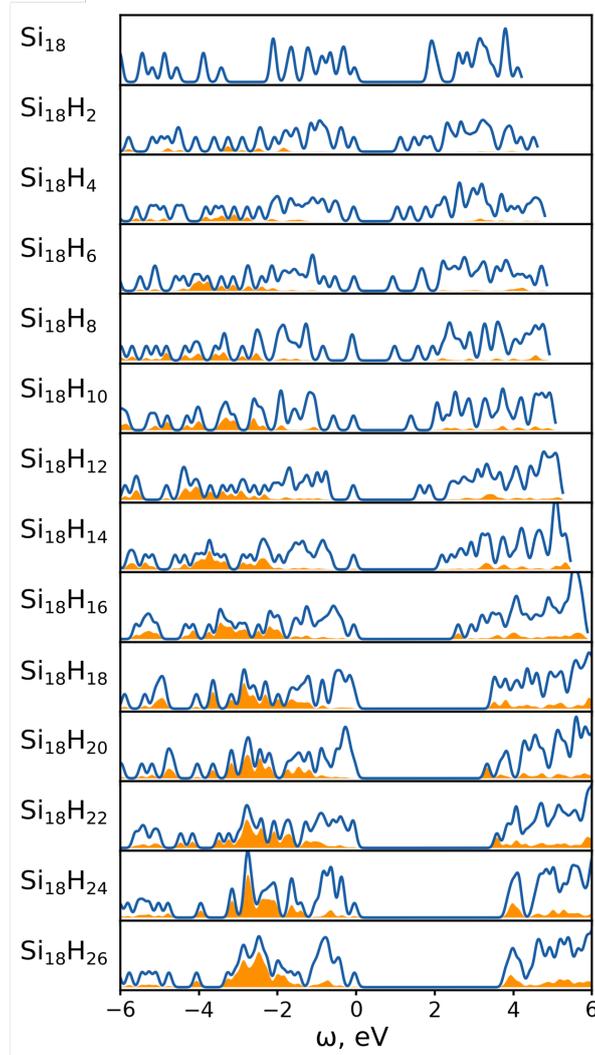


Рис. 8: Плотность состояний в кластерах  $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ . Вклад атомов водорода выделен оранжевым цветом.

Чтобы получить более полное представление о характере изменения электронной структуры в кластерах  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ , была построена карта ширины щели НОМО-LUMO ( $E_g$ ) в координатах  $(n, 2m)$  (рис. 9). Этот рисунок показывает, что описанные выше характеристики электронной структуры верны для всех  $n$ . Минимальная ширина щели всегда приходится на область составов, где нанокластеры нестабильны к перераспределению атомов водорода между кластерами ансамбля и имеют на поверхности некоторое число атомов  $3s\text{-Si}$  с оборванными электронными связями. Для стабильных аморфных и кристаллических кластеров ширина щели почти вдвое больше  $E_g \approx 4$  эВ.

Картина электронной структуры, полученная в наших расчетах, хорошо согласуется с измерениями локальных электронных спектров на поверхности наночастиц  $\text{SiH}$ , выполненными методом сканирующей туннельной микроскопии / спектроскопии [13]. В измерениях, выполненных на поверхности одной и той же наночастицы  $\text{Si-H}$ , наблюдались как спектры с узкой щелью

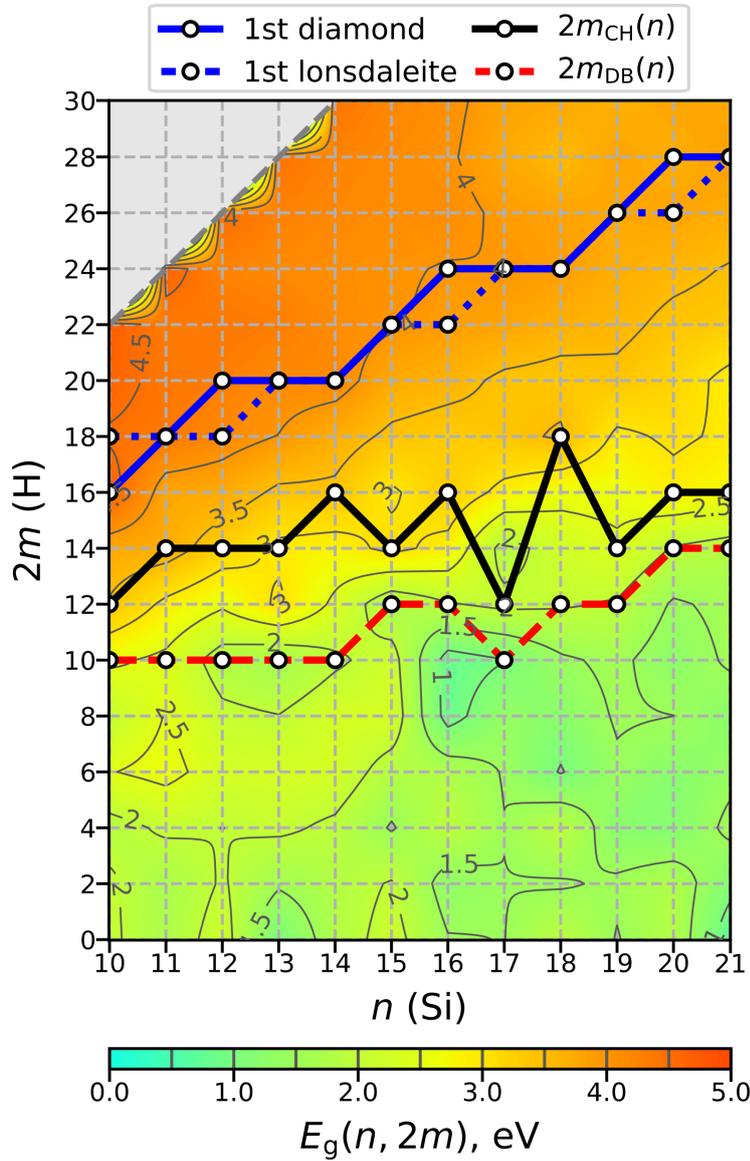


Рис. 9: Карта ширины щели НОМО-LUMO в наноклстерах  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . Значения для нецелых чисел  $n$  и  $m$  получены интерполяцией.

и большим числом внутрищелевых состояний, так спектры с широкой щелью свободной от таких состояний. Эти экспериментальные результаты можно интерпретировать как следствие перераспределения водорода на поверхности частиц, в результате которого образуются либо, как хорошо пассивированные, так и непассивированные участки поверхности.

В разделе 4.2 представлены результаты вычислений спиновых свойств двадцати нанокластеров  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  с  $10 \geq n \geq 5$  и  $m \geq 1$ . Эти кластеры были выбраны как модельные объекты для изучения магнитных наноксидов кремния. Атомные структуры 12 типичных кластеров  $\text{Si}_n\text{O}_m$  показаны на рис. 10. На этом же рисунке схематично изображены спиновые конфигурации, отвечающие наименьшей энергии. Видно, что спиновые моменты располагаются

только на атомах кислорода, входящих в состав радикальных групп. Также заметны существенные изменения в числе спин-поляризованных атомов и конфигурации спинов при переходе от одного кластера к другому. Смена взаимной ориентации спинов указывает на острую энергетическую конкуренцию между различными спиновыми конфигурациями в кластерах, которая более подробно обсуждается ниже.

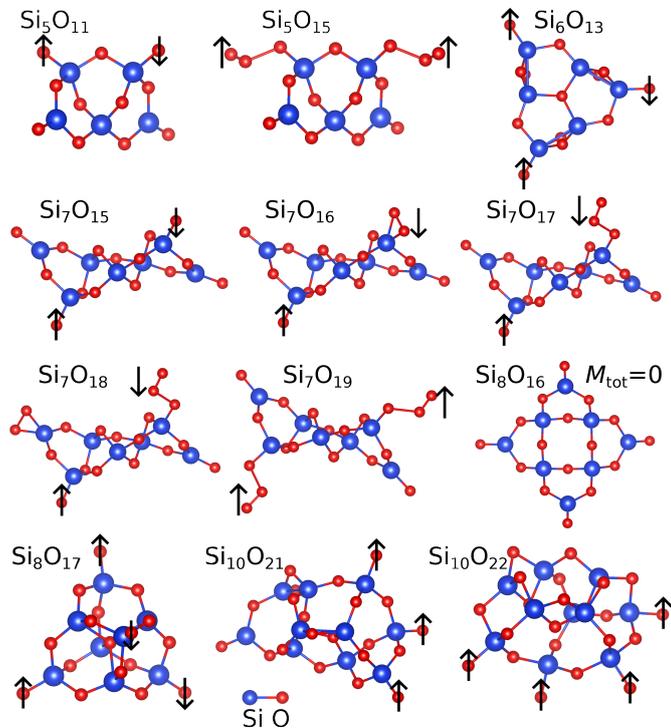


Рис. 10: Атомные структуры нанокластеров  $\text{Si}_n\text{O}_m$  ( $m \geq 2n$ ) и схематическое изображение спиновых конфигураций, отвечающих минимуму энергии. Расположение и ориентация спинов на атомах кислорода показаны стрелками.

Кластер	$\text{Si}_5\text{O}_{11}$	$\text{Si}_6\text{O}_{13}$	$\text{Si}_7\text{O}_{15}$	$\text{Si}_8\text{O}_{17}$	$\text{Si}_7\text{O}_{19}$
Спиновая конфигурация основного состояния	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
$M_{\text{юб}}, \mu_B$	0	0	0	0	2
Спиновая конфигурация возбужденного состояния	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
$M_{\text{юб}}, \mu_B$	2	2	2	2	0
$\Delta E$ , мэВ	2	46	0.1	1	0.02

Рис. 11: Спиновые свойства кластеров  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  при  $T = 0$  К.

При рассмотрении энергетической конкуренции между различными конфигурациями спинов, основное внимание было уделено обменному взаимодействию между локализованными спинами. Это взаимодействие зави-

сит от расстояния между радикалами. Поскольку геометрия кластеров весьма разнообразна, обменное взаимодействие между спинами варьируется от кластера к кластеру в широких пределах. Таким образом, как спиновые моменты радикалов, так и их обменные взаимодействия, которые определяют энергии конкурирующих спиновых конфигураций, контролируются атомной структурой кластера. Сочетание этих факторов создает сложную картину спиновых явлений в кластерах  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  (рис. 11). В диссертации показано, что спиновая поляризация кислородных радикалов обусловлена, в основном, узкой щелью HOMO-LUMO у соответствующих атомных групп. Хотя спиновые свойства того или иного радикала в значительной степени определяются строением его атомной группы (например, типа силанон или супероксид), взаимное расположение радикалов также оказывает существенное влияние на величину спинового момента. Первопринципные расчеты показали, что в кластерах  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  доминирующую роль играют антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения спинов. Об устойчивости той или иной спиновой конфигурации можно судить по разности энергий между первым возбужденным спиновым состоянием и основным состоянием системы  $\Delta E_s$ . Среди рассмотренных кластеров наиболее устойчивое спиновое упорядочение имеет кластер  $\text{Si}_6\text{O}_{13}$  ( $\Delta E_s = 45$  мэВ). Можно ожидать, что его спиновая конфигурация изменится слабо при повышении температуры от нуля до 300 К. Другие кластеры имеют  $\Delta E_s < 10$  мэВ, поэтому при  $T = 300$  К они, скорее всего, перейдут в парамагнитное состояние. В целом, можно констатировать обнаруженную в диссертации высокую чувствительность спиновых свойств наноксидов кремния к ряду факторов (степень окисления, атомная структура, температура и т.д.), поэтому перспективы их использования в качестве наноманитов представляются пока недостаточно ясными.

Пятая глава посвящена изучению атомного строения ловушек заряда, оказывающих сильное негативное влияние на оптические и транспортные свойства полупроводниковых наночастиц. В качестве конкретного объекта исследования выбраны наночастицы CdSe, так как по этим частицам имеется обширная экспериментальная информация. В экспериментальных работах, опубликованных по этой теме, было изучено воздействие на ловушки различных факторов: отклонений от стехиометрического состава частиц, наличия эффективной стехиометрии, пассивации поверхности, замены одних лигандов на другие, электрохимического сдвига уровня Ферми и т.д. Исследовались также фотопоглощение, временная зависимость люминесцентного излучения частицы, возбужденной световым импульсом, спектральное распределение ловушек заряда. Несмотря на большое число работ по этим вопросам, информация об атомном устройстве ловушек заряда и о квантовых

механизмах, обуславливающих пространственную локализацию электронных состояний, до сих пор очень ограничена. Из-за сложности наносистем, содержащих ловушки заряда, - частиц диаметром 2-7 нм, имеющих на поверхности дефекты неясной природы, - первопринципные исследования пока дали очень немного результатов, согласующихся с экспериментом. Как правило, авторы из интуитивных соображений предполагают, что причиной возникновения ловушек является тот или иной дефект, расположенный на поверхности наночастицы. Моделирование самого дефекта выполняется «вручную», без учета возможной перестройки атомной структуры в его окрестности. При таком моделировании энергия локализованных электронных состояний обычно попадает в середину полупроводниковой щели, тогда как в эксперименте она близка к краям щели и отстоит от них всего на 0,2-0,5 эВ.

В диссертации для первопринципного изучения ловушек заряда был развит другой подход, не опирающийся на физическую интуицию автора. Для моделирования широкого многообразия условий на поверхности наночастиц CdSe были выполнены вычисления оптимальной структуры 225 кластеров  $Cd_nSe_m$  с  $n, m \leq 15$  (их структура кратко обсуждается в [разделе 5.1](#)). Поскольку формирование ловушек должно происходить на участках поверхности, где пассивация нарушена или отсутствует, рассчитываемые кластеры не были покрыты молекулами лигандов. Чтобы обнаружить группы атомов, образующие ловушки заряда, во всех 225 кластерах была рассчитана локализация электронных состояний ([Раздел 5.2](#)). Общее представление о распространенности явления электронной локализации в кластерах  $Cd_nSe_m$ : может быть получено из карт величины  $N/N_{loc}(i)$ , где  $N$  – общее число атомов в кластере, а  $N_{loc}(i)$  – число атомов, на которых локализуется электронное состояние  $i$ . Такие карты с координатами  $(m, n)$  были построены для четырех электронных состояний близких к области щели:  $i = \text{НОМО} - 1, \text{НОМО}, \text{LUMO}, \text{LUMO} + 1$  (рис. 12).

Наиболее важной особенностью этих карт является тот факт, что эффективные ловушки встречаются довольно редко: на четырех рассмотренных электронных уровнях сильные ( $N/N_{loc}(i) > 10$ ) и умеренные ( $5 < N/N_{loc}(i) \leq 10$ ) по захвату ловушки встречаются только в 0.5 % и 5.5 % случаев, соответственно. Этот факт противоречит популярному мнению, что все непассивированные кластеры должны иметь большое число ловушек заряда. Эти карты показывают еще несколько важных особенностей локализации в кластерах  $Cd_nSe_m$ . Во-первых, все стехиометрические кластеры, за исключением  $(CdSe)_7$ , свободны от ловушек, что будет подробно обсуждено ниже. Во-вторых, локализация наиболее выражена на уровне НОМО в кластерах с некоторым избытком селена. В этой области составов на поверхности класте-

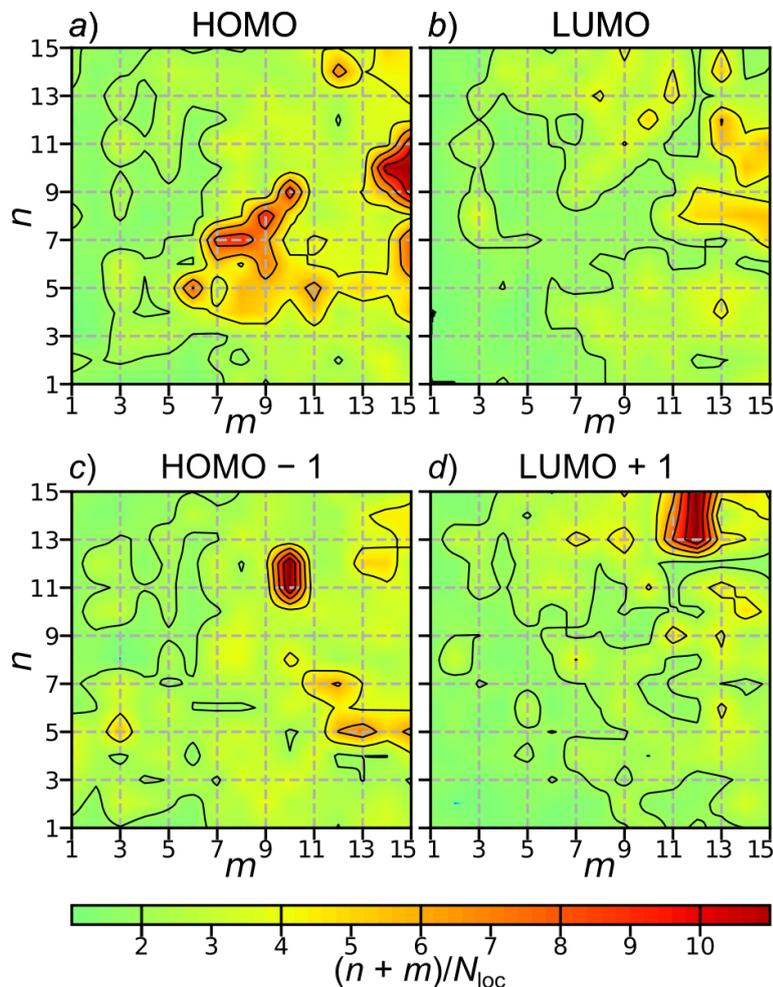


Рис. 12: Карты относительной локализации  $N/N_{\text{loc}}(i) \equiv (n+m)/N_{\text{loc}}(i)$  для четырех состояний кластеров  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$ , ближайших к щели HOMO-LUMO.

ров нередко образуются цепочки из атомов Se. В этих цепочках межатомное расстояние составляет  $2.5 \text{ \AA}$ , а угол Se-Se-Se около  $105^\circ$ , что близко к параметрам  $\text{Se}_8$ -кольца в кристаллах красного селена ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - модификации аллотропов) с углом Se-Se-Se  $105.7^\circ$ . В-третьих, сильные ловушки также наблюдаются на уровне LUMO+1 в кластерах вблизи состава  $\text{Cd}_{14}\text{Se}_{12}$  (рис. 12d). Эти богатые Cd кластеры имеют общую структурную особенность: почти изолированный атом Cd, окруженный сферической оболочкой CdSe диаметром  $7.5 \text{ \AA}$ .

Представленные в разделе 5.2 расчеты на примере стехиометрических кластеров  $\text{Cd}_7\text{Se}_7$  и  $\text{Cd}_{12}\text{Se}_{12}$  показывают тесную связь между стабильностью кластеров и наличием в них ловушек заряда. Если в качестве начального приближения просто «вырезать» эти кластеры из объёмного кристалла CdSe (такое вырезание часто используется в теоретических исследованиях), то область щели HOMO-LUMO будет заполнена большим числом локализованных состояний оборванных связей (см. рис. 13). Релаксация структуры таких «кристаллических» структур к ближайшему локальному минимуму энергии

понижает полные энергии этих кластеров, соответственно, на 4,5 эВ и 13,5 эВ. При этом число электронных уровней внутри щели существенно уменьшается. Реконструкция структуры кластеров, при которой достигается глобальный минимум полной энергии, дополнительно понижает их энергии на 3,7 эВ и 1,2 эВ, соответственно. После реконструкции структуры в щели  $\text{Cd}_7\text{Se}_7$  (у потолка ВЗ) остается только одно локализованное состояние, а в щели  $\text{Cd}_{12}\text{Se}_{12}$  - ни одного. Данный пример показывает, что для получения обоснованных выводов изучение ловушек должно происходить только на кластерах с полностью оптимизированной атомной структурой.

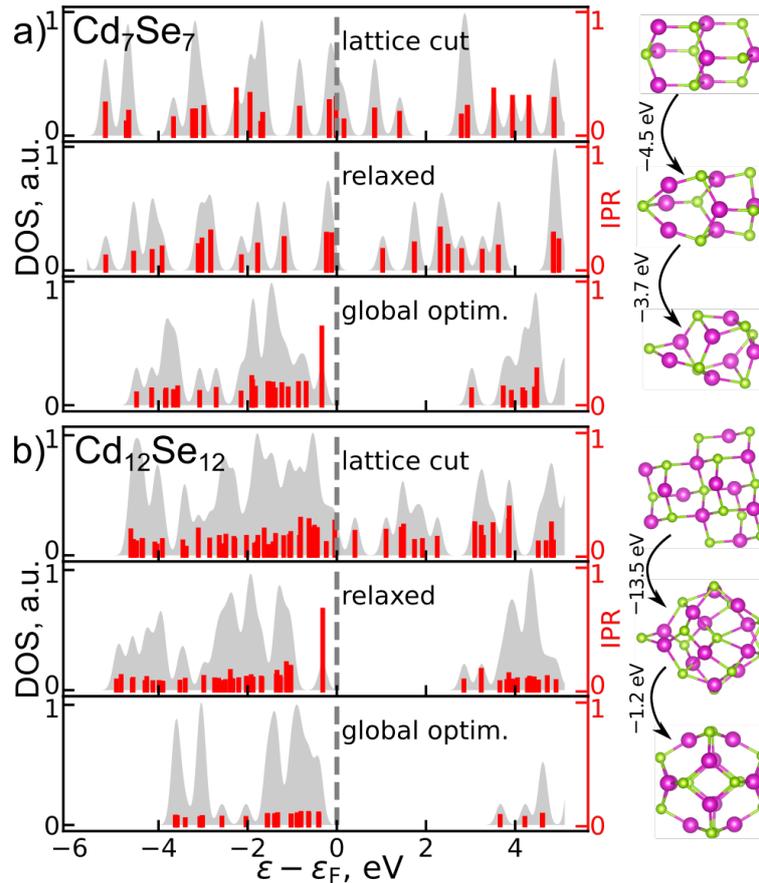


Рис. 13: Изменение DOS в стехиометрических кластерах  $(\text{CdSe})_7$  (a) и  $(\text{CdSe})_{12}$  (b) на 3 последовательных этапах оптимизации: (i) структура, вырезанная из кристалла CdSe; (ii) структура (i) после релаксации атомов к ближайшим положениям равновесия и (iii) структура, соответствующая глобальному минимуму полной энергии. График DOS показан серой линией и  $\text{IPR} = 1/N_{\text{loc}}(i)$  – красной

В разделе 5.3 проанализировано распределение ловушек по энергии. Для получения общей картины была построена суммарная плотность электронных состояний (DOS) всех 225 рассчитанных кластеров  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$ . Энергии отдельных DOS были соотнесены следующим образом: самый высокий заполненный нелокализованный уровень кластера соответствовал общему потолку ВЗ, а нижний незаполненный нелокализованный уровень – дну ЗП. Чтобы

избежать появления искусственных пиков DOS на краях щели, края зон всех кластеров были стохастически распределены по энергии с амплитудой 0.2 эВ, чтобы предотвратить образование искусственного пика плотности состояний на краю полосы.

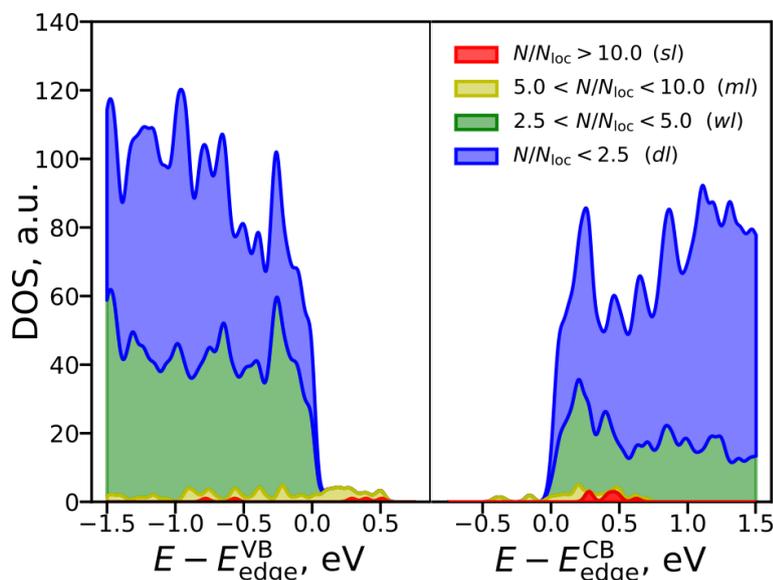


Рис. 14: Суммарная плотность состояний кластеров  $Cd_nSe_m$  и её вклады, отвечающие разным степеням локализации: синие и зеленые области показывают вклад делокализованных (dl) и слабо локализованных состояний (wl). Желтые и синие области соответствуют средней (ml) и сильной локализации (sl).

Анализ рис. 14 показал три спектральные особенности. Во-первых, делокализованные и слабо локализованные состояния доминируют в DOS, составляя около 95 % от его величины. Вклад слабо локализованных состояний довольно велик, около 30-40 %, что должно заметно ухудшать проводимость наноматериалов CdSe. Во-вторых, доля умеренно и сильно локализованных состояний составляет всего несколько процентов. Эти состояния лежат, в основном, выше потолка ВЗ (внутри запрещенной зоны) в интервале шириной около 0.5 эВ, центрированном на 0.3 эВ выше края ВЗ. В-третьих, умеренно и сильно локализованные состояния имеют длинные энергетические хвосты, глубоко проникающие вглубь ВЗ и ЗП (на 1.5 эВ в случае ВЗ). Существование таких хорошо локализованных состояний внутри зон невозможно в твердых телах, где сильная гибридизация с пространственно протяженными состояниями подавляет локализацию электронов. Такая локализация вполне возможна в нанобъектах, где электронные состояния любой энергии, выходя в вакуум, окружающий кластер, оказываются в достаточной степени изолированными от взаимодействия с другими состояниями. Эксперименты [14–17] подтверждают основные черты рассчитанного нами спектрального распределения.

Чтобы понять атомное строение типичных ловушек заряда в наночастицах CdSe, были отобраны все кластеры с локализованными электронными состояниями на уровнях НОМО, LUMO, НОМО-1 и LUMO + 1, которые удовлетворяют критериям  $N_{\text{loc}}(i) \leq 4.0$  и  $N/N_{\text{loc}}(i) > 5.0$ . Всего в рассмотренных нами кластерах было найдено 39 таких ловушек. Из них 9 представляли комбинации более простых ловушек, а остальные 30 относились к 3 разным типам. В разделе 5.4 приводится классификация ловушек по их атомному строению. Результаты этой классификации представлены на рисунке 15. Ловушки первого типа расположены на плоских группах атомов на основе Se. Их волновая функция образована Se  $4p_z$  -орбиталями, которые ориентированы перпендикулярно плоскости атомов Se (плоскости  $xy$ ). В ловушке, относящейся к подтипу  $T_a^I(\text{Se } p_z)$  электрон захватывается на двухкоординированном атоме Se (Se-2с), расположенном между двумя атомами Cd. Из-за разной симметрии относительно отражения в плоскости  $xy$  орбиталь Se  $4p_z$  не гибридизуется с орбиталями Cd-5s соседних атомов, то есть атомы Cd действуют как барьеры, препятствующие делокализации захваченного состояния (такие барьерные атомы отмечены скобками на рисунке 15). Ловушки этого подтипа характерны для уровня НОМО. Они являются наиболее локализованными (средняя величина  $N_{\text{loc}}(i) = 1.9$ ) и самыми распространенными (11 случаев из 39). Впервые эти ловушки были описаны Houtepen et al [18] для кластеров  $\text{Cd}_n\text{Se}_m\text{Cl}_{2(n-m)}$  с одним или несколькими удаленными лигандами  $\text{CdCl}_2$ , относящимися к Z-типу. В нашем исследовании эти ловушки были обнаружены в ходе автоматизированной процедуры отбора, не использующей какой-либо априорной информации из литературных источников.

Подтип  $T_b^I(\text{Se } \pi^*)$  встречается почти так же часто, как  $T_a^I(\text{Se } p_z)$  ( $N_{\text{tr}} = 9$ ), но имеет несколько более низкую среднюю локализацию ( $\langle N_{\text{loc}}(i) \rangle = 2.3$ ). В данном случае локализация электронов происходит на антисимметрично упорядоченных  $4p_z$  -орбиталях соседних атомов Se-2с и Se-3с (трехкоординированный Se) (по химической терминологии – на разрыхляющих  $\pi^*$  - орбиталях). Атомы Cd1-(Se-2с)-(Se-3с)-Cd2 лежит на общей плоскости  $xy$ , а атом Cd3, примыкающий к Se-3с, расположен на нормали к этой плоскости. Существует разновидность этой ловушки, в которой два атома Cd, примыкающие к Se-3с, расположены симметрично выше и ниже плоскости  $xy$ . Ловушки подтипов  $T_c^I(\text{Se } \pi^*)$  -  $T_e^I(\text{Se } \pi^*)$  также захватывают электроны на  $\pi^*$  - орбитали соседних атомов Se-2с и Se-3с, но они в кластерах  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$  встречаются довольно редко.

В ловушках второго типа  $T_a^{II}(\text{Se } \sigma^*)$  и  $T_b^{II}(\text{Se } \sigma^*)$  локализация электронного состояния происходит на  $\sigma^*$  связи, соединяющей два атома Se. Эти ловушки редки и имеют умеренную локализацию  $N_{\text{loc}}(i) \approx 4$ . Их ко-

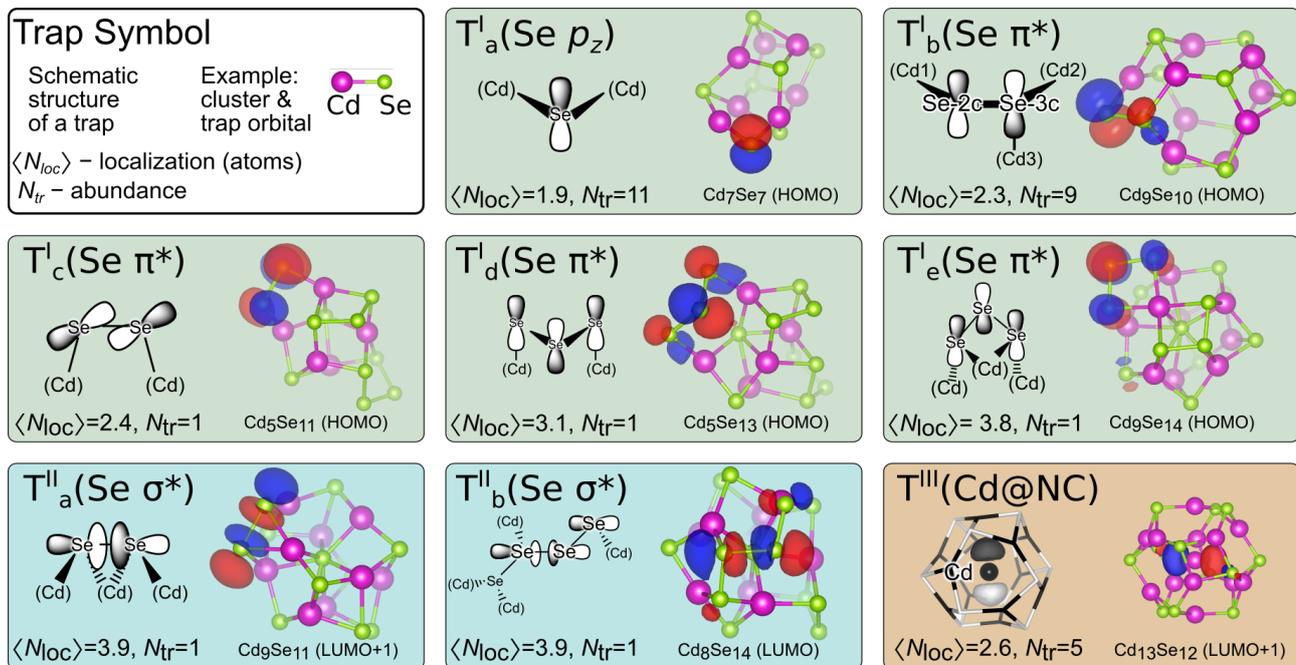


Рис. 15: Классификация ловушек.

личество многократно увеличивается при более слабых критериях отбора:  $N/N_{loc}(i) > 4.0$  и  $N_{loc}(i) < 4.5$ . Из-за высокой энергии орбиталей  $\sigma^*$  ловушки такого типа типичны для состояний LUMO и LUMO + 1 и выше. Пространственно ловушки  $T^{II}_a(\text{Se } \sigma^*)$  образованы двумя атомами Se-3с, а ловушки  $T^{II}_b(\text{Se } \sigma^*)$  – атомами Se-3с и Se -2с. Несмотря на это различие, их волновые функции, а также степень локализации очень похожи. Ловушки третьего типа  $T^{III}(\text{Cd@NC})$  локализуют незаполненное (дырочное) состояние на 5р-орбитали атома Cd, расположенного внутри сферической полости диаметром 7.5 Å, ограниченной оболочкой из атомов Se и Cd. Такие ловушки встречаются довольно часто (5 случаев из 39). На рисунке 15 наша классификация ловушек иллюстрируется конкретными примерами кластеров и локализованных волновых функций, характерных для каждого типа.

Особого внимания заслуживают квантовые механизмы локализации, обуславливающие захват электронных состояний в ловушках. В разделе 5.4 выделено 3 различных механизма захвата. Первый из них, реализуемый в ряде ловушек первого типа, обусловлен разной симметрией орбиталей Se 4p<sub>z</sub> и Cd-5s относительно отражения в плоскости  $xy$ .

Второй механизм работает в ряде ловушек первого типа и во всех ловушках второго типа. В его основе лежит факт, что сила связи Se- $\sigma$  орбиталей во много раз больше, чем Se- $\pi$  орбиталей (ширина Se- $\sigma$  зоны около 8 эВ, а Se- $\pi$  зоны – 2 эВ). Если цепочка из атомов Se, частично идёт по плоскости  $xy$ , а частично - по оси  $z$ , то после такого поворота на 90°  $\pi$ -орбитали превращаются в  $\sigma$ -орбитали и, наоборот,  $\sigma$  - в  $\pi$ . Так как энергии  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталей сильно

отличаются, то  $\pi$ -орбитали не могут распространяться за точкой поворота и оказываются локализованными на плоскости  $xy$ . Аналогичное утверждение справедливо и для  $\sigma$ -орбиталей. То есть поворот Se цепочки на  $90^\circ$  играет роль потенциального барьера для  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов, вызывая их локализацию (см. рис. 16).

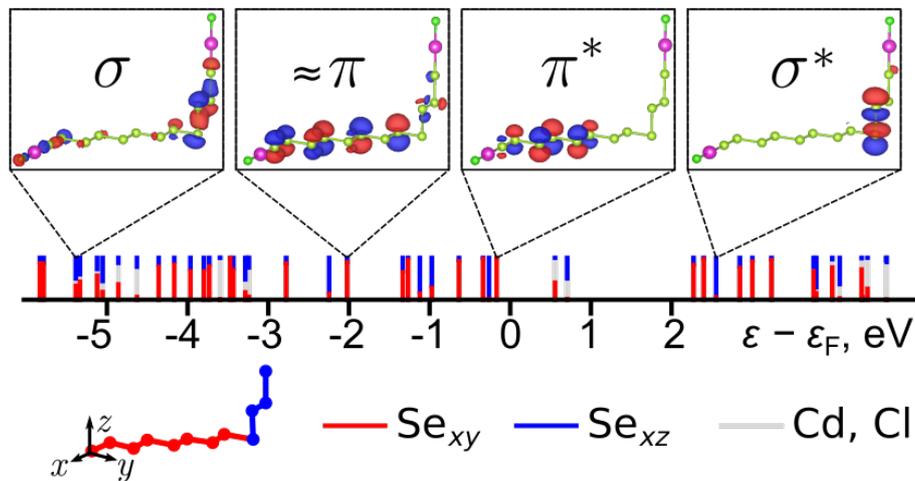


Рис. 16: Иллюстрация второго механизма ловушки. Молекулярные орбитали (МО) цепи  $\text{Se}_{12}(\text{CdCl})_2$ , изогнутой под прямым углом. Красным обозначены орбитали Se  $4p_z$  из сегментов  $xy$ , синим - из сегментов  $xz$ . Волновые функции орбиталей  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma$  и  $\sigma^*$  показаны на верхних панелях.

Действие третьего механизма ограничено ловушками третьего типа. В этих ловушках центральный атом Cd находится на значительном расстоянии от окружающей его оболочки Cd-Se, поэтому его  $5p$ -состояние оказывается локализованным.

Следует отметить, что размер всех типов ловушек значительно меньше размеров кластеров, т.е. найденные ловушки заряда являются локальными образованиями, на которые слабо влияет их окружение. По этой причине естественно ожидать, что такие же группы атомов будут играть роль ловушек и в наночастицах CdSe диаметром 2-7 нм, широко используемых в практике. В пользу такого предположения говорит хорошее согласие наших результатов с имеющимися экспериментальными данными.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

## Основные результаты и выводы

1. Вычислены оптимальные структуры кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с  $n \leq 21$ ,  $2m \leq 30$ . По своей структуре и свойствам кластеры  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  разделяются на 3 типа (в порядке увеличения пассивации атомами H): (1) нестабильные

аморфные кластеры с оборванными связями, (2) аморфные кластеры без оборванных связей, (3) кристаллические кластеры.

2. Выявлен механизм воздействия пассивации на структуру кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ . Кластер имеет кристаллическую структуру, если атомов H достаточно много, чтобы пассивировать все оборванные связи на поверхности нанокристалла. При меньшей пассивации структура кластера перестраивается в аморфную, чтобы попарно соединить оборванные электронные связи в дополнительные связи Si-Si. При низкой пассивации самозалечивание всех оборванных связей уже невозможно, поэтому реализуется аморфная структура с оборванными связями.
3. Построена фазовая  $P$ - $T$  диаграмма, описывающая условия существования основных фаз в ансамбле наночастиц Si-H. Найденные границы фаз разумно согласуются с имеющимися на сегодня неполными экспериментальными данными.
4. Обнаружены систематические изменения электронной структуры кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с увеличением пассивации: увеличение ширины щели НОМО-LUMO и постепенное исчезновение электронных состояний оборванных связей из области щели. Эти изменения хорошо коррелируют с последовательными сменами атомных структур от типа (1) до типа (3). Полученные результаты согласуются с экспериментальными спектрами туннельной микроскопии/спектроскопии наночастиц Si-H.
5. Исследованы спиновые свойства кислородных радикалов на поверхности кластеров  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$  ( $5 \leq n \leq 10$ ;  $m \geq 1$ ). Показано, что все кластеры этого типа являются магнитными, с преобладанием антиферромагнитного упорядочения спинов.
6. Рассчитана оптимальная структура кластеров  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$ , с  $n, m \leq 15$ . Найдено спектральное распределение ловушек, хорошо согласующееся с результатами спектральных измерений. Обнаружена тесная связь между устойчивостью структуры кластеров и наличием в них ловушек заряда. Доказано существование 3 основных типов ловушек, характерных для наночастиц CdSe. Детальная классификация включает 8 подтипов ловушек, 7 из которых – новые. Обнаружены 3 квантовых механизма, приводящих к локализации электронных состояний в кластерах  $\text{Cd}_n\text{Se}_m$ . Два механизма описаны впервые.

## Основные публикации по теме диссертации

### Статьи

1. V.S. Baturin, S.V. Lepeshkin, N.A. Fokina, Yu.A. Uspenskii, E.V. Tikhonov «Spin ordering in semiconductor nanoparticles without magnetic element atoms» JMMM, August 2018, Vol. 459, pp. 272-275,
2. Vladimir Baturin, Sergey Lepeshkin, Natalia Bushlanova, and Yurii Uspenskii «Atomistic Origins of Charge Traps in CdSe nanoclusters» Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 26299-26305.
3. Natalia Bushlanova, Vladimir Baturin, Sergey Lepeshkin, and Yurii Uspenskii «The amorphous - crystalline transition in  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  nanoclusters», Nanoscale, 2021, 13(45), pp.19181-19189.

### Тезисы конференций

1. Н. А. Фокина, В. С. Батурич, С. В. Лепешкин, Ю. А. Успенский "Электронные и термодинамические свойства магических кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ " (тезисы 59 научной конференции МФТИ), 21–26 ноября 2016, стр. 60.
2. Yu.A. Uspenskii, S.V. Lepeshkin, V.S. Baturin, N.A. Fokina «Trends in the structure and properties of silicon nanoclusters», abstracts of Ginzburg Centennial Conference on Physics, (May 29 - June 3, 2017, invited talk), стр 70.
3. V.S. Baturin, S.V. Lepeshkin, N.A. Fokina, Yu.A. Uspenskii, E.V. Tikhonov «Spin ordering in semiconductor nanoparticles without magnetic element atoms» MISM, M.V. Lomonosov Moscow State University, (July 1-5, 2017, invited talk) стр. 423.
4. Н.А. Фокина, В.С. Батурич, С.В. Лепешкин, Ю.А. Успенский «Электронная структура и свойства кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с различной степенью пассивации», тезисы 60 научной конференции МФТИ, (20–25 ноября 2017, устный доклад), стр. 235.
5. Н.А. Бушланова, В.С. Батурич, С.В. Лепешкин, Ю.А. Успенский «Появление кристаллической структуры в нанокластерах кремния, пассивированных водородом», тезисы XVII Конференции «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», (6 июня 2019 года, устный доклад), стр. 7.

6. Бушланова Н. А., Батурич В.С., Лепешкин С.В., Успенский Ю.А., Асланов Л.А., Захаров В.Н., Кудрявцев И.К. «Термодинамические и электронные свойства кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  вблизи перехода аморфное - кристаллическое состояние», тезисы конференции «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (17 – 19 июня, устный доклад), стр. 127.

## Список литературы

1. Progress in non-Cd quantum dot development for lighting applications / MJ Anc, NL Pickett, NC Gresty [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2012. Т. 2, № 2. С. R3071.
2. Mangolini Lorenzo, Thimsen Elijah, Kortshagen Uwe. High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals // Nano letters. 2005. Т. 5, № 4. С. 655–659.
3. Anthony Rebecca, Kortshagen Uwe. Photoluminescence quantum yields of amorphous and crystalline silicon nanoparticles // Physical Review B. 2009. Т. 80, № 11. С. 115407.
4. Veinot Jonathan GC. Synthesis, surface functionalization, and properties of freestanding silicon nanocrystals // Chemical communications. 2006. № 40. С. 4160–4168.
5. Synthesis of ligand-stabilized silicon nanocrystals with size-dependent photoluminescence spanning visible to near-infrared wavelengths / Colin M Hessel, Dariya Reid, Matthew G Panthani [и др.] // Chemistry of materials. 2012. Т. 24, № 2. С. 393–401.
6. Silicon nanoparticles: are they crystalline from the core to the surface? / Alyxandra N Thiessen, Michelle Ha, Riley W Hooper [и др.] // Chemistry of Materials. 2019. Т. 31, № 3. С. 678–688.
7. Oganov Artem R., Glass Colin W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // The Journal of Chemical Physics. 2006. Т. 124, № 24. С. 244704. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2210932>.
8. Method for simultaneous prediction of atomic structure and stability of nanoclusters in a wide area of compositions / SV Lepeshkin, VS Baturin,

- Yu A Uspenskii [и др.] // The journal of physical chemistry letters. 2018. T. 10, № 1. С. 102–106.
9. The amorphous-crystalline transition in Si<sub>n</sub>H<sub>2m</sub> nanoclusters / Natalia Bushlanova, Vladimir S Baturin, Sergey Lepeshkin [и др.] // Nanoscale. 2021.
  10. Routes to Achieving High Quantum Yield Luminescence from Gas-Phase-Produced Silicon Nanocrystals / Rebecca J Anthony, David J Rowe, Matthias Stein [и др.] // Advanced functional materials. 2011. T. 21, № 21. С. 4042–4046.
  11. Holm Jason, Roberts Jeffrey T. Sintering, coalescence, and compositional changes of hydrogen-terminated silicon nanoparticles as a function of temperature // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. T. 113, № 36. С. 15955–15963.
  12. Mangolini L, Thimsen E, Kortshagen Uwe. High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals // Nano letters. 2005. T. 5, № 4. С. 655–659.
  13. Creation and annihilation of charge traps in silicon nanocrystals: experimental visualization and spectroscopy / Dmitry A Kislitsyn, Jon M Mills, Sheng-Kuei Chiu [и др.] // The journal of physical chemistry letters. 2018. T. 9, № 4. С. 710–716.
  14. Density of Trap States and Auger-mediated Electron Trapping in CdTe Quantum-Dot Solids / Simon C. Boehme, Jon Mikel Azpiroz, Yaroslav V. Aulin [и др.] // Nano Letters. 2015. T. 15, № 5. С. 3056–3066. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00050>.
  15. Spectroelectrochemical Signatures of Surface Trap Passivation on CdTe Nanocrystals / Ward van der Stam, Indy du Fossé, Gianluca Grimaldi [и др.] // Chemistry of materials. 2018. Nov. T. 30, № 21. С. 8052–8061.
  16. Electrochemical Modulation of the Photophysics of Surface-Localized Trap States in Core/Shell/(Shell) Quantum Dot Films / Ward van der Stam, Gianluca Grimaldi, Jaco J. Geuchies [и др.] // Chemistry of materials. 2019. Oct. T. 31, № 20. С. 8484–8493.
  17. Watson Brianna R., Doughty Benjamin, Calhoun Tessa R. Energetics at the Surface: Direct Optical Mapping of Core and Surface Electronic Structure in CdSe Quantum Dots Using Broadband Electronic Sum Frequency Generation Microspectroscopy // Nano Letters. 2019. T. 19, № 9. С. 6157–6165. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02201>.

18. On the Origin of Surface Traps in Colloidal II–VI Semiconductor Nanocrystals / Arjan J. Houtepen, Zeger Hens, Jonathan S. Owen [и др.] // Chemistry of Materials. 2017. Т. 29, № 2. С. 752–761. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04648>.

Бушланова Наталья Александровна

Атомное строение и особые свойства наночастиц на основе кремния

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_. \_\_. \_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж \_\_\_\_ экз.

Типография \_\_\_\_\_