

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 539.23 539.216.1

На правах рукописи

БУШЛАНОВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА
НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Специальность 01.04.02 —
«Теоретическая физика»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н.
Успенский Ю. А.

Москва – 2021

Содержание

Введение	4
1 Проблемы экспериментального нахождения структуры наночастиц. . .	10
2 Теоретические исследования структуры частиц.	13
2.1 Некоторые эвристические методы поиска глобального минимума, применимые к проблеме поиска атомной структуры.	14
2.2 Эволюционный алгоритм поиска глобального минимума: код USPEX. Метод одновременной глобальной оптимизации структу- ры: USPEX-varcomp.	17
3 Атомные и термодинамические свойства кластеров кремний - водород. . .	26
3.1 Методы расчета.	26
3.2 Оптимальная структура кластеров Si_nH_{2m}	27
3.3 Термодинамическая устойчивость.	31
3.4 Фононные спектры.	35
3.5 Фазовая диаграмма.	40
4 Электронные и спиновые свойства кластеров SiH и SiO.	44
4.1 Электронная структура и щель HOMO-LUMO в кластерах SiH. . .	45
4.2 Электронная структура и магнитные свойства кластеров SiO. . .	48
5 Зарядовые ловушки в кластерах CdSe.	55
5.1 Оптимальная структура кластеров CdSe.	57
5.2 Локализация электронных состояний.	58
5.3 Спектральное распределение ловушек заряда.	62
5.4 Классификация ловушек.	64

Заключение	70
Литература	72

Введение

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 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 удается 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 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 эффективность 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.

Цель диссертационной работы. 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 указанных целей были поставлены следующие задачи:

1. Рассчитать оптимальную структуру кластеров Si_nH_{2m} и Cd_nSe_m в широкой области размеров и составов.
2. Вычислить фононные спектры кластеров Si_nH_{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 Si_nH_{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 Cd_nSe_m и выявить квантовые механизмы, обуславливающие локализацию электронных состояний в этих кластерах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Рассчитана оптимальная структура кластеров Si_nH_{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 Si_nH_{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 Si_nH_{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 Si_nH_{2m} . С ростом пассивации увеличивается ширина щели НОМО-ЛУМО, 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 Cd_nSe_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 Cd_nSe_m . Обнаружены три типа ловушек. Первый пространственно локализован на несвязыва-

ющих $4p_z$ или π^* орбиталях Se. Второй локализован на разрыхляющих σ^* -орбиталях Se. Третий связан с локализацией заряда на $5p$ -орбитали атома Cd, находящегося в полости диаметром $7,5 \text{ \AA}$. Объяснены квантовые механизмы, обуславливающие локализацию электронных состояний.

Научная новизна и практическая значимость

1. Впервые проведен расчет глобально оптимизированной структуры больших массивов кластеров Si_nH_{2m} с $n \leq 21, 2m \leq 30$ и кластеров Cd_nSe_m с $1 \leq n, m \leq 15$
2. Построена фазовая P - T диаграмма кластеров Si_nH_{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.

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

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).

Публикации

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 Si_nH_{2m} nanoclusters», Nanoscale, 2021, 13(45), pp.19181-19189.

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.

Глава 1

Проблемы экспериментального нахождения структуры наночастиц.

Атомная структура наночастиц может существенно отличаться от структуры объемных фаз. Исходный пункт первопринципного исследования свойств наночастиц – определение их равновесной структуры, что позволяет затем вычислить электронную структуру, оптические, транспортные и другие характеристики. Однако определение структуры наночастиц сопряжено со значительными трудностями. Экспериментальные данные по этому вопросу крайне ограничены, а теоретическое моделирование требует огромных вычислительных мощностей, поскольку время расчета экспоненциально растет с увеличением числа атомов в системе (наночастице).

Спектры дифракции рентгеновских лучей являются основным источником получения информации о структуре массивных кристаллических образцов. Однако применение этого метода для исследования структуры наночастиц встречает ряд трудностей. Практически во всех случаях приходится иметь дело с массивом (ансамблем) наночастиц, отличающихся как по своему размеру, так и по форме, а нередко и по составу. Их случайная ориентация в пространстве также затрудняет интерпретацию. Из-за этого информация, полученная методом рентгеновской дифракции, имеет усредненный характер и не может дать определенных сведений о тонких деталях строения наночастиц, часто очень

важных для понимания их свойств. Аналогичные проблемы, возникающие при изучении строения больших органических молекул, образующих ансамбль, были рассмотрены в работе [6]).

Трансмиссионная электронная микроскопия обеспечивает эффективную визуализацию нанообъектов, позволяя наблюдать распределение частиц, как по размеру, так и по форме, и даже визуализировать плотность распределения молекул лиганда на поверхности наночастиц [7]. Однако у этого метода также есть свои ограничения: он может сканировать только поверхностные атомы, не показывая деталей внутреннего строения наночастиц.

Спектроскопия методом комбинационного рассеяния обеспечивает прямое зондирование связей Si-Si. Хотя в случае наночастиц соответствие спектральных линий комбинационного рассеяния и теоретически смоделированных функций является довольно сложным, такая аппроксимация дает ценную информацию о структуре частицы [8].

Инфракрасная фурье-спектроскопия, предоставляет подробную информацию о поверхностных группах атомов частиц Si, включая Si-H, Si-O и Si-R (где R - алкил, арил и т. д) [9]. Например, в работе [10] была найдена доля групп SiH, SiH₂ и SiH₃, наблюдаемых на поверхности наночастицы SiH.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) также является полезным методом для определения характеристик молекул и материалов. Обе ¹H и ¹⁹F -спектроскопии используются для исследования поверхности [11, 12], тогда как использование изотопа ²⁹Si в составе наночастиц позволяет получить более подробные структурные данные [13].

Большая потребность в детальном исследовании структуры наночастиц обусловила применение для решения этой задачи совместно методов, описанных выше. Как было показано в [14], наночастицы кремния имеют неоднородную атомную структуру – кристаллическую в глубине и аморфную вблизи поверхности. Несмотря на важность такой информации, проблема экспериментального определения структуры нанообъектов всё еще остается очень острой и далекой от своего решения. В этой связи очень актуальными являются вычислительные методы, нацеленные на предсказание структуры частиц, которые могут не только дополнить сведения, полученные экспериментальным путем, но и дать

совершенно новую информацию о тонких деталях и механизмах формирования структуры нанобъектов.

Глава 2

Теоретические исследования структуры частиц.

В ранних работах при моделировании атомной структуры наночастиц широко использовались различные методы «угадывания», основанные либо на кристаллической структуре соответствующего объёмного материала, либо на химической интуиции. Более поздние работы показали, что такие методы мало пригодны, поскольку наночастицы размером в несколько нанометров, как правило, имеют свою уникальную атомную структуру.

Первопринципные методы, основанные на теории функционала плотности [15–17] позволяют эффективно вычислить полную энергию небольшой наночастицы (нанокластера), имеющей заданное расположение атомов. Такие расчеты имеют достаточно высокую надёжность и точность и не требуют использования априорной информации. В большинстве случаев задача определения равновесной структуры наночастицы сводится к поиску такого расположения атомов, которое реализует абсолютный минимум её полной энергии. В некоторых случаях задача усложняется из-за наличия дополнительных условий – высокого давления, повышенной температуры, взаимодействия с окружающей средой и т.д. Однако даже без этих дополнительных условий определение равновесной структуры является очень трудной задачей, требующей большого объёма вычислений. Практически во всех случаях она решается путем перебора большого числа пробных атомных конфигураций и выбора наилучшей из них. Поскольку для каждой конфигурации требуется провести расчёт её полной энергии из

первых принципов, общий объем вычислений оказывается чрезвычайно большим. Чтобы такое вычисление могло быть выполнено, система должна иметь не слишком много степеней свободы (атомов), а подбор пробных конфигураций должен быть очень экономным, уменьшающих их число до минимума. Здесь задача определения равновесной структуры смыкается с математической задачей поиска абсолютного минимума.

Первопринципные исследования показывают, что зависимость энергии наночастицы от расположения её атомов является очень сложной, со множеством локальных минимумов, наличием оврагов и прочих особенностей сложного рельефа. Эта задача не имеет общего решения, но, как показывает практика численных расчетов, во многих случаях её удаётся довольно хорошо решить, используя эвристические методы – метод имитации отжига, эволюционный алгоритм и другие. Удачный выбор такого метода позволяет многократно или даже на один-два порядка уменьшить объем вычислений и выполнить более сложное исследование структуры и свойств нанобъекта. Ввиду того, что задача поиска минимума является ключевой для определения структуры и свойств наночастиц и нанокластеров, ниже рассматриваются наиболее часто используемые эвристические методы её решения.

2.1 Некоторые эвристические методы поиска глобального минимума, применимые к проблеме поиска атомной структуры.

Имитация отжига [18] стала первым общедоступным методом глобальной оптимизации. Метод моделирует процесс охлаждения твердых тел или кристаллизации жидкостей. Система сначала «нагревается» до высокой температуры. При этом генерируются случайные сдвиги атомов системы, которые имитируют тепловые колебания решетки при высокой температуре. Начальная температура должна допускать переход между ближайшими локальными минимумами. Затем эта система «охлаждается» с применением метода молекулярной динамики или Монте-Карло. По мере уменьшения энергии системы уменьшается температура, постепенно фиксируя точки в областях притяжения локальных

минимумов. Эффективность этого алгоритма чувствительна к выбору скорости снижения температуры, однако даже при оптимальных параметрах зачастую оказывается, что барьеры, разделяющие области притяжения, слишком высоки, чтобы система могла выйти из того или иного локального минимума.

В методе Basin-hopping [19] поиск глобального минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) сопровождается сильной модификацией самой ППЭ. Все конфигурационное пространство, в котором производится поиск, делится на окрестности отдельных локальных минимумов, их области захвата. Внутри каждой такой области первоначальный рельеф заменяется на плато, то есть в ней ППЭ принимается равной константе, равной значению данного локального минимума. Такая же модификация выполняется и для областей, соответствующих другим локальным минимумам. В результате, получается модифицированная ППЭ, состоящая из набора плоских террас разной формы, расположенных на разной высоте (рис 2.1). В ходе такой модификации потенциальные барьеры, разделяющие окрестности отдельных локальных минимумов, исчезают, что позволяет легко переходить от одного локального минимума к другому в процессе поиска глобального минимума. Данный алгоритм применяется в современной программе поиска TGmin [20], однако релаксация системы к ближайшему локальному минимуму существенно используется и в большинстве других алгоритмов глобальной оптимизации.

Метод птичьей стаи основан на обмене опытом между членами популяции, а также на наличии личного опыта у каждого её индивида. Это итерационный метод. В первом поколении случайным образом генерируются набор структур, составляющих популяцию. Каждому индивиду приписывается скорость в конфигурационном пространстве. Производится релаксация структур к ближайшему локальному минимуму и расчет его энергии. Для генерации следующего поколения обновляется скорость каждого индивида. У популяции есть два параметра: самоуверенность и доверие стае. Чем выше параметр «доверие стае», тем сильнее индивид будет учитывать в своем движении лучшие результаты, достигнутые на данный момент всей популяцией. Параметр «самоуверенность» склоняет индивида продолжать путь в «своем направлении».

В частности, в программе Calypso [21] новая скорость v^{t+1} каждого индивидуума вычисляется следующим образом:

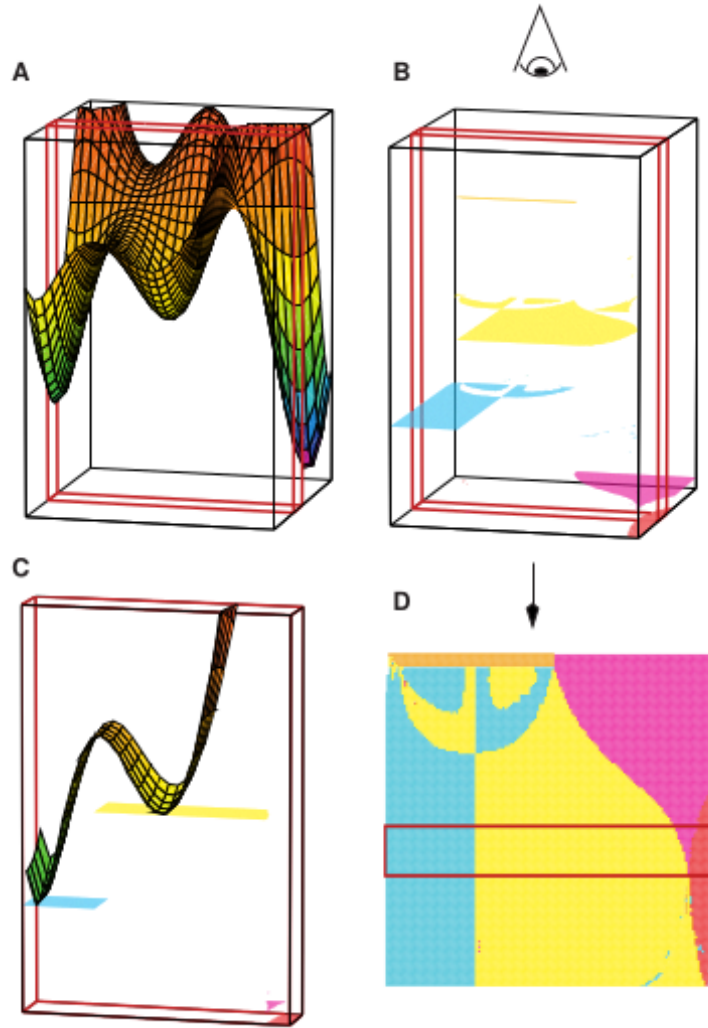


Рисунок 2.1: Из статьи [19] Иллюстрация преобразования ППЭ. Области притяжения каждого локального минимума (слева сверху) переходят в плато с соответствующей энергией минимума (справа).

$$v^{t+1} = \omega v^t + c_1 r_1 pbest^t - x^t + c_2 r_2 gbest^t - x^t \quad (2.1)$$

Здесь x и v - предыдущие местоположение и скорость индивида до оптимизации, $pbest$ - текущее его местоположение с наилучшей приспособленностью (минимальной энергией), тогда как $gbest$ - глобальное наилучшее местоположение, достигнутое всей популяцией. Параметр ω - инерция, плавно уменьшается по ходу расчета. Параметры c_1 и c_2 обозначают самоуверенность и доверие стае, соответственно (по умолчанию $c_1 = c_2$), а r_1, r_2 - случайные параметры. Начальная скорость генерируется случайным образом. Схематическая иллюстрация пересчета скорости изображена на рис. 2.2

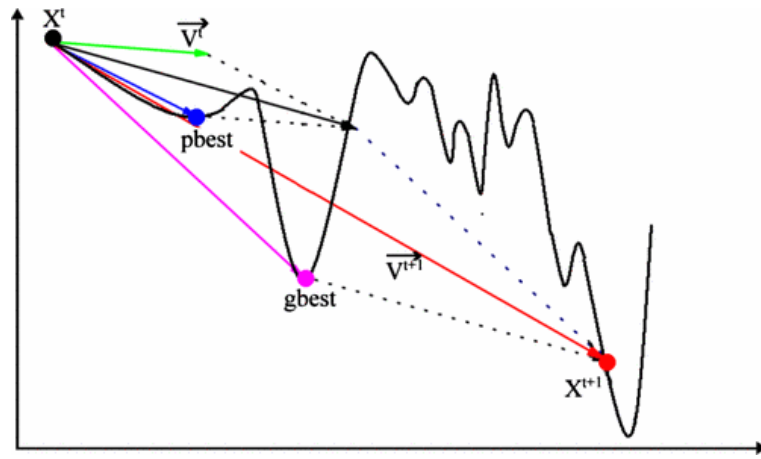


Рисунок 2.2: Из статьи [21]. Схематичное изображение вклада личного опыта индивида $pbest$, опыта популяции $gbest$, а также инерции v^t в вычисление новой скорости индивида.

В каждом поколении худшие 40 % популяции отбраковывается, вместо них случайным образом генерируются новые индивиды. Глобальный минимум считается достигнутым, если структура с наилучшей приспособленностью не меняется в нескольких (~ 10) последовательных поколениях.

В этой работе для нахождения глобального минимума ППЭ использовался эволюционный алгоритм, реализованный в коде USPEX. О нем подробнее будет рассказано в следующей главе.

2.2 Эволюционный алгоритм поиска глобального минимума: код USPEX. Метод одновременной глобальной оптимизации структуры: USPEX-varcomp.

Основные идеи.

Как видно из названия, этот алгоритм навеян идеями дарвиновской эволюции. Общая схема работы эволюционного алгоритма представлена на рис. 2.3. Каждая итерация (поколение) начинается с оценки структур (индивидов), составляющих популяцию. Для этого с помощью сторонних программ выполняется релаксация каждой структуры к её ближайшему положению равновесия (локальному минимуму энергии), и вычисляется энергия этого минимума. После релаксации начинается отбор родителей для следующего поколения. «Сильней-

шие» индивиды оставляют наследство – при помощи мутации (от одного родителя) или кроссинговера (от двух родителей). Худшие структуры выбывают. Небольшое число лучших структур (элита) переходит в следующее поколение без изменения. Для поддержания разнообразия в популяции на каждой итерации в неё добавляют небольшое число случайно сгенерированных структур. Размер поколений задается пользователем. Он обычно варьируется от ~ 50 до нескольких сотен. Расчет считается завершенным, если достигнут критерий сходимости: лучшая структура не изменялась в нескольких десятках последовательных поколениях (это значение также задается пользователем).

Эволюционный алгоритм, как и другие алгоритмы глобального поиска, требует много вычислительного времени: поиск структуры для одного состава требует просмотра ~ 1000 структур, включающего в себя релаксацию и расчет энергии. Чтобы точно определить характер поверхности потенциальной энергии в конфигурационном пространстве, используют первопринципные методы расчета (в данной работе такие расчеты производились с помощью пакета программ VASP). Расчеты, не основанные на первых принципах, менее надежны. Они во многих случаях значительно искажают ППЭ и нередко приводят к неверному результату. Однако полноценный расчет оптимальной структуры на основе расчетов из первых принципов требует больших вычислительных мощностей и возможен только на современных суперкомпьютерах. В некоторых, наиболее сложных случаях для получения достоверного результата поиск структуры одного кластера приходится проводить несколько раз. При таком повторении случайно генерируемое первое поколение структур, как и ряд вероятностных операций, выполняемых в процессе поиска, будут уже другими, что дает дополнительное расширение области поиска минимума.

Реализация эволюционного алгоритма – код USPEX.

Основная задача, стоящая при реализации эволюционного алгоритма глобального поиска – создание и поддержание в популяции необходимого разнообразия. Если популяция соберется вокруг одного локального минимума, дальнейший поиск застопорится. Однако и полностью случайный процесс генерации структур (в начальной популяции и при генерации следующих поколений) не всегда работает на благо: он, как правило, порождает много структур с очень высокой энергией, что сильно замедляет поиск, и имеет мало шансов обнару-

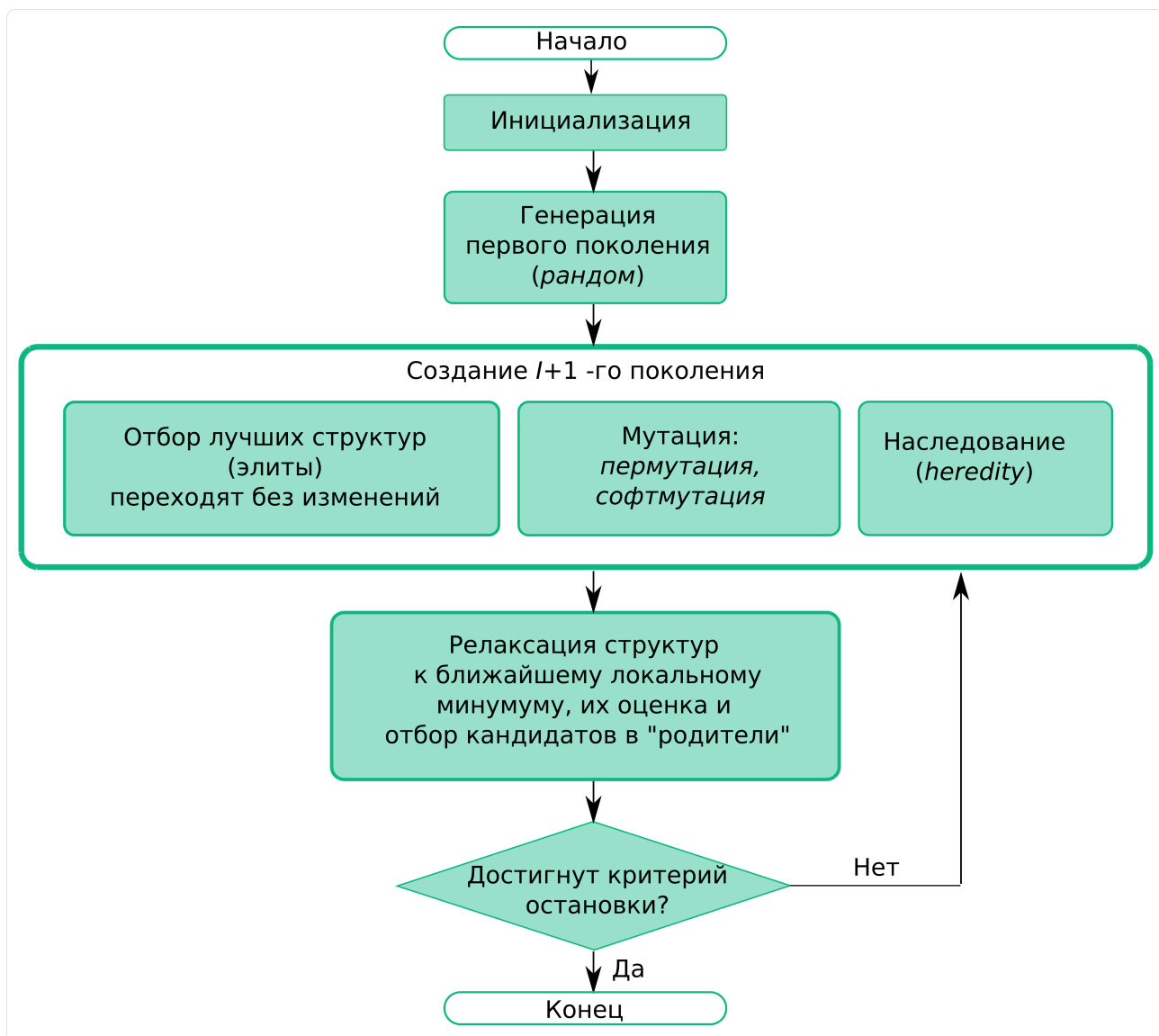


Рисунок 2.3: Принцип работы эволюционного алгоритма. Названия эволюционных операторов выделены курсивом.

жить структуру с высокой симметрией, реализующую глобальный минимум энергии. По этой причине в процессе поиска приходится учитывать разные возможности местонахождения минимума: в структурах с высокой и низкой симметрией, в конфигурациях со стеклоподобным расположением атомов, в широких и узких котловинах энергии, на дне оврагов и т.д. По этой причине, задача поддержания разнообразия структур-кандидатов очень важна и должна присутствовать во всех ключевых элементах алгоритма – в генерация первого поколения, в вариационных операторах, при удалении близких структур, дублирующих друг друга. При этом генерация новых структур должна сохранять случайный и беспристрастный характер.

Обнаружение одинаковых структур. Fingerprint-техника.

В процессе своей работы код генерирует от нескольких сотен до нескольких тысяч так называемых структур-кандидатов. Их необходимо автоматически отсортировать, чтобы исключить большое число дубликатов, которые в противном случае засоряли бы пространство поиска, тратили лишнее компьютерное время на расчет близких структур и затрудняли генерацию новых структур. Для решения этой проблемы необходима разработка надежных и эффективных процедур сравнения (fingerprint-техники). Поскольку такая техника должна применяться для очень разнообразных объектов (кластеров, кристаллов, поверхностей и т.д.), то процесс сравнения должен быть независим от смещения и вращения объектов, от их инверсии и зеркального отображения, выбора элементарной ячейки, упорядочения атомов в ячейке. Также важно, чтобы сравнение было чувствительно к различным деталям строения, отличающим близкие структуры, и малочувствительно к незначительным погрешностям расчета.

Принцип работы техники fingerprint более полно описан в статье [22]. Сначала была взята быстро сходящаяся функция, основанная на распределении расстояний и связанная с функцией радиального распределения и дифракционными спектрами (для наглядности, нормировка опущена):

$$\text{FP}(R) = \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{4\pi R_{ij}^2} \delta(R - R_{ij}) \quad (2.2)$$

Здесь i пробегает атомы элементарной ячейки, j - атомы расширенной элементарной ячейки ($i \neq j$); Z - атомный номер; $R_{i,j}$ - расстояние между атомами i и j . Важно отметить, что в то время как i пробегает все атомы в элементарной ячейке, индекс j соответствует атомам расширенной элементарной ячейки. Расширенная ячейка представляет собой набор повторений элементарной ячейки, которые покрывают максимальное расстояние (равное половине самой длинной диагонали элементарной ячейки) во всех направлениях вокруг базовой элементарной ячейки. Затем каждый пик сглаживается по Гауссу ($\sigma \sim 0,02 \text{ \AA}$), и по сумме пиков строится приближенная гистограмма (размер ячейки $\sim 0,05 \text{ \AA}$). В процессе нормировки из полученной гистограммы вычитается её значение на больших расстояниях, так что в окончательном виде функция fingerprint оказывается равной -1 на малых расстояниях и стремится к нулю на боль-

ших расстояниях. Пример такой гистограммы показан на рис. 2.4. Полученная функция тесно связана с дифракционными спектрами данной периодической структуры.

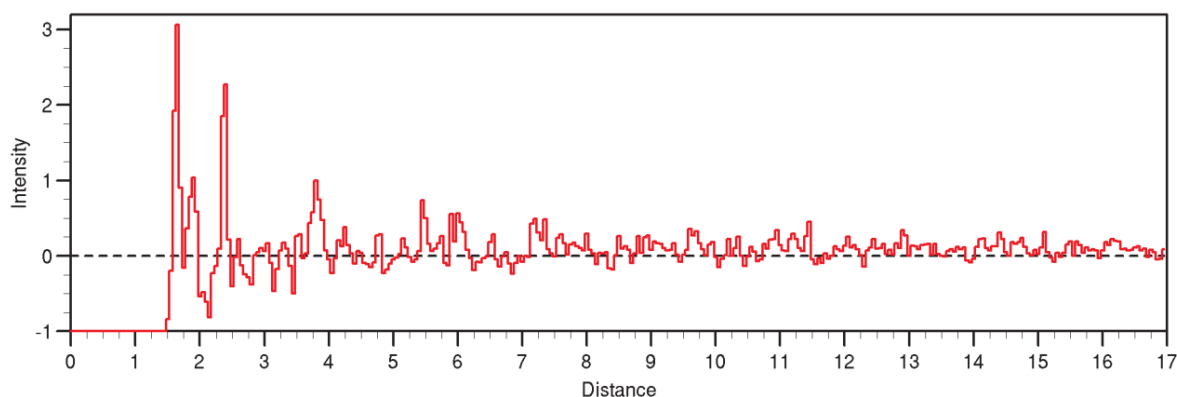


Рисунок 2.4: Пример fingerprint-вектора (из работы [22], вектор составляется из пиков гистограммы).

Полученный таким образом дескриптор представляет собой вектор из N реальных значений. С его помощью каждая структура изображается как точка в N -мерном пространстве. Для нахождения расстояния между N -мерными точками, используется мера Отиаи (косинусный коэффициент), что позволяет в дальнейшем сформировать группы «близких» по значению fingerprint структур. Лучшая структура из каждой группы доживает до следующего поколения.

В работе [23] приведено сравнение производительности кода USPEX с использованием техники fingerprint и без нее (кристалл MgNH). С применением fingerprint структура основного состояния находилась всегда, тогда как без неё - только в одной трети случаев, при этом расчеты занимали в три раза больше вычислительного времени.

Инициализация первого поколения.

Эффективность работы алгоритма сильно зависит от разнообразия индивидов в популяции. Естественным решением было бы генерировать первое поколение случайным образом. Однако, при полностью случайном способе размещения атомов в ячейке на выходе получается много однообразно стеклоподобных структур, как правило близких по энергии. Чтобы избежать этой ситуации, в коде USPEX есть несколько методов. В случае кластеров зарекомендовал себя метод с использованием точечных групп симметрий. Кластеры генерируются

путем случайного размещения атомов внутри эллипсоида, а затем они копируются с помощью операторов симметрии точечной группы. При этом атомы, находящиеся слишком близко, «усредняются» в один. Симметрии выбираются случайным образом. Если не удалось создать структуру с использованием данной симметрии, алгоритм переходит к следующей. Использование симметрий на старте не навязывает данный тип симметрии структурам в дальнейшем: операторы наследования и мутации их разрушают. Кроме случайной генерации структур, можно использовать «подсеивание» (seeding) известных структур. Интересующие структуры можно добавить на любом этапе расчета, не только в первое поколение. Размер первого поколения задается пользователем во входном файле.

Операторы.

Эволюционные операторы – способы преобразования индивидов для получения разнообразного потомства - являются характерной частью эволюционного алгоритма. Операторы можно разделить на две группы: мутации и наследование. Мутации преобразуют одну родительскую структуру в дочернюю. Операторы наследования производят потомка из двух родительских структур. На данный момент есть только один оператор наследования - heredity, производящий разрезание и склейку двух частей разных кластеров.

Heredity.

На данный момент это единственный оператор наследования (кроссинговер), то есть оператор, использующий структурную информацию от двух структур-родителей. Он берет две родительские структуры, разрезает их напополам, и склеивает две половины разных структур. Оба кластера поворачиваются на случайный угол вокруг случайно выбранной оси перед разрезанием. Производятся попытки нескольких разрезов, Разрезы делается недалеко от центра кластеров, от каждой структуры-родителя при этом берется не менее 30 %. Рассчитывается параметр порядка [24] структур (он близок по построению к модулю fingerprint-вектора), выбирается структура с наибольшим его значением. Так как в результате в структуре может не хватать атомов до нужного состава, или наоборот, могут появиться лишние, производится добавление или удаление атомов соответствующего типа.

Пермутация.

Этот оператор меняет местами два разных типа атомов. Такая перестановка позволяет разнообразить структуры в популяции при минимальной затрате вычислительных ресурсов.

Софтмутация (мутация вдоль мягкой моды).

Этот оператор сдвигает каждый атом в направлении мягкой моды: собственного вектора динамической матрицы с наименьшим ненулевым собственным значением [23]. Для того, чтобы оператор был эффективен по вычислительным ресурсам, динамическая матрица строится из коэффициентов жесткости связи, в которой все атомные массы приравниваются единице [25]. При этом делается пробный сдвиг как в положительную, так и в отрицательную стороны относительно векторов. Этот оператор улучшает энергию структуры в 79 % случаев [23]. Такая эффективность объясняется тем, что этот оператор соответствует сдвигу в сторону наиболее низкого потенциального барьера в пространстве конфигураций, что соответствует сдвигу в сторону более глубокого локального минимума [26].

В коде USPEX есть также оператор случайной мутации, который смещает каждый атом в случайном направлении. Этот оператор редко приводит к улучшению структуры, и поэтому используется, только если исчерпаны все возможности для софтмутации и пермутации.

Релаксация и расчет энергии.

Предсказание структуры кластера (наночастиц) имеет одну особенность: для согласования с широко используемыми кодами (VASP, Quantum ESPRESSO) необходимы периодические граничные условия. Используется подход «суперячейки»: кластер в «маленькой ячейке», окружен вакуумом - «большая ячейка» (размер вакуума обычно составляет около 10 Å). Если вокруг наночастицы имеется достаточно «вакуума», чтобы исключить ее взаимодействие с ее периодическими повторениями, это дает надежные результаты. Операторы вариации не действуют в пустом пространстве, а работают с «маленькой ячейкой» - минимальным прямоугольником вокруг наночастицы.

В диссертационной работе используется код USPEX в режиме поиска структуры нанокластеров. Этот код изначально разрабатывался для задач кристаллографии, в нем также есть режим работы с поверхностями [27].

Метод одновременной глобальной оптимизации многих структур USPEX-varcomp.

В настоящем разделе дается краткий обзор метода USPEX-varcomp [28] — расширения USPEX, который использовался во всех дальнейших расчетах диссертационной работы (главы 3 и 5). Это расширение позволяет совместно рассчитывать атомные структуры в большой группе кластеров с близким составом. В основе этого метода лежит наблюдение, что структуры кластеров, имеющих близкий состав, часто похожи друг на друга. По этой причине обмен информацией между отдельными кластерами сильно (в десятки раз) ускоряет процесс поиска (см. рис. 2.5).

По сравнению с базовым кодом USPEX были реализованы два основных нововведения. Во-первых, отбор наиболее приспособленных конфигураций (отбор лучших родителей) производится на равных основаниях для кластеров всех составов. Во-вторых, были разработаны новые вариационные операторы, обеспечивающие передачу структурной информации между кластерами разного состава.

Новая процедура отбора наилучших индивидов существенно использует «магические» кластеры. Кластер считается магическим, если пара таких кластеров устойчива к переносу одного атома между ними. То есть, кластер с формулой $X_n Y_k$ должен удовлетворять условию: $\Delta E(n, k) = \min(\Delta E(n), \Delta E(k)) > 0$, где $\Delta E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$. После нахождения (нерегулярного) набора всех магических кластеров и расчета их энергий, строится эталонная энергетическая поверхность $E_{\text{ref}}(n)$. Эта поверхность конструируется была как кусочно-линейная интерполяция энергий «магических» кластеров по всей заданной области композиций. Конфигурация выбирается в качестве родительской для генерации следующего поколения, если ее энергия оказывается достаточно близкой к эталонной поверхности «магических» кластеров $E_{\text{conf}}(n) - E_{\text{ref}}(n) \leq \Delta E_{\text{sel}}$ (ΔE_{sel} определяется так, чтобы доля наилучших конфигураций составляла 60 - 80% от поколения). Важно, что глобальная термодинамическая стабильность кластеров в данном построении не требуется. Такая глобальная стабильность принципиально не может быть обеспечена, так как любая система кластеров является нестабильной по отношению к увеличению их размеров или слиянию.

В методе USPEX-varcomp также используются все вариационные операторы, применяемые в стандартном методе USPEX (см. раздел 2.2). Так как для обмена структурной информацией между кластерами разного состава из этих операторов подходит только тип heredity, то были созданы три новых вариационных оператора. Они включают: трансмутацию (изменение химической идентичности случайно выбранных атомов), удаление или добавление одного атома в кластер. Новые операторы добавления / удаления атомов обычно не создают новых структурных мотивов, а передают найденную удачную структуру одного кластера его соседям, обеспечивая тем самым более тщательный поиск наилучших структур в низкоэнергетических областях ландшафта.

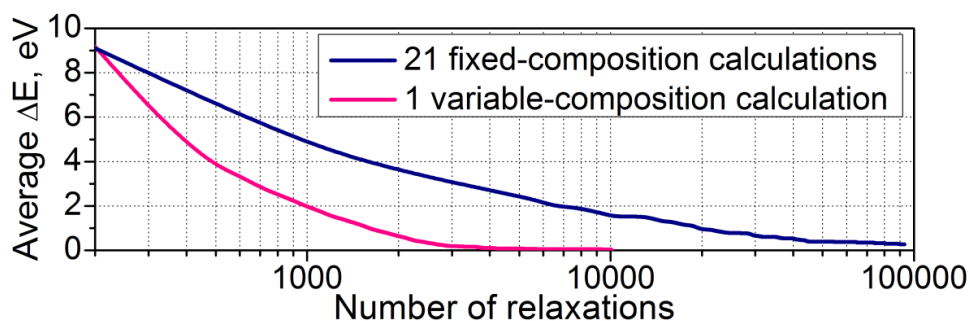


Рисунок 2.5: Из статьи [28]. Сравнение скорости сходимости расчета методом USPEX-varcomp и расчетов стандартным методом (USPEX с фиксированным составом). Приведены усредненные по всем составам отклонения энергии кластеров Si_nO_m ($n = 6 - 8$, $m = 10 - 16$) от основных состояний в зависимости от числа релаксаций. Расчет энергии производился методом MNDO. На рисунке используется логарифмическая шкала.

Глава 3

Атомные и термодинамические свойства кластеров кремний - водород.

В настоящей главе приводятся результаты эволюционного поиска оптимальных структур кластеров Si_nH_{2m} в широком диапазоне составов $n \leq 21$, $2m \leq 30$. Данное исследование сосредоточено на двух основных вопросах: (1) как возрастающая пассивация влияет на структуру и свойства кластеров Si_nH_{2m} и (2) каковы условия перехода из аморфного состояния в кристаллическое. При поиске ответа на первый вопрос были исследованы характерные изменения структуры кластеров, устойчивость ансамбля частиц, а также колебательные спектры атомов. На основе этой информации была построена фазовая P - T диаграмма кластеров Si-H, которая показывает границы аморфного и кристаллического состояний, что исчерпывающе отвечает на вопрос (2). В конце главы обсуждается возможное обобщение приведенных результатов на более крупные квантовые точки и нанокристаллиты кремния. Основу содержания данной главы составили результаты автора, опубликованные в работе [29].

3.1 Методы расчета.

Расчет стабильных структур кластеров Si_nH_{2m} проводился с использованием техники USPEX-varcomp [28], позволяющей проводить одновременную глобаль-

ную оптимизацию структуры большого числа кластеров, покрывающих широкий диапазон составов. Этот метод работает в 5-50 раз быстрее, чем стандартный метод USPEX [30] (подробности работы методов USPEX и USPEX-varcomp описаны в разделе 2.2), на котором он основан. Для дальнейшего ускорения процедуры мы сначала выполнили поиск в сочетании с полуэмпирическим подходом AM1 [31], а затем соответствующие результаты были использованы в качестве начального набора атомных конфигураций для поиска USPEX, использующего вычисление энергии в рамках ТФП и соответствующую релаксацию структуры к конфигурации, отвечающей локальному минимуму энергии. В расчете ТФП использовались обобщенное градиентное приближение для обмена и корреляции [32] и метод PAW для решения уравнения Кона–Шэма [33], реализованный в коде VASP [34]. При расчете использовался метод суперячеек с шириной вакуумного зазора между кластерами равной 8 Å. Завершающее уточнение было выполнено с помощью квантово-химического пакета программ Gaussian16 [35] с базисным набором 6-311+G(2d, p) [36] и трехпараметрическим гибридным функционалом Беке с нелокальным корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (B3LYP) [37, 38]. Требуемые для вычисления свободной энергии при конечной температуре колебательные спектры кластеров были также получены с помощью кода Gaussian.

3.2 Оптимальная структура кластеров Si_nH_{2m} .

Вышеописанная вычислительная схема позволила рассчитать оптимальную структуру всех кластеров Si_nH_{2m} в широком непрерывном диапазоне составов с $n \leq 21$ и $2m \leq 30$ (кроме $2m \leq 2n + 2$ при низких n). Структуры всех кластеров Si_nH_{2m} , найденных в данных расчетах, либо хорошо согласуются с предыдущими публикациями [39, 40], либо соответствуют еще более низким энергиям [41–43]. При увеличении пассивации структура всех рассмотренных кластеров Si_nH_{2m} претерпевает несколько характерных изменений. Эти изменения хорошо заметны в серии $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ со степенью пассивации $2m$, изменяющейся от 0 до 26, которая показана в качестве примера на рис. 3.1.

Из рисунка 3.1 видно, что структуры кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ с увеличением содержания водорода проходят три последовательных стадии: (i) аморфные кла-

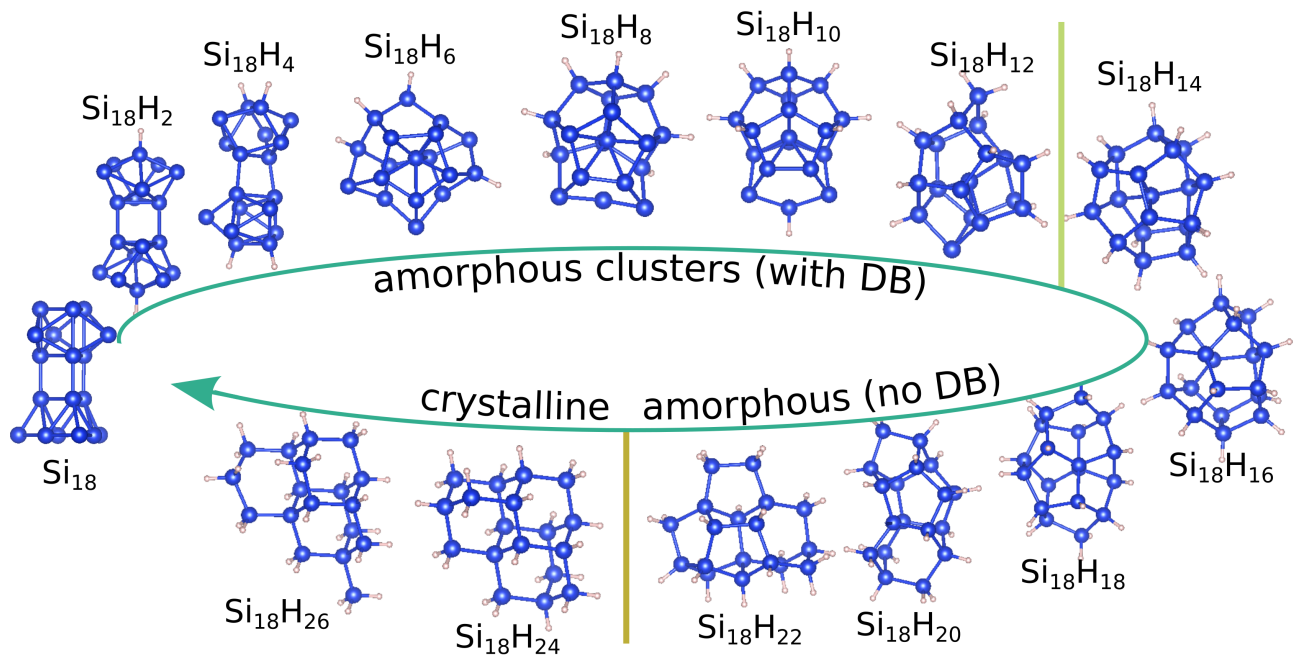


Рисунок 3.1: Структуры кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$.

стеры 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 четкие отличительные черты. Аморфные кластеры первого типа обладают низкой пассивацией, что стимулирует сильную реконструкцию их атомного строения. В то время как четырехкоординированные атомы Si (4c-Si) характерны для объемного кремния, кластеры $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ первого типа содержат значительное количество атомов 3c-, 5c- и 6c-Si. Каждый атом 3c-Si, не имеющий H-пассивации, обеспечивает одну оборванную связь и, возможно, одну зарядовую ловушку. Наличие дефектов 3c-Si значительно увеличивает полную энергию кластера (около 1 эВ на один атом Si). Другой причиной роста энергии являются атомы 5c- и 6c-Si. Такие более скоординированные дефекты обычно имеют угол между связями Si - Si - Si $80\text{--}90^\circ$ или меньше вместо тетраэдрического угла 109.5° . Слишком малые углы между связями значительно увеличивают полную энергию и ослабляют взаимодействие атомов 5c- и 6c-Si с другими атомами кремния, поэтому их межатомные расстояния больше на $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}$ по сравнению с правильно связанными атомами 4c-Si. Общее количество дефектов 3c-, 5c- и 6c- постепенно

уменьшается с 12 до 2, при переходе от $m = 0$ до $m = m_{\text{ДВ}}$ и становится равным нулю в аморфных кластерах второго типа и кристаллических кластерах.

Несмотря на отсутствие 3с-, 5с- и 6с- дефектов, при дальнейшем добавлении атомов водорода (но при $2m < 2m_{\text{cryst}}$) кластеры все еще остаются аморфными. Аморфность кластеров второго типа видна, в частности, по наличию в их структуре пятичленных колец Si. Добавление большего количества водорода уменьшает количество таких колец, в то время как количество шестичленных колец увеличивается. Процесс аморфизации в основном контролируется энергетикой оборванных связей. Энергия оборванных связей высока, поэтому оптимальная структура кластера сокращает их количество до допустимого минимума. Чтобы проследить этот процесс, мысленно удалим два атома H, создав тем самым пару оборванных связей на поверхности кластера. Все способы их аннигиляции сводятся к перестройке структуры кластера с целью объединения двух оборванных связей в одну новую связь Si-Si. Такой механизм очень эффективен: он приводит к отсутствию оборванных связей в аморфных кластерах второго типа при $m_{\text{ДВ}} + 1 \leq m \leq m_{\text{cryst}} - 1$, однако его возможности ограничены максимальным количеством новых связей Si-Si, которые могут быть образованы. Когда водородная пассивация мала, то аннигиляция всех оборванных связей с помощью такого механизма оказывается невозможной, так как требует чрезмерной деформации атомной структуры кластера (подробнее это будет рассмотрено в разделе 3.4), и устранить все оборванные связи становится невозможно. Именно такая ситуация имеет место в аморфных кластерах 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 Å. Эти кластеры не имеют оборванных связей, потому что число атомов водорода в них достаточно велико, чтобы пассивировать все электронные связи, разорванные при образовании поверхности. Рис. 3.2 иллюстрирует соответствие расположения атомов в кристаллическом кластере структуре объёмного кристалла. Все Si-Si связи, разорванные в процессе вырезания, пассивированы водородом. Заметим, что данный способ вырезания кластера отвечает наименьшему числу оборванных связей. При другом "вырезании" число оборванных связей может увеличиться. Например, кластеры $\text{Si}_{18}\text{H}_{24}$, и $\text{Si}_{18}\text{H}_{26}$, по-разному вырезанные из кристалла кремния

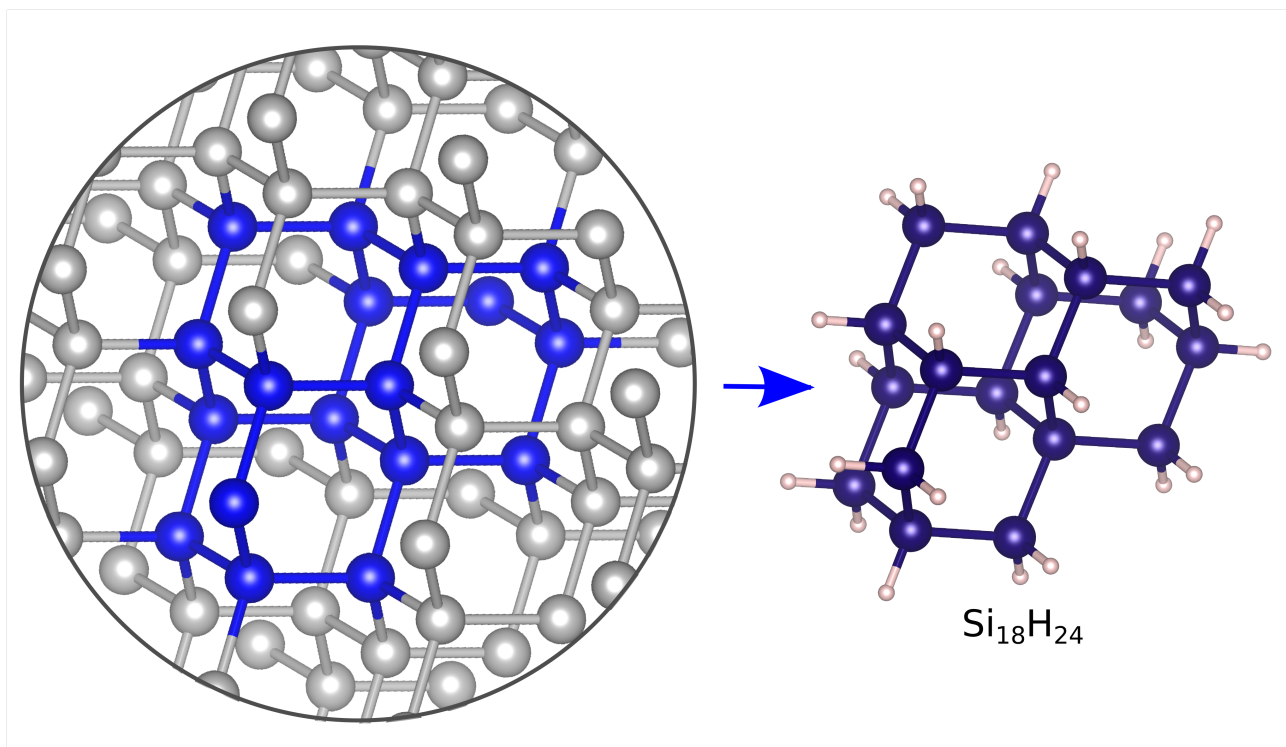


Рисунок 3.2: Иллюстрация "вырезания" кристаллического кластера из объемного кристалла

со структурой алмаза, имеют разное число разорванных Si-Si связей (24 и 26 соответственно).

Отметим, что изменения энергии аморфного и кристаллического состояний слева и справа от граничной пассивации m_{cryst} сильно асимметричны. При $m = m_{\text{cryst}} - 1$ энергия кристаллического состояния превосходит энергию аморфного состояния на несколько эВ (на кластер), тогда как при $m = m_{\text{cryst}} + 1$ выигрыш в энергии за счет образования кристаллического состояния составляет всего 0.1 эВ или меньше. По этой причине возникновение кристаллического изомера практически невозможно даже при повышенной температуре, если $m < m_{\text{cryst}}$, в то время как при $m \geq m_{\text{cryst}}$ аморфные изомеры могут вполне составлять конкуренцию кристаллическим кластерам. Эти закономерные изменения характерны для всех рассчитанных кластеров. Конечно, рост размера кластера увеличивает параметры $m_{\text{DB}}(n)$ и $m_{\text{cryst}}(n)$, которые определяют границы аморфного и кристаллического типов. В самых маленьких кластерах ($\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$) первый тип имеет место при $2m \leq 10$, а в самых больших ($\text{Si}_{21}\text{H}_{2m}$) - при $2m \leq 14$. Переход в кристаллическое состояние происходит при $2m = 2m_{\text{cryst}}(n) = n + 6$ для четных n и при $n + 7$ для нечетных. Именно такое

количество атомов водорода необходимо для пассивирования всех разорванных связей на поверхности кристаллических кластеров с минимальной пассивацией. Интересно, что кристаллическая структура кластеров Si_nH_{2m} может быть двух типов: алмазная ($n = 10, 11, 14, 15, 17-19, 21$) и лонсдейлит (гексагональный алмаз) ($n = 12, 13, 16, \text{ и } 20$). Отметим, что нанокремний со структурой лонсдейлита наблюдался в экспериментах при высоком давлении [44].

3.3 Термодинамическая устойчивость.

В большинстве случаев объектом экспериментального исследования является не изолированная частица, а ансамбль наночастиц. Для стабильности ансамбля образующие его частицы должны быть устойчивы по отношению к перераспределению атомов между ними. В частности, кластеры Si_nH_{2m} устойчивы к перераспределению атомов кремния и молекул H_2 при выполнении следующего условия:

$$\Delta E_{\min}(n, 2m) = \min \{ \Delta E_{\text{Si}}(n, 2m), \Delta E_{\text{H}_2}(n, 2m) \} > 0 \quad (3.1)$$

Здесь мы обозначили разности энергий кластеров второго порядка как $\Delta E_{\text{Si}}(n, 2m) = E(n+1, m) + E(n-1, m) - 2E(n, 2m)$ и $\Delta E_{\text{H}_2}(n, 2m) = E(n, 2(m+1)) + E(n, 2(m-1)) - 2E(n, 2m)$. Для анализа влияния пассивации на стабильность кластеров Si_nH_{2m} была построена карта величины $\Delta E_{\min}(n, 2m)$ в координатах $(n, 2m)$ (рис. 3.3).

Видно, что аморфные кластеры первого типа ($m \leq m_{\text{DB}}(n)$) в основном нестабильны ($\Delta E_{\min} \leq 0$), хотя есть несколько исключений, таких как Si_{12}H_6 и Si_{14}H_8 . Аморфные кластеры второго типа ($m_{\text{DB}}(n) < m < m_{\text{cryst}}(n)$) гораздо более устойчивы: два хребта стабильности идут вдоль линии $m = m_{\text{CH}}(n)$ (ее значение поясняется ниже) и линии кристаллизации в структуру алмаза. Отсутствие заметного повышения устойчивости при кристаллизации в структуру лонсдейлита означает, что процесс кристаллизации алмаза, вероятно, является предпочтительным. Отметим также менее выраженный гребень устойчивости при $m > m_{\text{cryst}}$, идущий вдоль линии $2m = 2n + 2$, соответствующий древовидным структурам с максимальной пассивацией (насыщенные силаны).

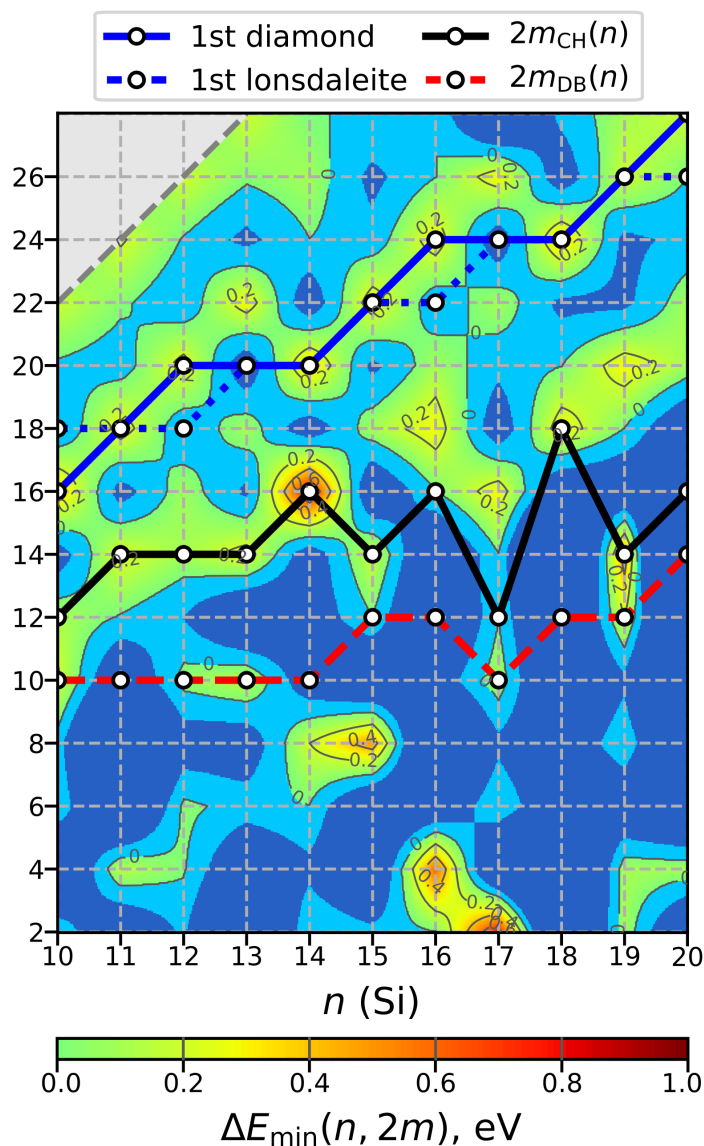


Рисунок 3.3: Карта стабильности кластеров Si_nH_{2m} .

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_{H_2} - энергия молекулы H_2). В качестве примера на рисунке 3.4 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 Si_{18} и $\text{Si}_{18}\text{H}_{18}$. Этот пример является частным случаем общего соотношения для ансамбля кластеров Si_nH_{2m} с заданным n и $0 < m < m_{\text{CH}}(n)$:

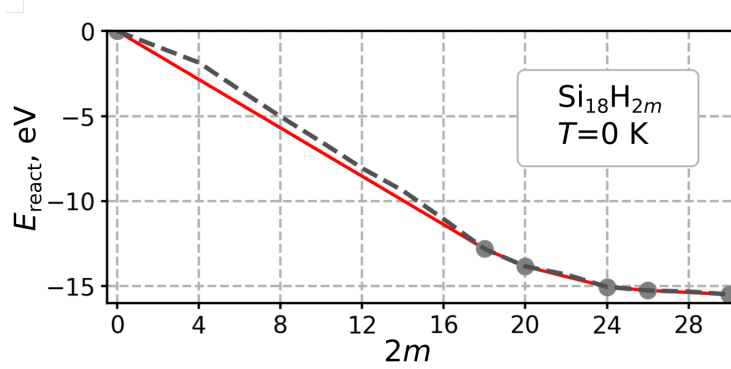
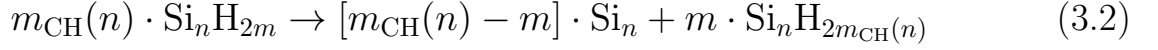


Рисунок 3.4: Энергия реакции кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ (черная линия) и ее выпуклая огибающая (красная линия).

Из рис. 3.4 видно, что эта нестабильность характерна для аморфных кластеров с низкой пассивацией. Процесс распада может драматически изменять оптические свойства кластеров и наночастиц. Если кластер Si_nH_{2m} не имеет оборванных связей или ловушек, но $m_{\text{ДВ}}(n) < m < m_{\text{CH}}(n)$, то ансамбль таких кластеров распадется и будет содержать кластеры Si_n , которые определенно имеют оборванные связи. В крупных наночастицах Si_nH_{2m} возможен аналог этого разложения: водород на поверхности частицы может пространственно перераспределиться, образуя непассивированные и хорошо пассивированные области. В этой связи следует отметить сильную пространственную неоднородность в электронной структуре, ширине щели НОМО-LUMO и распределении глубоких ловушек заряда, обнаруженную на поверхности пассивированных водородом нанокристаллов кремния с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии [45].

Полученные в ходе первопринципных расчетов энергии глобально оптимизированных кластеров позволяют построить фазовую P - T диаграмму кластеров Si_nH_{2m} с заданным значением n и варьируемым m . Такая диаграмма описывает фазы Si_nH_{2m} , возникающие в ансамбле кластеров Si_n , погруженном в атмосферу молекулярного водорода с давлением P и температурой T . Фазовые границы определяются из условия равенства химических потенциалов ансамбля кластеров Si_nH_{2m} и газа H_2 на добавление (удаление) одной молекулы водорода.

$$\mu_{\text{clust}}(n, 2m, T) = \mu_{\text{H}_2}(P_a, T) + k_B \ln \left(\frac{P}{P_a} \right) \quad (3.3)$$

где P_a - атмосферное давление. Предположим сначала для простоты, что положения атомов в кластерах фиксированы. При таком предположении кластеры неподвижны и их давление равно нулю (в (3.3) и всех дальнейших формулах оно опущено). Кроме того, сделанное предположение означает игнорирование вклада тепловых колебаний атомов в свободную энергию, т.е.

$$F(n, 2m, T) = E(n, 2m) \quad (3.4)$$

Рассмотрим химический потенциал кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ в области от $m = 0$ до $m = m_{\text{CH}}$ (до $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m_{\text{DB}}}$, $2m_{\text{DB}} = 18$) которая соответствует переходу от чистого кремния к аморфным кластерам 2-ого типа, и вблизи границы кристаллизации $2m_{\text{cryst}} = 24$, а также химический потенциал газообразного водорода. На рисунке 3.5 построена зависимость данных химических потенциалов от температуры при $P = P_{\text{atm}}$.

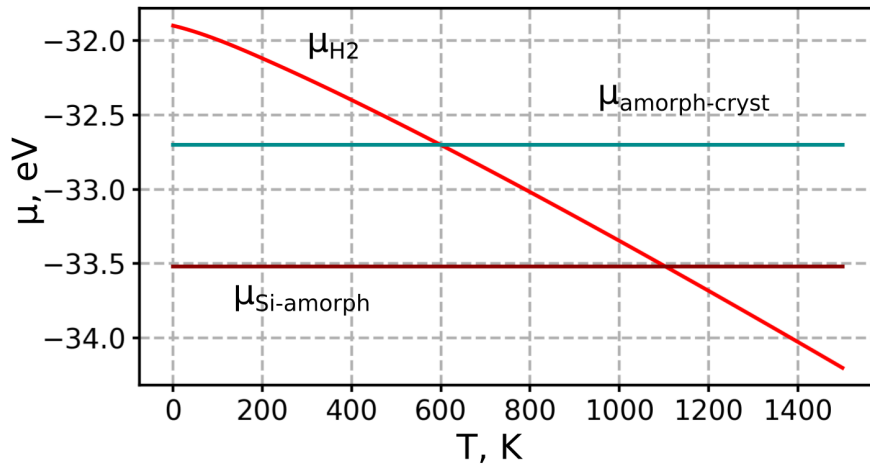


Рисунок 3.5: Сравнение химического потенциала газа водорода (красная линия), и химических потенциалов кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ при фазовых переходах чистый кремний - аморфная структура (зеленая линия) и аморфная - кристаллическая структура (коричневая линия) при давлении 1 атм.

Из этого рисунка видно, что при атмосферном давлении переход аморфная - кристаллическая структура должен иметь место при $T \approx 600$ К, а переход Si_n - аморфные кластеры - при $T \approx 1100$ К. На основании этого рисунка можно также сделать вывод, что точности расчетов, сделанных с помощью теории

функционала плотности (ТФП) достаточно для оценки условий фазовых переходов.

На рис. 3.6 приведена фазовая диаграмма ансамбля кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$. При её построении не учитывался вклад тепловых колебаний атомов в свободную энергию кластеров. Кроме того, все аморфные кластеры 2-ого типа рассматривались как одна аморфная фаза. Соответственно все кластеры с кристаллической структурой, независимо от их состава, также считались одной кристаллической фазой. Благодаря введению таких обобщенных фаз, диаграмма на рис. 3.6 имеет универсальный вид и зависит от числа атомов кремния только опосредовано, через положение фазовых границ. Подобные фазовые P - T диаграммы были построены для ансамблей кластеров с разным числом атомов кремния от $n=10$ до $n=21$. Все они имеют один и тот же характерный вид и отличаются только сравнительно небольшими сдвигами фазовых границ. При высоких температурах и низких давлениях химический потенциал водорода имеет низкие отрицательные значения рис. 3.5. Для кластеров кремний - водород такие значения лежат ниже перехода $\text{Si}_n - \text{Si}_n\text{H}_{m_{\text{CH}}}$, что приводит к доминированию в этой P - T области кластеров чистого кремния Si_n . При понижении температуры химический потенциал газа водорода повышается, и происходит постепенный переход через границы m_{CH} и m_{cryst} .

Такие фазовые диаграммы характеризуют общие процессы, происходящие при увеличении степени пассивации кластеров. Однако, для более точного определения границ фаз требуется провести дальнейшие уточнения, а именно учесть вклад колебаний решетки кластеров в свободную энергию Гиббса $F(n, 2m, T)$.

3.4 Фононные спектры.

Спектр колебаний атомов вблизи положений равновесия является важной характеристикой атомного строения кластера. Он, в частности, определяет температурную зависимость свободной энергии и других термодинамических величин, характеризует устойчивость кластера к небольшим искажениям его структуры. На рис. 3.7 даны рассчитанные спектры атомных колебаний кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$, показывающие как меняется колебательный спектр при увеличении степени пассивации от $2m = 0$ до $2m = 26$. Непассивированный кластер

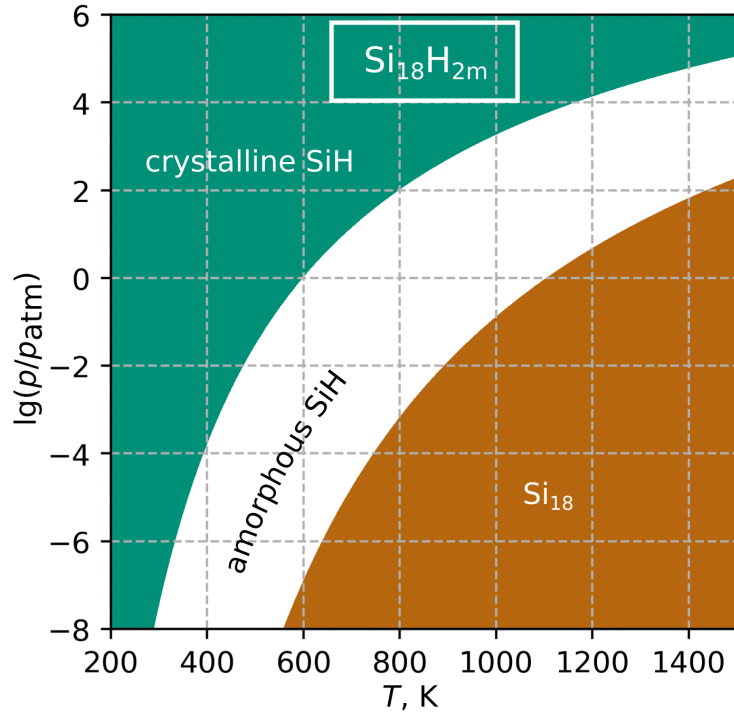


Рисунок 3.6: Фазовая P - T диаграмма кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$, построенная без учета вклада тепловых колебаний атомов кластеров.

Si_{18} имеет 48 мод колебаний с частотами $\omega_i \leq 500 \text{ cm}^{-1}$. Пассивация поверхностных атомов кремния $2m$ атомами водорода приводит к дополнительным $6m$ колебательным модам. Их грубо классифицируют как $4m$ колебаний изгиба и $2m$ колебаний растяжения связей Si-H с соответствующими частотами $\omega^\perp \approx 600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega^\parallel \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4а). В общем случае, кластер Si_nH_{2m} имеет $3 \cdot (n + 2m - 2)$ мод колебаний, а именно: $3 \cdot (n - 2)$ колебаний типа Si-Si, $4m$ колебаний изгиба и $2m$ колебаний растяжения связей Si-H. Из-за большой разницы масс атомов $M_{\text{Si}}/M_{\text{H}} \approx 28$, $3 \cdot (n - 2)$ ветвей спектра с самыми низкими частотами соответствуют колебаниям Si-Si, слегка гибридизированным с изгибными колебаниями Si-H. С качественной точки зрения средняя частота низших $3(n - 2)$ колебаний типа Si-Si может быть рассмотрена как характеристика жесткости кремниевого каркаса кластеров, удобная для их сравнения.

На рис. 3.8 показаны средние частоты колебаний Si-Si в кластерах Si_nH_{2m} ($\bar{\omega}_{\text{Si-Si}}$) для $n = 10, 14, 18$ и 21 как функции приведенной пассивации m/m_{cryst} . Если характеризовать жесткость кремниевого каркаса с помощью средней силовой постоянной между атомами кремния $A_{\text{Si-Si}}$, то она примерно равна $M_{\text{Si}} \cdot \bar{\omega}_{\text{Si-Si}}^2$. Как видно из рис. 3.8, среди кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ наибольшей жестко-

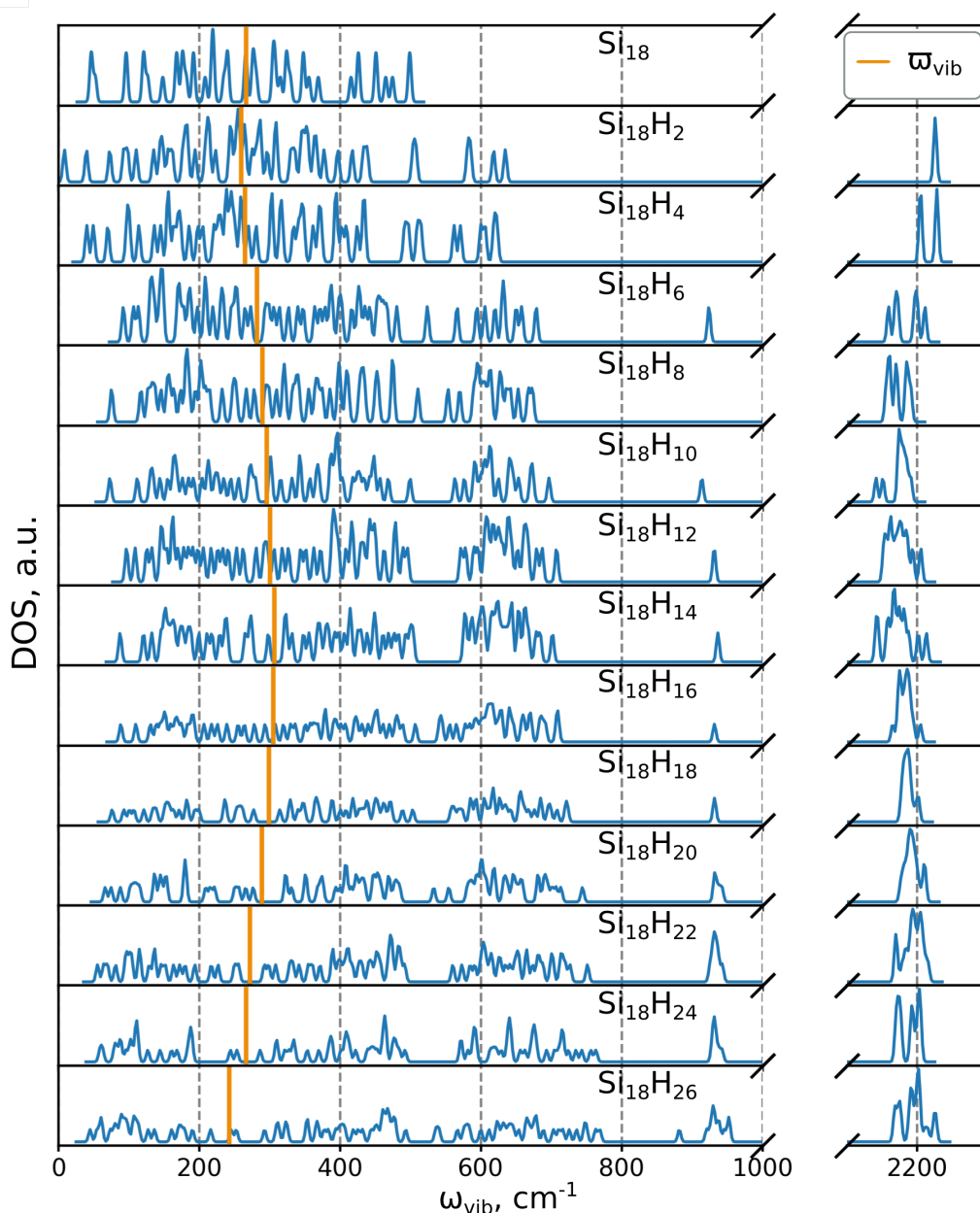


Рисунок 3.7: Фононные спектры кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$.

стью обладает кластер $\text{Si}_{18}\text{H}_{14}$, который имеет максимальное количество связей Si-Si ($N_{\text{Si-Si}} = 29$), углы между связями, близкие к тетраэдрическому (109.5°), и ни одной оборванной электронной связи. Для сравнения, кристаллический кластер $\text{Si}_{18}\text{H}_{24}$ имеет только 24 связи Si-Si, в то время как кластер Si_{18} , не содержащий водорода, имеет три оборванные связи и углы между Si-Si связями, которые сильно отличаются от тетраэдрического. В этих кластерах жесткость на 30% ниже, чем в $\text{Si}_{18}\text{H}_{14}$. Интересно, что объемный кристаллический кремний имеет $\bar{\omega}_{\text{Si-Si}} = 331 \text{ cm}^{-1}$, тогда как кластер $\text{Si}_{18}\text{H}_{14}$ имеет $\bar{\omega}_{\text{Si-Si}} = 307 \text{ cm}^{-1}$, то есть самый жесткий кластер все же немного мягче объемного Si. Подобное по-

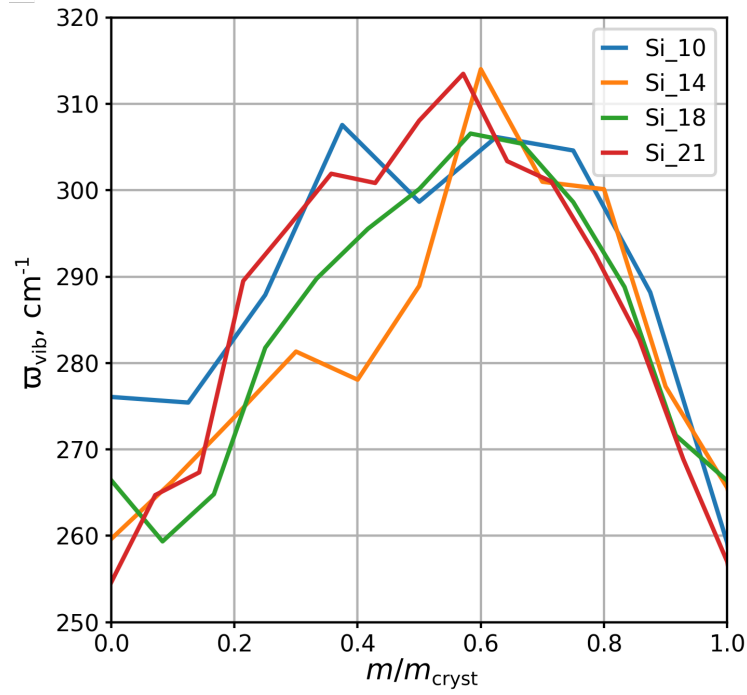


Рисунок 3.8: Средние частоты $\bar{\omega}_{\text{Si-Si}}$ кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, $\text{Si}_{14}\text{H}_{2m}$, $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ и $\text{Si}_{21}\text{H}_{2m}$.

ведение наблюдается во всех кластерах Si_nH_{2m} , которые имеют максимальную жесткость Si-каркаса при $m/m_{\text{cryst}} \approx 0.6$, что соответствует границе $m_{\text{ДВ}}(n) + 1$ между первым и вторым типами аморфных кластеров (см. Рис. 3.3 и 3.8).

Отметим, что согласно критерию плавления Линдемманна температура плавления (T_m) пропорциональна жесткости материала, поэтому наиболее высокая тугоплавкость кластеров ожидается на линии $m = m_{\text{ДВ}}(n) + 1$. Эти факты показывают, что линия $m_{\text{ДВ}}(n) + 1 \approx m_{\text{СН}}(n)$ не является формальной конструкцией, а является линией фундаментальных изменений свойств аморфных кластеров Si_nH_{2m} : структурных, термодинамических и механических.

Как было отмечено в разделе 3.3, колебания решетки определяют температурную зависимость в свободной энергии Гиббса. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$F(n, 2m, T) = E(n, 2m) + T \sum_{i=1}^{N(n, 2m)} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_{\text{B}}T} \right) \right] \quad (3.5)$$

В этом уравнении ω_i - это частота i -й моды колебаний, а $N(n, 2m) = 3(n + 2m) - 6$ - общее количество мод колебаний в Si_nH_{2m} кластере. Используя уравнения (3.3, 3.5) и спектры атомных колебаний в кластерах, уточним резуль-

таты, полученные разделе 3.3. Результаты расчетов химических потенциалов в кластерах $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$, учитывающих вклад колебаний атомов в свободную энергию, представлены на рис. 3.9.

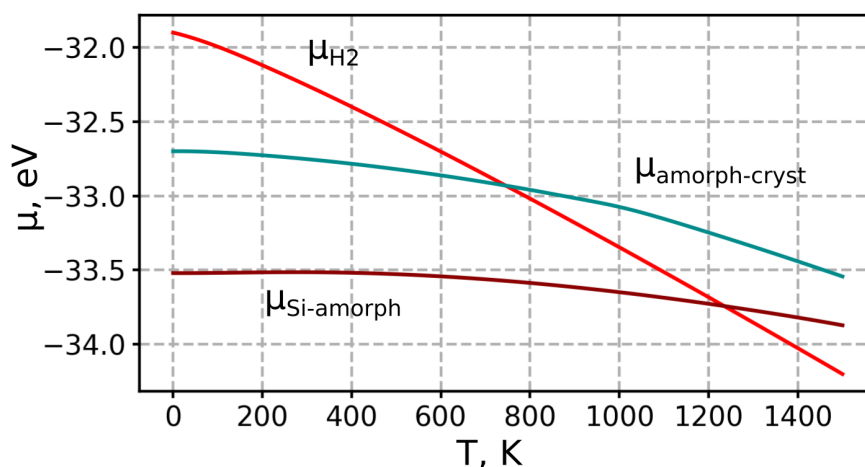


Рисунок 3.9: Сравнение химического потенциала газа водорода (красная линия), и химических потенциалов кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ при фазовых переходах чистый кремний - аморфная структура (зеленая линия) и аморфная - кристаллическая структура (коричневая линия). Учен вклад колебаний решетки в химический потенциал кластеров.

В отличие от рис. 3.5, при учете атомных колебаний зависимость химического потенциала кластера от температуры является монотонно убывающей функцией (рис. 3.9). Это, в свою очередь, оказывает влияние на вид фазовой диаграммы: теперь появление кристаллической фазы при высоких температурах требует давления водорода на два порядка меньше (см рис. 3.10). При высоких температурах граница фаз « Si_n - аморфные кластеры» также сдвигается по давлению, однако величина этого сдвига значительно меньше - всего один порядок и или несколько меньше. Столь сильное влияние колебаний решетки именно на переход аморфная - кристаллическая структура, связано с особенностями изменения фононного спектра кластеров Si-H при росте пассивации. Из формул 3.3 и 3.5 следует, что наибольший вклад в температурную зависимость химического потенциала дают атомные колебания с низкой частотой и сильной зависимостью частоты от числа атомов водорода. Как видно из рис. 3.8, такие особенности спектра наиболее ярко проявляются в кластерах с $m = m_{\text{cryst}}$, что и объясняет эффект сильного сдвига границы кристаллизации с температурой.

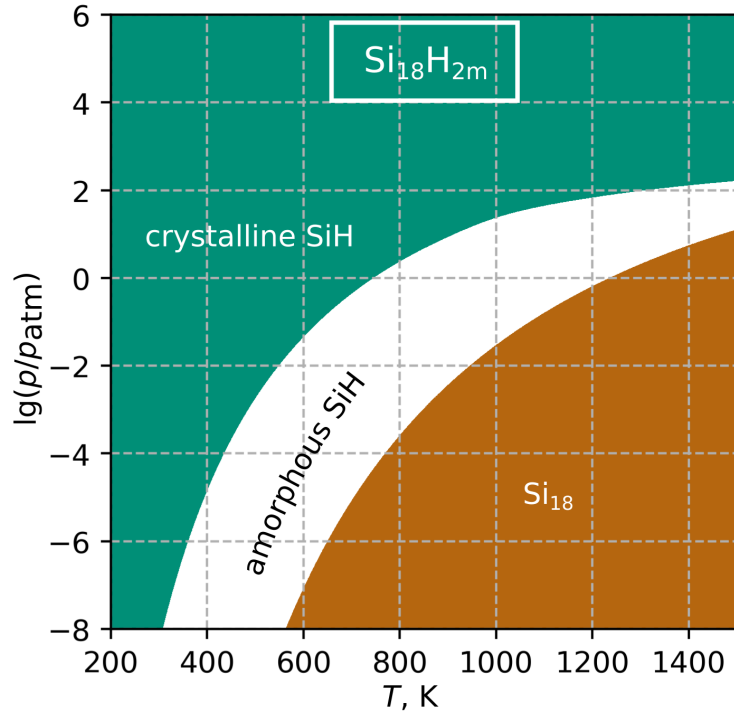


Рисунок 3.10: Фазовая P - T диаграмма кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$ с учетом фононного вклада.

3.5 Фазовая диаграмма.

Фазовая диаграмма наночастиц Si-H может быть ценным источником информации для улучшения процессов технологии синтеза нанокристаллов кремния. Поскольку свойства наночастиц существенно зависят не только от их состава, но и от размера, этот факт должен отразиться и на характере фазовой диаграммы. В ней в первую очередь должны быть отражены общие черты присущие частицам всех размеров, а также показаны изменения, обусловленные размером частиц. Используя уравнения (3.3, 3.5) и рассчитанные из первых принципов спектры атомных колебаний, не составляет труда вычислить фазовую P - T диаграмму для каждой группы кластеров Si_nH_{2m} с заданным n . Требуемые для расчета значения химического потенциала $\mu_{\text{clust}}(n, 2m, T)$ находятся по наклону огибающей к свободной энергии $F(n, 2m, T)$, рассматриваемой как функция от m . Такая фазовая диаграмма будет описывать P - T условия, при которых стабильные кластеры из этой группы находятся в равновесии с газом H_2 .

Проведённые нами расчеты показали, что фазовые P - T диаграммы, вычисленные для кластеров с различным числом атомов кремния, имеют много общих черт. Чтобы выявить их, были рассмотрены три основные фазы: кластеры кремния Si_n , не содержащие водорода; аморфные кластеры, имеющие пассивацию в области $m_{\text{CH}}(n) \leq m < m_{\text{cryst}}(n)$; и кристаллические кластеры. 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 выпуклой огибающей функции $F(n, 2m, T)$ в данной области пассивации ($(\mu_{\text{CH}}(n, T))$). Граница между аморфной и кристаллической фазами (переход из аморфного в кристаллическое состояние) задается наклоном $F(n, 2m, T)$ при $m \approx m_{\text{cryst}}(n)$ ($\mu_{\text{cryst}}(n, T)$). На рис. 3.11 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. Небольшие изломы на этих зависимостях отражают нерегулярный характер изменения структуры кластеров с размером.

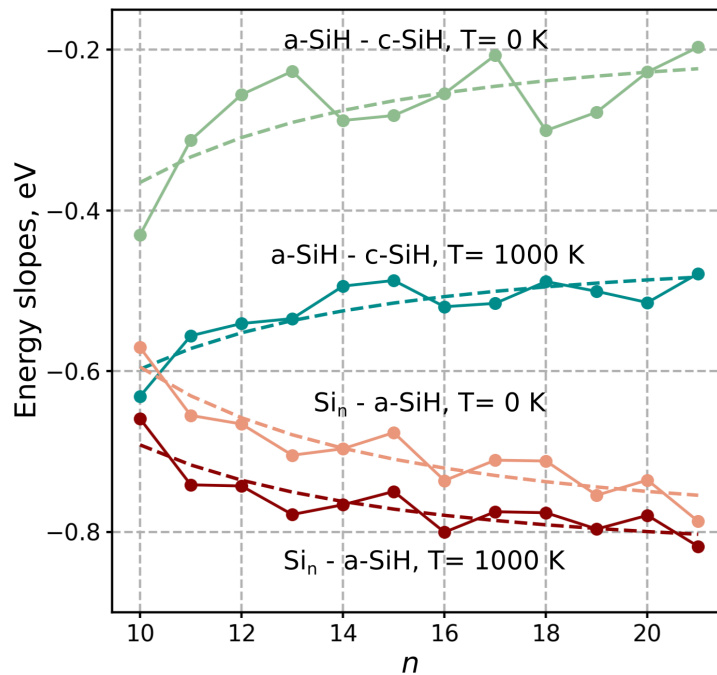


Рисунок 3.11: Значения химического потенциала в кластерах Si_nH_{2m} при температурах $T=0$ К и $T=1000$ К, соответствующие границе "кластеры Si_n - аморфные кластеры Si-H" и границе кристаллизации.

Чтобы выявить основные изменения термодинамических величин с увеличением размера кластеров, мы выполнили гладкую интерполяцию $\mu_{\text{CH}}(n, T)$ и $\mu_{\text{cryst}}(n, T)$ используя функции типа $\bar{\mu}(n, T) = \mu_0(T) + \mu_2(T)/n^2$. Параметры

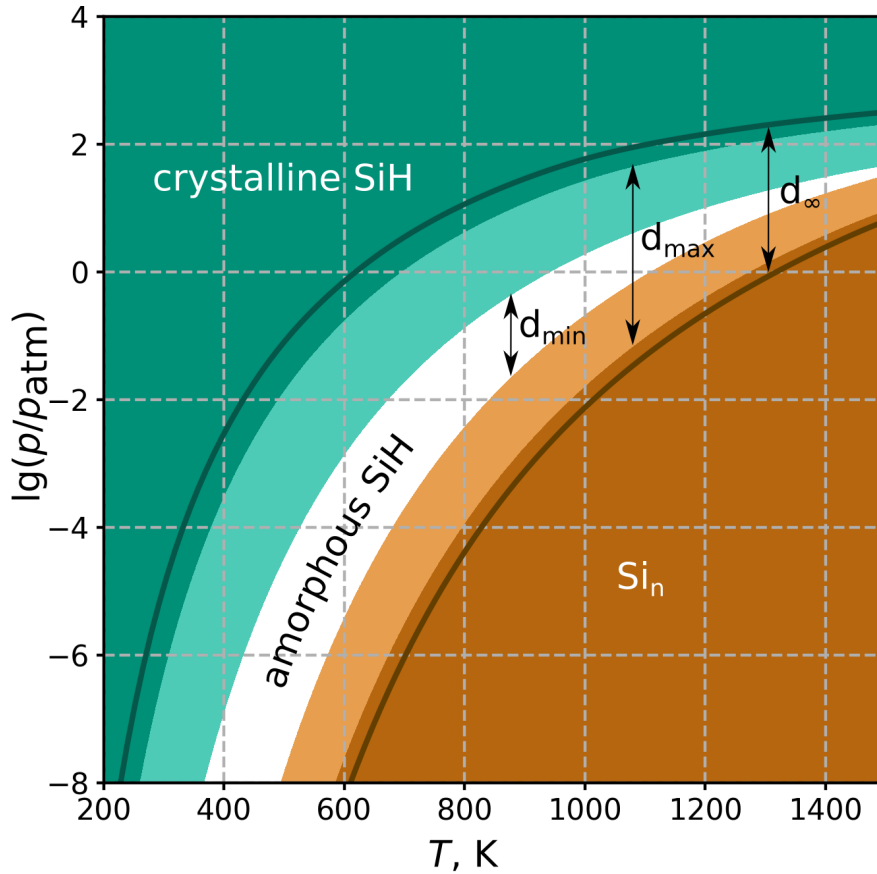


Рисунок 3.12: Фазовая диаграмма.

$\mu_0(T)$ и $\mu_2(T)$ подгонялись к исходным зависимостям при каждой температуре. Отметим, что функции $\bar{\mu}_{\text{SiH}}(n, T)$ и $\bar{\mu}_{\text{cryst}}(n, T)$ правильно воспроизводят увеличивающуюся разницу между $\mu_{\text{SiH}}(n)$ и $\mu_{\text{cryst}}(n)$ с n и обычно отклоняются от исходных зависимостей только на 0.05 эВ или меньше.

На рис. 3.12 показаны фазовые диаграммы P - T , построенные с подобранными функциями для минимального (Si_{10}), максимального (Si_{21}) и асимптотически большого размера кластера. Наше внимание привлекли две особенности: (i) аморфная фаза увеличивает свою P - T площадь с размером кластера и (ii) интервал давлений, в котором существует аморфная фаза, значительно сужается с ростом T . Первая особенность коррелирует с долей стабильных аморфных кластеров, которая быстро увеличивается с ростом n (рис. 3.3). Вторая особенность обусловлена вкладом атомных колебаний в $F(n, 2m, T)$, который быстро увеличивается с ростом T . Поскольку частоты колебаний Si-Si увеличиваются при пассивации при $0 \leq m < m_{\text{SiH}}(n)$ и уменьшаются при $m \approx m_{\text{cryst}}(n)$, они дают соответственно положительный и отрицательный вклады в $\mu_{\text{SiH}}(n, T)$ и

$\mu_{\text{cryst}}(n, T)$, которые перемещают границы аморфной фазы ближе друг к другу, особенно при повышенных температурах, как это видно из рис. 3.11.

Важным практическим вопросом является температура границ при давлении $P \approx 1 \cdot 10^{-4}$ атм, что примерно соответствует парциальным давлениям SiH_4 и H_2 , обычно используемым в нетермическом плазменном синтезе. Согласно рис. 3.12, в кластерах Si_nH_{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 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 [46] и [47]. В нетермическом плазменном реакторе температура наночастиц Si составляет около 500 К [48], а в зоне послесвечения, куда вводится дополнительный молекулярный водород, она несколько ниже. Поскольку обработка наночастиц кремния в зоне послесвечения увеличивает PLQY до 52% [46], 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 [47] 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.

Процесс кристаллизации может идти более полно и быстро при повышенной температуре, что, согласно нашей фазовой диаграмме, требует более высокого давления H_2 . Например, при $P = 1$ атм Рис. 3.12 предсказывает $T_{\text{cryst}} = 690$ К и $T_{\text{Si}} = 1260$ К для $\text{Si}_{21}\text{H}_{2m}$ кластеров. В целом наши расчеты показывают, что обработка наночастиц Si после синтеза при повышенном давлении H_2 может увеличить выход высококачественных нанокристаллов кремния и значительно улучшить их PLQY.

Глава 4

Электронные и спиновые свойства кластеров SiH и SiO.

В настоящей главе рассмотрены электронные свойства кластеров кремния. Раздел 4.1 посвящен изучению изменений в электронной структуре кластеров Si_nH_{2m} , вызванных ростом водородной пассивации. Более точно, исследуются прямое влияние увеличения числа атомов H в кластере и эффект от изменения его структуры, вызванного пассивацией. Особое внимание уделяется появлению электронных состояний оборванных связей в энергетической области щели HOMO-LUMO, которые, скорее всего, являются ловушками заряда и негативно влияют на оптические и фотолюминесцентные свойства нанокремния.

В разделе 4.2 обсуждаются магнитные явления, которые могут иметь место в сверхокисленных кластерах кремния. Такие кластеры содержат больше кислорода, чем стехиометрические кластеры $(\text{SiO}_2)_n$, и сохраняют свой состав в атмосфере кислорода, оставаясь в равновесии с газом O_2 . Располагающиеся на поверхности кластеров избыточные атомы кислорода обладают спиновым моментом [49, 50] и могут рассматриваться как кислородные радикалы. Представляют интерес спиновый порядок, возникающий при наличии в кластере нескольких радикалов, и примерная температура перестройки спиновой структуры. Эти вопросы рассматриваются во второй части настоящей главы. Основу настоящей главы составили исследования автора, опубликованные в работах [29] и [51].

4.1 Электронная структура и щель НОМО-LUMO в кластерах SiH.

Детальное изучение влияния водородной пассивации на электронную структуру кластеров Si_nH_{2m} представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. В предыдущей главе было показано, что с увеличением содержания водорода атомная структура кластеров Si_nH_{2m} претерпевает принципиальные изменения, переходя от аморфной структуры с оборванными связями к аморфной структуре без оборванных связей, а затем – к кристаллической структуре. Возникает естественный вопрос, как эти изменения отражаются на электронной структуре кластеров, прежде всего, на ширине щели НОМО-LUMO и на наличии состояний оборванных связей внутри щели. Кроме того представляет интерес и вклад в электронную структуру от атомов водорода, который непрерывно нарастает с увеличением пассивации. Рассматривая эти вопросы, мы ограничимся электронными спектрами, рассчитанными в рамках теории функционала плотности с помощью уравнения Кона Шэма. Известно, что многоэлектронные поправки к спектру квазичастиц существенно, в 2-3 раза увеличивают ширину щели НОМО-LUMO. Согласно работе [52], величина поправки зависит от размера кластера и от экранировки кулоновского взаимодействия. Поскольку оба эти фактора никак прямо не связаны со степенью пассивации водородом, они не были учтены в нашем рассмотрении.

На рис. 4.1 показана плотность электронных состояний (DOS) всех кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$, на которой 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. Интересно, что в кластере Si_{18} щель несколько шире, что коррелирует со сравнительно небольшим числом (3) оборванных связей в этом кластере. В целом, представленная на рис. 4.1 плотность состояний указывает на наличие в аморфных кластерах 1-ого типа многочисленных ловушек заряда, 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 оста-

ются в небольшом количестве только у краев щели, а затем совсем исчезают, начиная с $2m = 18$. Вероятно, в кластерах данного типа ловушки заряда присутствуют при $2m = 16$ и 18 , а при большей степени пассивации исчезают. Этот вопрос, однако, требует более детального рассмотрения, которое выходит за рамки настоящего исследования. 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, центрированную вблизи -3 эВ. С увеличением пассивации вклад водорода существенно возрастает, но спектральное положение вклада остается примерно таким же.

Чтобы получить более полное представление о характере изменения электронной структуры в кластерах Si_nH_{2m} , мы построили карту ширины щели E_g в координатах $(n, 2m)$ (рис. 4.2). Из рисунка видно, что ширина щели следует тем же тенденциям, которые были отмечены для кластеров $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$. В частности, минимальная щель наблюдается в области пассивации $0 < m \leq m_{\text{ДВ}}$. При дальнейшей пассивации щель E_g демонстрирует быстрый монотонный рост в интервале $m_{\text{ДВ}}(n) < m \leq m_{\text{СН}}(n)$ и умеренный рост в окрестности кристаллизации $m_{\text{СН}}(n) < m \leq m_{\text{cryst}}(n)$. То есть минимальная ширина щели приходится на область составов, где кластеры в ансамбле нестабильны по отношению к перераспределению атомов и имеют на поверхности некоторое число атомов 3с-Si. Для стабильных аморфных и кристаллических кластеров характерна широкая E_g близкая к 4 эВ. Можно также отметить общее уменьшение щели кластеров Si_nH_{2m} с n , но эта зависимость слабая по сравнению с эффектом водородной пассивации.

Полученная в наших расчетах картина электронной структуры в кластерах Si_nH_{2m} хорошо согласуется с измерениями локальных спектров на поверхности наночастиц SiH, выполненными методом сканирующей туннельной микроскопии / спектроскопии [45]. В этих измерениях было найдено, что ширина щели сильно варьируется при переходе от одного участка поверхности частицы к другому. На участках с узкой щелью имеется много внутрищелевых состояний, которые исчезают при переходе к участкам с широкой щелью. Судя по этим

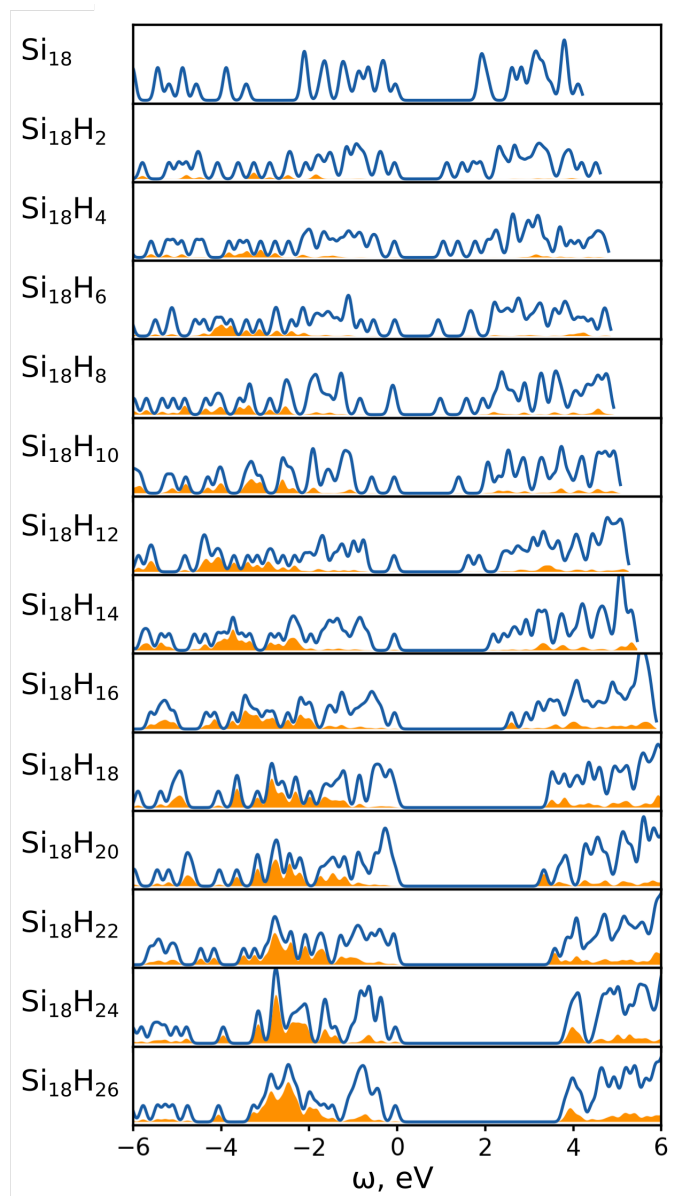


Рисунок 4.1: Плотность состояний в кластерах $\text{Si}_{18}\text{H}_{2m}$. Вклад атомов водорода выделен оранжевым цветом.

данным, найденная нами нестабильность ансамбля, состоящего из кластеров с низкой пассивацией, имеет аналог для отдельных крупных (диаметр от 2 нм до 7 нм) частиц SiH. Скорее всего, в случае низкой пассивации таких частиц водород на их поверхности пространственно перераспределяется, формируя как участки свободные от пассивации, так и участки с достаточно хорошей пассивацией, исключающей появление оборванных электронных связей. Данный эффект может иметь существенное значение для практического использования наночастиц SiH, однако для его надежного подтверждения требуются как новые эксперименты, так и новые, очень трудоёмкие расчеты.

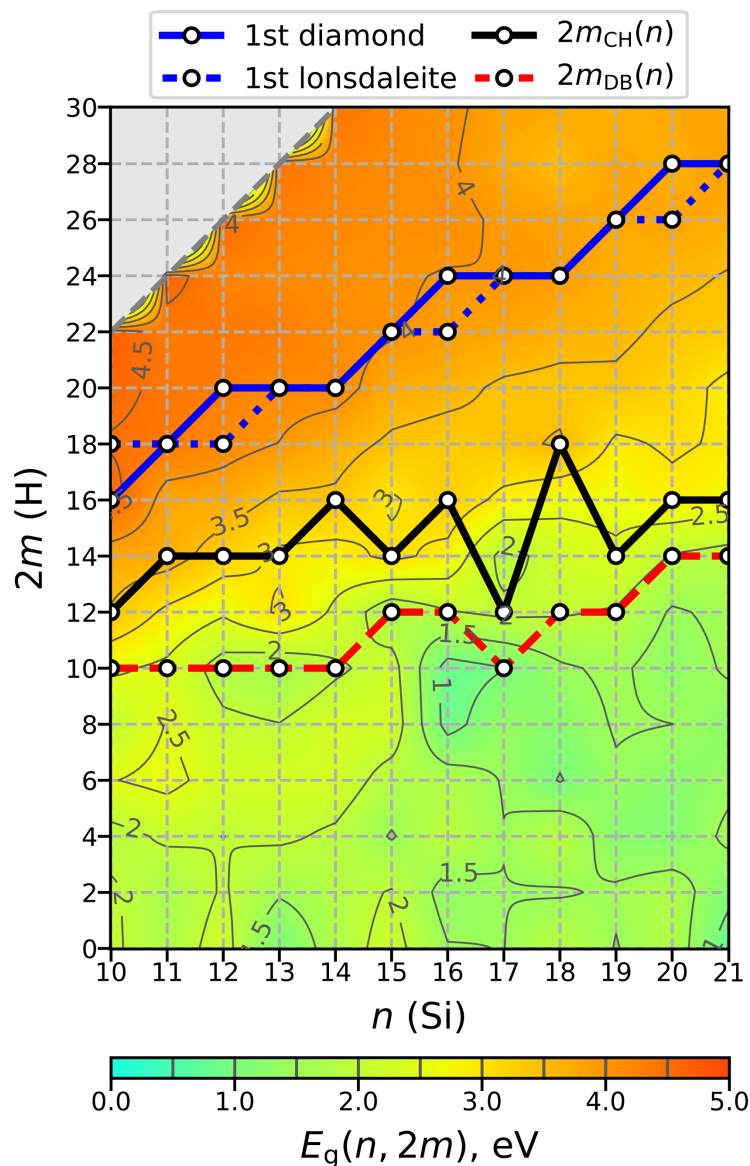


Рисунок 4.2: Карта щели НОМО-LUMO в нанокластерах Si_nH_{2m} . Значения с дробными числами n , m интерполированы.

4.2 Электронная структура и магнитные свойства кластеров SiO .

В данном исследовании были рассчитаны спиновые свойства двадцати нанокластеров $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$ с $10 \geq n \geq 5$ и $m \geq 1$. Они были рассмотрены как модельная система для изучения магнитных наноксидов кремния. Основное внимание было сосредоточено на следующих вопросах: 1) условия, благоприятствующие спиновой поляризации на поверхности кластера; (ii) конкуренция между ферромагнитным, ферримагнитным и антиферромагнитным спиновым

упорядочением в нанокластерах; (iii) связь спиновых эффектов в кластерах с определенными группами атомов на их поверхности. Полученные первопринципные результаты дают обширную информацию, касающуюся этих вопросов, и расширяют понимание спиновых эффектов в наноксидных материалах.

Из-за высокой чувствительности спиновых эффектов к взаимному расположению атомов структуры всех 12 изученных кластеров Si_nO_m были глобально оптимизированы с помощью кода USPEX [30] и программного пакета VASP [34]. Более точные расчеты электронной структуры и полной энергии для конкурирующих спиновых конфигураций выполнялись с помощью пакета программ Quantum Espresso [53]. В расчетах использовался функционал PBE [32]. При каждой перестройке спиновой структуры проводилась релаксация атомов к ближайшим положениям равновесия, что изменяло межатомные расстояния в кластере на величину порядка 1.5%.

Атомные структуры типичных кластеров Si_nO_m и положения спинов на их поверхности показаны на рис. 4.3. На этом же рисунке схематично изображены спиновые конфигурации, отвечающие наименьшей энергии. Видно, что спины расположены только у кислородных радикальных групп (одиночные радикалы O с неспаренным электроном, обычно называемые немостиковым кислородом, NBO, супероксидом O-O и цепными радикалами O-O-O), поэтому все радикальные орбитали поляризованы по спину. В цепочках O-O-O вклад в спиновый момент дают все три атома кислорода, однако доминирующим является вклад от концевых атомов O. Также приведен пример немагнитного кластера Si_8O_{16} , в котором нет ни одной из вышеуказанных кислородных групп. Отметим, что четыре концевых атома O в Si_8O_{16} не являются радикалами, а относятся к немагнитной силаноновой группе. Полный спиновый момент рассматриваемых кластеров Si_nO_m равен 0 (с ненулевыми локальными спинами), 2 или 4 μ_B , в зависимости от числа кислородных радикалов и от взаимной ориентации спинов. Изолированные спиновые центры отделены друг от друга мостиковыми связями O-Si-O-Si-O или более длинными атомными фрагментами. Атомные цепочки между спинами имеют длину 6.6 Å и более, что указывает на довольно слабое обменное взаимодействие между спинами. Это взаимодействие отвечает за формирование спиновой конфигурации, отвечающей минимальной энергии

конкретного кластера. Энергетическая конкуренция различных спиновых конфигураций видна на рис. 4.3 и обсуждается более подробно ниже.

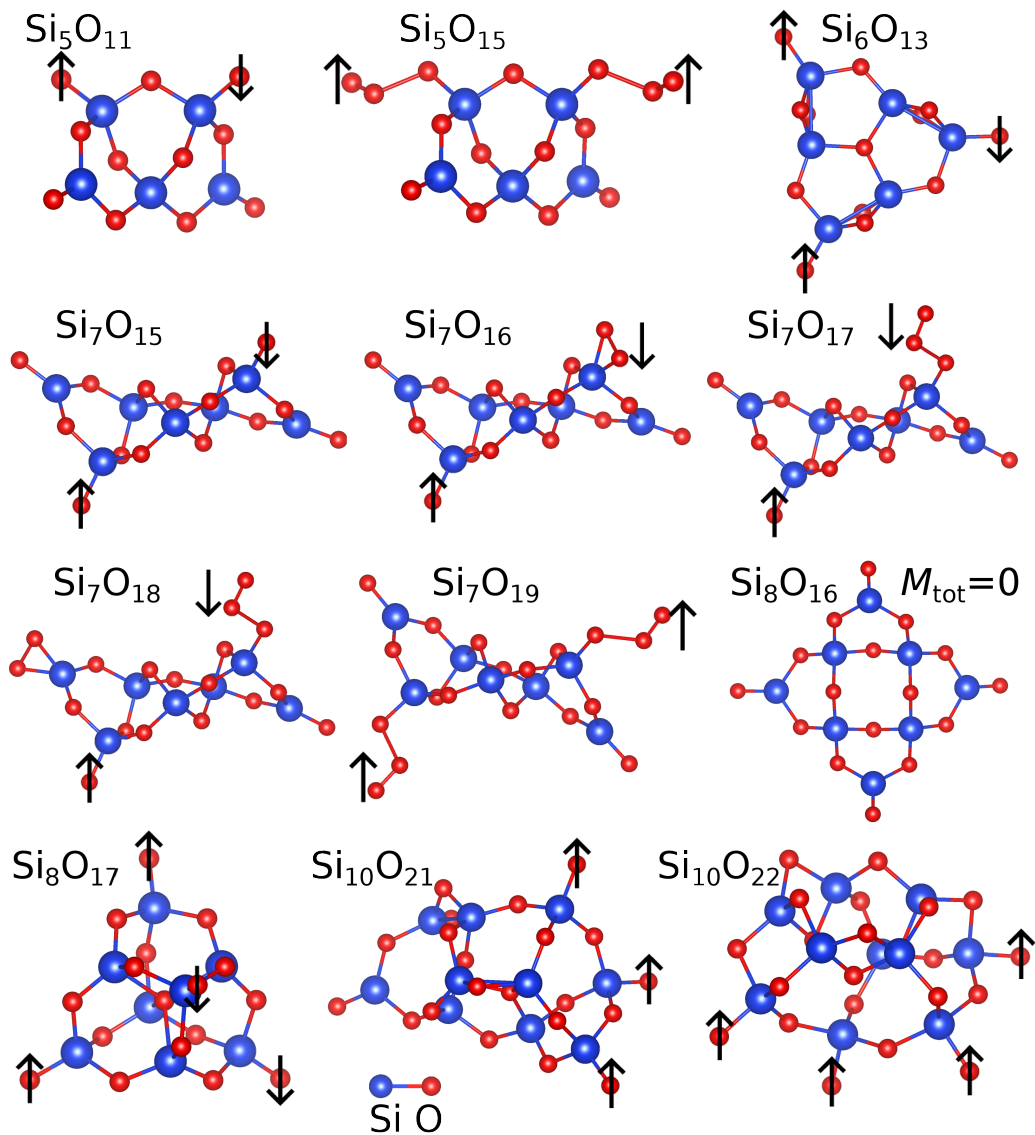


Рисунок 4.3: Атомные структуры нанокластеров Si_nO_m ($m \geq 2n$) и схематическое изображение спиновых конфигураций, отвечающих минимуму энергии. Расположение и ориентация спинов на атомах кислорода показаны стрелками.

Для понимания причин, приводящих к возникновению спиновой поляризации в нанокластерах Si_nO_m , был использован критерий магнетизма [54]. Согласно этому критерию, появление магнитного состояния в исходно-немагнитной наносистеме рассматривается как результат понижения энергии, вызванного переходом одного электрона с уровня НОМО на уровень LUMO, сопровождае-

мого переверотом спина у переходящего электрона. Изменение полной энергии, вызванное таким возмущением, дается выражением:

$$\Delta E_m = E_{\text{tot}}^{\text{magn}} - E_{\text{tot}}^{\text{non-magn}} = E_g + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\rho(\mathbf{r}) \left[\varepsilon^{-1} \hat{V}_C - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{I}_{\text{xc}} \right] \Delta\rho(\mathbf{r}') - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} m^2(\mathbf{r}) \hat{I}_m \quad (4.1)$$

Здесь E_g – щель НОМО-LUMO, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = |\psi^{\text{LUMO}\uparrow}(\mathbf{r})|^2 - |\psi^{\text{НОМО}\downarrow}(\mathbf{r})|^2$ and $m(\mathbf{r}) = |\psi^{\text{LUMO}\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + |\psi^{\text{НОМО}\uparrow}(\mathbf{r})|^2$ – изменения в электронной и спиновой плотности соответственно, ε – статическая диэлектрическая проницаемость, $\hat{V}_C = V_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – Кулоновское взаимодействие, тогда как $-\hat{I}_{\text{xc}} = \delta^2 E_{\text{xc}}[\rho, m]/\delta\rho^2(\mathbf{r})$ and $-\hat{I}_m = \delta^2 E_{\text{xc}}[\rho, m]/\delta m^2(\mathbf{r})$ являются обменно-корреляционными взаимодействиями немагнитного и магнитного типов. Случаи $\Delta E_m > 0$ ($\Delta E_m < 0$) соответствуют устойчивости (неустойчивости) кластера по отношению к появлению спонтанной спиновой поляризации. Уравнение 4.1 показывает, что при спонтанной спиновой поляризации одноэлектронный вклад и вклад Хартри в полную энергию увеличиваются, тогда как обменно-корреляционная энергия уменьшается. По этой причине общими факторами, благоприятствующими спонтанному намагничиванию полупроводниковых нанокластеров, являются: узкая щель НОМО-LUMO и сильная локализация НОМО- и LUMO-орбиталей, усиливающие обменно-корреляционные эффекты. В качестве иллюстрации этого рассуждения сравним три вклада в правую часть уравнения 4.1 для немагнитного Si_8O_{16} и магнитного Si_8O_{17} кластеров: $\Delta E_m(\text{Si}_8\text{O}_{16}) = 3.87 + 1.75 - 0.90 = +4.72$ эВ и $\Delta E_m(\text{Si}_8\text{O}_{17}) = 0.01 - 0.08 - 0.76 = -0.83$ эВ, где была использована величина $\varepsilon \approx 2.0$, характерная для небольших нанообъектов. Эти оценки разумно согласуются с прямым вычислением разностей энергий между немагнитным и магнитным состояниями: $\Delta E_m^{\text{dir}}(\text{Si}_8\text{O}_{16}) = +4.06$ эВ и $\Delta E_m^{\text{dir}}(\text{Si}_8\text{O}_{17}) = -0.63$ эВ. Из этого рассмотрения видно, что магнитное поведение Si_8O_{17} в основном обусловлено очень узкой щелью НОМО-LUMO, равной 0.01 эВ.

Рис. 4.4 показывает вклады в электронный спектр от наиболее важных групп атомов на поверхности кластера. Видно, что две немагнитные группы (силанон и пероксид) имеют широкие локальные щели между заполненным и незаполненным электронными состояниями, относящихся к этим атомным группам. Для магнитных радикалов локальные щели значительно уже: 0.05 эВ

(NBO), 1.2 эВ (супероксид) и 1.5 эВ (цепь O-O-O). Эти значения ширины щели тесно связаны с отдельными атомными группами и почти не зависят от конкретного кластера. Они характеризуют поляризуемость каждой атомной группы, ее вклад в оптические спектры.

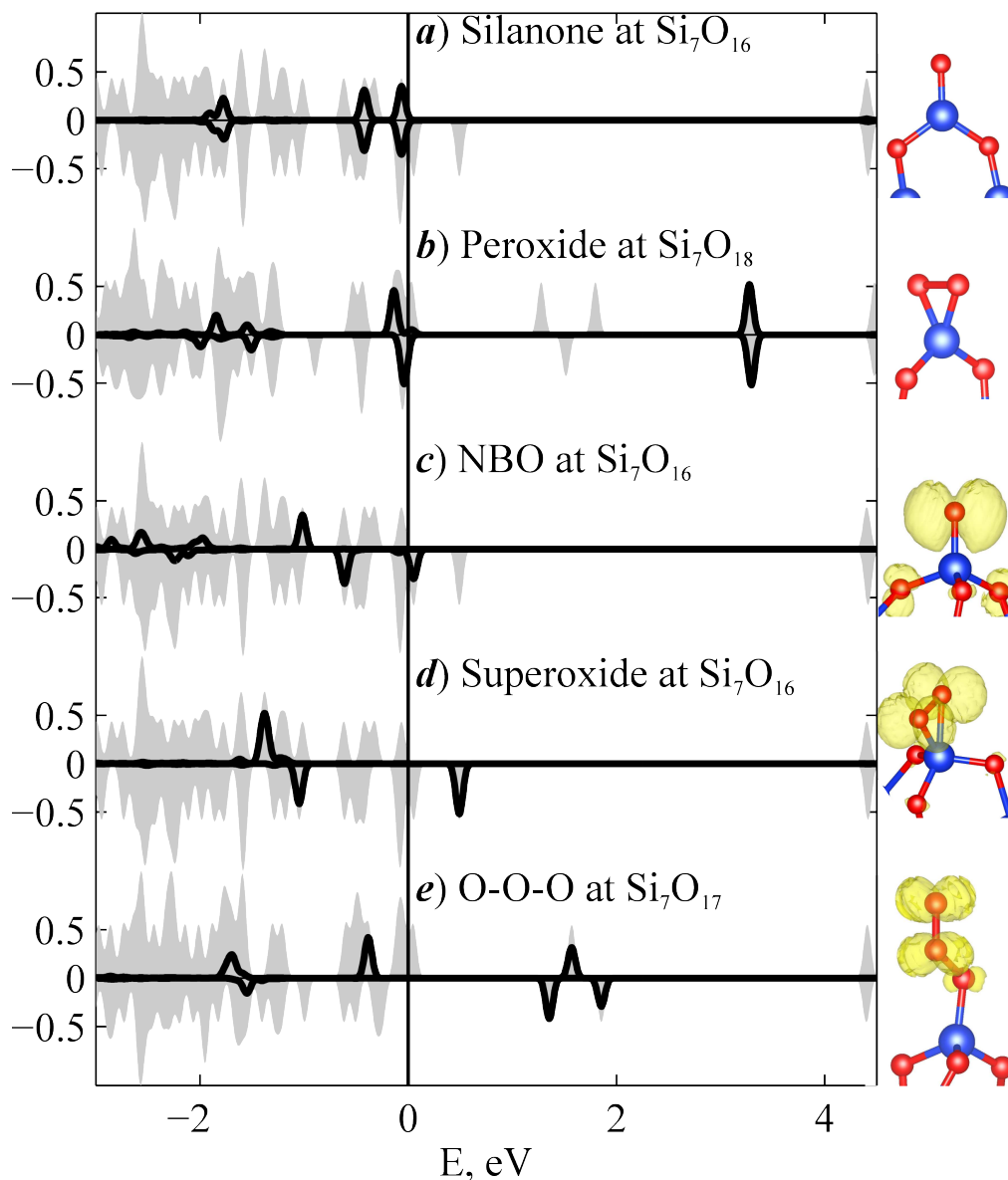


Рисунок 4.4: Локальные вклады в электронный спектр и пространственное расположение спиновой плотности (показано желтым цветом) для 4 характерных атомных групп, содержащих кислород.

Было обнаружено, что спиновый момент каждого радикала не фиксирован, а зависит от количества радикалов в кластере. Например, в кластере Si_7O_{15} (две группы NBO) спин NBO равен $m_s(\text{NBO}) = 0.77 \mu_B$, тогда как Si_6O_{13} (три NBO) он равен $m_s(\text{NBO}) = 0.60 \mu_B$. Помимо числа радикалов, есть и другие факторы, которые существенно влияют на локальный спиновый момент.

Так трех-координированный атом кислорода (например, в Si_6O_{13}) нейтрализует действие одного радикала, а четырех-координированный атом кислорода (присутствующий в Si_8O_{17}) нейтрализует действие двух радикалов, что приводит к уменьшению локальных спинов. Точнее, в ферромагнитном (ФМ) состоянии полный магнитный момент равен $M_s^{\text{FM}}(\mu_B) = N_{\text{rad}} - N(\mu_3\text{-O}) - 2N(\mu_4\text{-O})$, где N_{rad} , $N(\mu_3\text{-O})$, $N(\mu_4\text{-O})$ - соответственно числа радикалов трех- и четырех-координированных атомов кислорода.

Кластер	Si_5O_{11}	Si_6O_{13}	Si_7O_{15}	Si_8O_{17}	Si_7O_{19}
Спиновая конфигурация основного состояния	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
$M_{\text{юв}} \mu_B$	0	0	0	0	2
Спиновая конфигурация возбужденного состояния	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
$M_{\text{юв}} \mu_B$	2	2	2	2	0
ΔE , мэВ	2	46	0.1	1	0.02

Рисунок 4.5: 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 зависит от расстояния между радикалами. Поскольку геометрия кластеров весьма разнообразна, обменное взаимодействие между спинами варьируется от кластера к кластеру в широких пределах. Стоит отметить, что гибридизация между орбиталями радикалов и мостиковыми орбиталями Si-O-Si увеличивает обменную связь спинов и поддерживает значительную величину взаимодействия даже при большом расстоянии между радикалами.

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 $\text{Si}_n\text{O}_{2n+m}$. Несколько примеров, показывающих как работают эти факторы, приведено в Таблице 4.5. Отметим, что кластер Si_6O_{13} достаточно устойчив по отношению

к изменению спиновой конфигурации: ($\Delta E_s = 45$ мэВ), поэтому его спиновая конфигурация изменится очень слабо при повышении температуры от нуля до 300 К. Другие кластеры имеют $\Delta E_s < 10$ мэВ, поэтому они перейдут в парамагнитное состояние при $T = 300$ К.

Глава 5

Зарядовые ловушки в кластерах CdSe.

Настоящая глава посвящена анализу ловушек заряда, оказывающих сильное негативное влияние на оптические и транспортные свойства полупроводниковых наночастиц. В качестве объекта исследования выбраны наночастицы CdSe, которые на сегодняшний момент лучше всего изучены экспериментально. При исследовании ловушек заряда наиболее подробная информация об их плотности, динамике и спектральном распределении была получена с помощью различных спектроскопических, оптических и электрохимических методов [55–58]. Изменения измеряемых свойств, вызванные обменом лигандов на поверхности частиц, дают основания для предположений о структурных особенностях, ведущих к локализации заряда [59]. Было отмечено, что явление локализации носителей в различных наночастицах полупроводников II – VI групп (CdS, CdSe и CdTe) имеют много общего [60]. В частности, измерения [56,61,62] показали, что внутрищелевые ловушечные состояния наночастиц CdTe и CdSe имеют энергию преимущественно вблизи края валентной зоны (ВЗ), а ловушки вблизи края зоны проводимости (ЗП) меньше плотный. Было высказано предположение, что ловушки на краю ВЗ обусловлены наличием низкокоординированных атомов халькогенидов на поверхности частиц, а ловушки на краю ЗП - поверхностными атомами металлов [62]. Однако до сих пор нет экспериментов, которые бы прямо показывали, какие локальные группы атомов вызывают захват заряда на поверхности частиц. Следует отметить, что исследования ловушек в

полупроводниковых частицах II-VI групп существенно затруднены из-за большого разнообразия структурных мотивов на их поверхности. Как правило, на поверхности имеют место большие отклонения от стехиометрического состава [63–65], тогда как эффективная стехиометрия, удовлетворяющая формуле $(\text{CdSe})_n(\text{CdX}_2)_m\text{L}_q$, обычно достигается за счет легирования X- и L-типа (обозначения Грина [66]). Типичная концентрация органических лигандов на поверхности частиц составляет $\sim 2\text{--}3$ моль/нм², что в несколько раз меньше, чем плотность поверхностных атомов. Учитывая флуктуации в пространственном распределении лигандов, мы заключаем, что значительные участки поверхности свободны от лигандов. Именно эти области должны нести ответственность за образование ловушек. Такие свободные от лигандов области могут претерпевать структурную реконструкцию и аморфизацию, являющиеся типичными для поверхности непассивированных наночастиц. Эти и другие факторы (окисление, примеси, термическая обработка и т. д.) определяют большое разнообразие условий на поверхности частиц, что, вероятно, приводит к существованию не одного, а многих типов ловушек заряда. На это, в частности, указывает неэкспоненциальный временной спад фотолюминесценции, наблюдавшийся в большинстве полупроводниковых наночастиц II-VI групп [55].

Исходя из описанной ситуации, изучение ловушек заряда в наночастицах CdSe проводилось нами следующим образом. Для моделирования широкого многообразия условий на их поверхности были выполнены вычисления оптимальной структуры в 225 кластерах Cd_nSe_m с $n, m \leq 15$. Чтобы обнаружить группы атомов, образующие ловушки заряда, в этих кластерах была рассчитана локализация электронных состояний. Особое внимание было уделено электронным состояниям, локализованным всего на нескольких атомах. Было изучено спектральное распределение таких состояний, проведена их классификация и определены квантовые механизмы, приводящие к электронной локализации. Сравнение наших расчетов с имеющимися экспериментальными данными подтвердило реалистический характер выполненных исследований и указало на возможность перенесения их результатов на нанокристаллы CdSe диаметром 2–7 нм, наиболее часто используемых в оптоэлектронных приложениях и фотовольтаике. Основу данной главы составили результаты автора, опубликованные в работе [67].

5.1 Оптимальная структура кластеров CdSe.

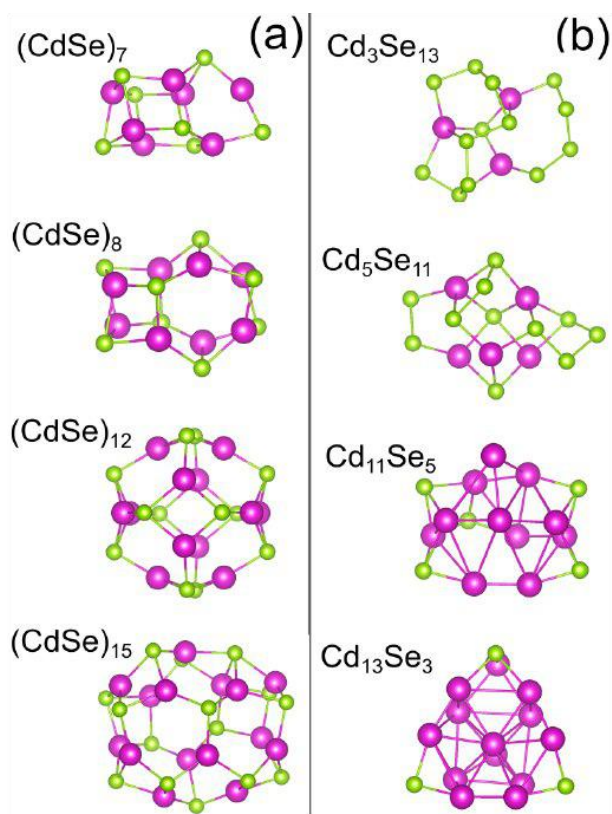


Рисунок 5.1: Примеры глобальных минимумов кластеров Cd_nSe_m

Чтобы наиболее близко воссоздать большое разнообразие условий, имеющих место на поверхности наночастиц CdSe, нами была изучена большая группа кластеров Cd_nSe_m , полностью покрывающая область составов и размеров $n, m \leq 15$. Как показано ниже, в разделе 5.2, структура и свойства кластеров сильно зависят от степени их равновесности. Так как синтез наночастиц, как правило включает их обработку при повышенной температуре, структура изучаемых кластеров была глобально оптимизирована. Схема и параметры оптимизации были такими же, как в разделе 3.1. На рис. 5.1 приведены несколько примеров рассчитанных оптимальных структур CdSe. В левой части (a) представлены стехеометрические структуры Cd_nSe_m . Хотя эти структуры явно аморфные, они имеют правильную последовательность атомов Cd и Se, соединенных только связями Cd-Se, как это имеет место в кристалле CdSe со структурой цинковой обманки. Нестехиометрические кластеры также аморфные. В них несбалансированность числа атомов Cd и Se приводит к появлению новых характерных структурных мотивов. В случае избытка атомов Se появ-

ляется много цепочек Se-Se, а в случае преобладания атомов Cd - сферическая полость с оболочкой из атомов Cd и Se, в центре которой находится атом Cd (рис. 5.1b). Более подробно наиболее важные типы структуры будут рассмотрены ниже, в разделе 5.4, посвященном классификации ловушек заряда.

5.2 Локализация электронных состояний.

Локализация электронных состояний, близких по энергии к области щели НОМО-LUMO, сильно влияет на оптические и транспортные свойства наночастиц. Для её количественной оценки в кластерах Cd_nSe_m были использованы спектр и собственные функции уравнения Кона-Шэма, соответствующие гибриднему функционалу ВЗLYP. Локализация электронного состояния i характеризуется числом атомов $N_{loc}(i)$, дающих основной вклад в волновую функцию. Для полностью делокализованных состояний эта величина близка к общему числу атомов в кластере $N = n + m$ и приближается к 1, когда волновая функция локализована на одном атоме. Для вычисления $N_{loc}(i)$ использовалось хорошо известное уравнение для обратного коэффициента участия [68–70]:

$$N_{loc}(i) = \frac{1}{IPR(i)} = \frac{\left[\sum_{a=1}^N P_a(i) \right]^2}{\sum_{a=1}^N P_a^2(i)} \quad (5.1)$$

Здесь индекс a пробегает по всем атомам, а $P_a(i)$ означает вклад от атома a в i -ое состояние, рассчитанный по Малликену. Во многих случаях вместо величины $N_{loc}(i)$ удобно использовать отношение $N/N_{loc}(i)$. Это отношение игнорирует тривиальную локализацию в самых маленьких кластерах и показывает верхний предел перекрытия между локализованным состоянием i и полностью делокализованным состоянием d : $|\langle i|d \rangle|^2 \leq N_{loc}/N$. Возможные значения $N/N_{loc}(i)$ изменяются от 1 (для полностью делокализованных состояний) до N (для локализации на одном атоме).

Чтобы получить общее представление о распространенности явления электронной локализации в кластерах Cd_nSe_m , мы рассчитали величину $N/N_{loc}(i)$ для четырех электронных состояний близких к области щели: $i = \text{НОМО} - 1, \text{НОМО}, \text{LUMO}, \text{LUMO} + 1$. Результаты таких расчетов, выполненных для

всех 225 кластеров, представлены в виде карт с координатами (m, n) на рис. 5.2.

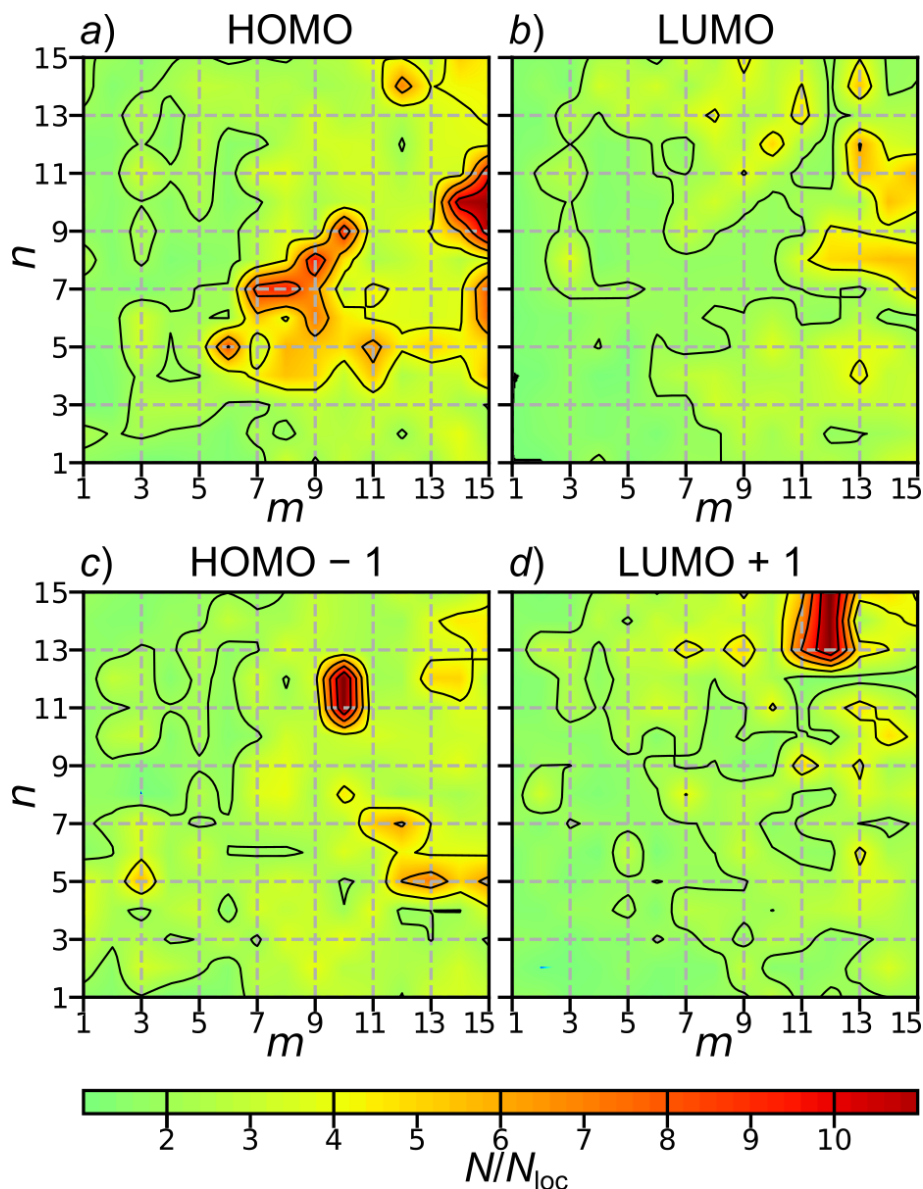


Рисунок 5.2: Карта относительной локализации $N/N_{loc}(i) \equiv (n + m)/N_{loc}(i)$ четырех ближайших к щели состояний кластеров Cd_nSe_m .

Эти карты показывают 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 кластеров нередко образуются цепочки из атомов Se (примеры структур см. на рис. 5.1). В этих цепочках межатомное расстояние составляет 2.5 \AA , а угол Se-Se-Se около 105° , что напоминает Se_8 -кольца в кристаллах красного селена (α -, β - и γ - модифи-

кации аллотропов) с углом Se-Se-Se 105.7° . В-третьих, сильные ловушки также обнаруживаются на уровне LUMO+1 в богатых Cd кластерах вблизи $\text{Cd}_{14}\text{Se}_{12}$ (рис. 5.2d). Эти кластеры имеют общую структурную особенность: практически изолированный атом Cd внутри оболочки CdSe диаметром 7.5 \AA . Отметим также, что в целом карты относительной локализации довольно гладкие, что свидетельствует о том, что кластеры близкого состава часто имеют близкие свойства, особенно в областях высокой стабильности. Характерным примером является кластер $\text{Cd}_{12}\text{Se}_{12}$, обладающий высокой симметрией (точечная группа T_d) и отличной стабильностью. Многие соседние по составу кластеры наследуют его структурный мотив, а вместе с ним и делокализованный характер волновой функции на уровне НОМО.

Пожалуй наиболее важной особенностью этих карт является тот факт, что эффективные ловушки встречаются довольно редко. Действительно, на четырех рассмотренных электронных уровнях сильные ($N/N_{\text{loc}}(i) > 10$) и умеренные ($5 < N/N_{\text{loc}}(i) \leq 10$) 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. Наши расчеты показывают, что наличие в непассивированных кластерах Cd_nSe_m относительно небольшого числа ловушек заряда есть прямое следствие глобальной оптимизации атомной структуры. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим, как влияет оптимизация структуры на наличие локализованных состояний в щели НОМО-LUMO. Удобно выделить три характерных этапа, соответствующих увеличению стабильности кластера: (i) кластер, который просто вырезан из кристалла CdSe, (ii) тот же кластер после релаксации атомов к ближайшим положениям равновесия (к локальному минимуму полной энергии) и (iii) кластер после глобальной оптимизации его атомной структуры, соответствующей достижению абсолютного минимума полной энергии.

На рисунке 5.3 представлены плотности электронных состояний (DOS) и структуры кластеров $(\text{CdSe})_7$ и $(\text{CdSe})_{12}$, соответствующие каждому из этих этапов. Видно, что на начальной стадии имеется множество электронных уровней ε_i , плотно заполняющих запрещенную зону (происходящих из оборванных связей). На стадии после релаксации кластеры имеют гораздо меньшую энергию (на 5 эВ и 13.5 эВ для $(\text{CdSe})_7$ и $(\text{CdSe})_{12}$, соответственно) и сильно умень-

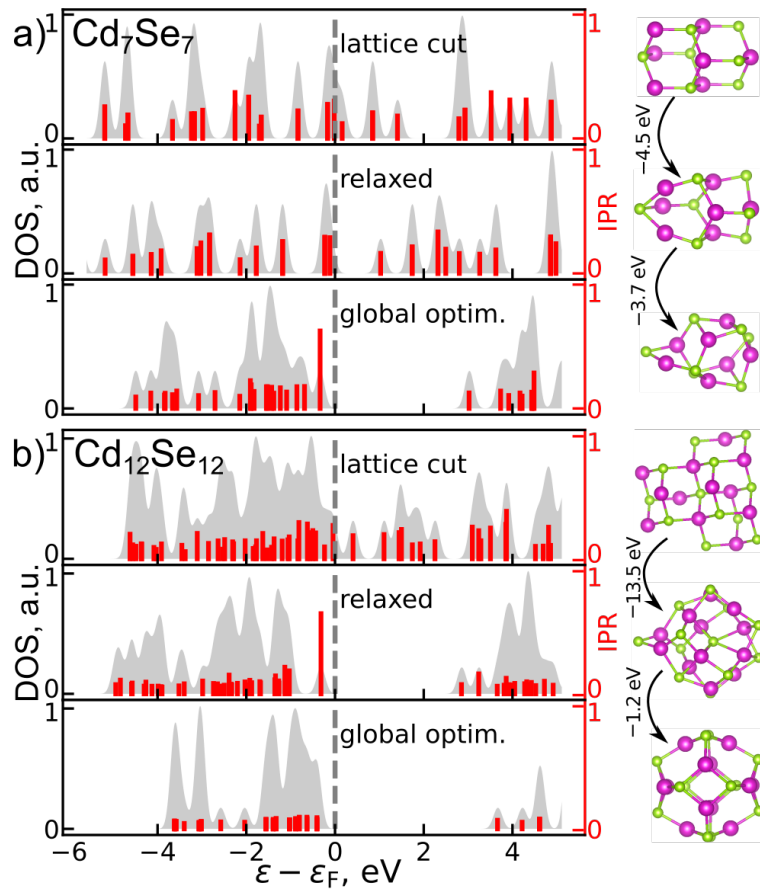


Рисунок 5.3: Изменение DOS в стехиометрических кластерах $(\text{CdSe})_7$ (a) и $(\text{CdSe})_{12}$ (b) на 3 последовательных этапах оптимизации: (i) структура, вырезанная из кристалла CdSe; (ii) структура (i) после релаксации атомов к ближайшим положениям равновесия и (iii) структура, соответствующая глобальному минимуму полной энергии. График DOS показан серой линией и $\text{IPR} = 1/N_{\text{loc}}(i)$ – красной

шенное число электронных состояний внутри щели. Третий этап - это абсолютный минимум энергии кластера (дополнительные выигрыши 3.7 и 1.2 эВ по сравнению со вторым этапом). На этом этапе пропадают все электронные состояния близкие к середине щели, а число мелких уровней, близких к краям щели, значительно уменьшается. Эти тенденции также наблюдаются и в нестехиометрических кластерах $\text{Cd}_{10}\text{Se}_{15}$ и $\text{Cd}_{11}\text{Se}_{12}$ (рис. 5.4). Такие изменения в DOS являются вполне ожидаемыми. Заполненные электронные состояния в середине щели сильно увеличивают полную энергию кластера, поэтому оптимизация структуры, понижающая энергию, должна приводить к их уничтожению. Интересно отметить, что значение $\text{IPR}(i) = 1/N_{\text{loc}}(i)$ в целом не коррелирует

с энергией уровня внутри щели. Этот факт указывает на то, что локализация электронных состояний в кластерах Cd_nSe_m управляется механизмами, которые отличаются от типичного для объёмных полупроводников пространственного затухания состояний внутри щели.

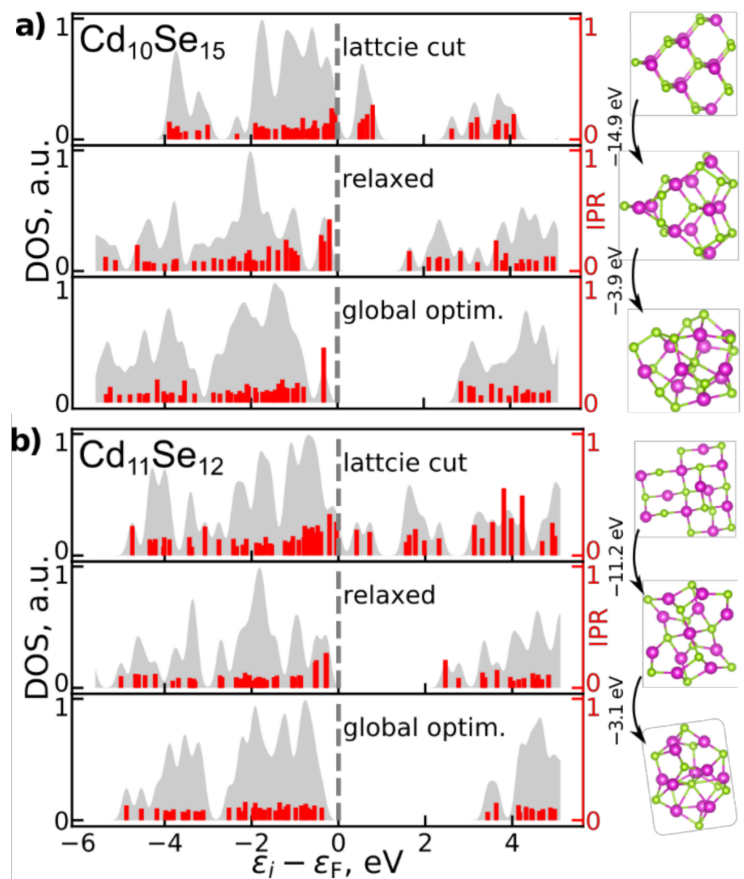


Рисунок 5.4: Изменение DOS в стехиометрических кластерах $Cd_{10}Se_{15}$ (а) и $Cd_{11}Se_{12}$ (б). Показаны три последовательных этапа оптимизации (см. рис. 5.3.)

5.3 Спектральное распределение ловушек заряда.

Чтобы получить общее представление о распределении ловушек по энергии, мы исследовали вклады состояний с разной степенью локализации в полную плотность состояний (DOS) кластеров Cd_nSe_m . Для получения общей картины целесообразно объединить все рассматриваемые кластеры в один ансамбль и построить для него общую плотность состояний как сумму отдельных DOS кластеров. Такое объединение подразумевает определённое энергетическое вы-

равнивание DOS кластеров. Мы предполагали, что потолок ВЗ соответствует самому высокому заполненному нелокализованному уровню, а дно ЗП - нижнему незаполненному нелокализованному уровню. Кроме того, энергии краёв зон для всех кластеров были стохастически распределены с амплитудой 0.2 эВ, что позволило предотвратить образование искусственного пика плотности состояний на краю полосы и имитировать разброс контактных разностей потенциалов между отдельными кластерами и окружающей средой. Исходя из величины относительной локализации, все состояния были условно разделены на: делокализованные ($N/N_{\text{loc}}(i) \leq 2.5$), слабо локализованные ($2.5 < N/N_{\text{loc}}(i) \leq 5$), умеренно локализованные ($5 < N/N_{\text{loc}}(i) \leq 10$) и сильно локализованные ($N/N_{\text{loc}}(i) > 10$). Полная плотность состояний ансамбля кластеров и её вклады, соответствующие различной степени локализации, представлены на рисунке 5.5.

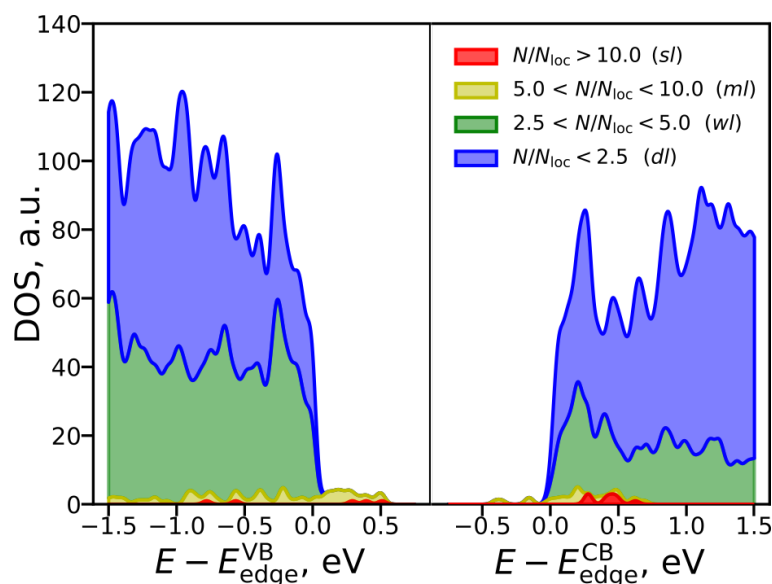


Рисунок 5.5: Полная плотность состояний ансамбля кластеров Cd_nSe_m и её вклады, отвечающие разным уровням локализации: синие и зеленые области показывают вклад делокализованных (dl) и слабо локализованных состояний (wl). Желтые и синие области соответствуют средней (ml) и сильной локализации (sl).

Анализ рис. 5.5 показывает 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 наномате-

риалов CdSe. Во-вторых, доля умеренно и сильно локализованных состояний составляет всего несколько процентов. Эти состояния лежат, в основном, выше вершины 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 подтверждают основные черты рассчитанного нами спектрального распределения. Измерения [56] показали, что электронные ловушки нанокристаллитов CdTe центрированы на 0.42 эВ над краем ВЗ, в то время как плотность ловушек дырок на порядок ниже. Более поздние спектральные электрохимические измерения [61, 62] подтвердили также и существование локализованных состояний вблизи края ЗП в нанокристаллах II-VI групп. Было обнаружено [57], что в нанокристаллитах CdSe энергии ловушек центрированы на расстоянии 0.15 – 0.22 эВ от краев запрещенной зоны и распределены с полушириной 0.15 – 0.26 эВ. Мы считаем, что данное согласие с экспериментом не является случайным. Оно обусловлено низкой чувствительностью спектральных характеристик к деталям расчетов и тесно связано с процессами самозалечивания, интенсивно идущими в наноматериалах.

5.4 Классификация ловушек.

До этого момента мы не касались атомного устройства ловушек и квантовых механизмов, ответственных за локализацию электронных состояний. Чтобы прояснить эти вопросы, были проанализированы все электронные состояния на уровнях НОМО, LUMO, НОМО-1 и LUMO + 1, имеющие $N_{\text{loc}}(i) \leq 4.0$ и $N/N_{\text{loc}}(i) > 5.0$, что позволило выделить 39 ловушек разных типов. Произведённая классификация выявила 3 основных типа локализации, к которым от-

носятся 30 найденных ловушек. Остальные 9 ловушек являются комбинациями этих трех типов.

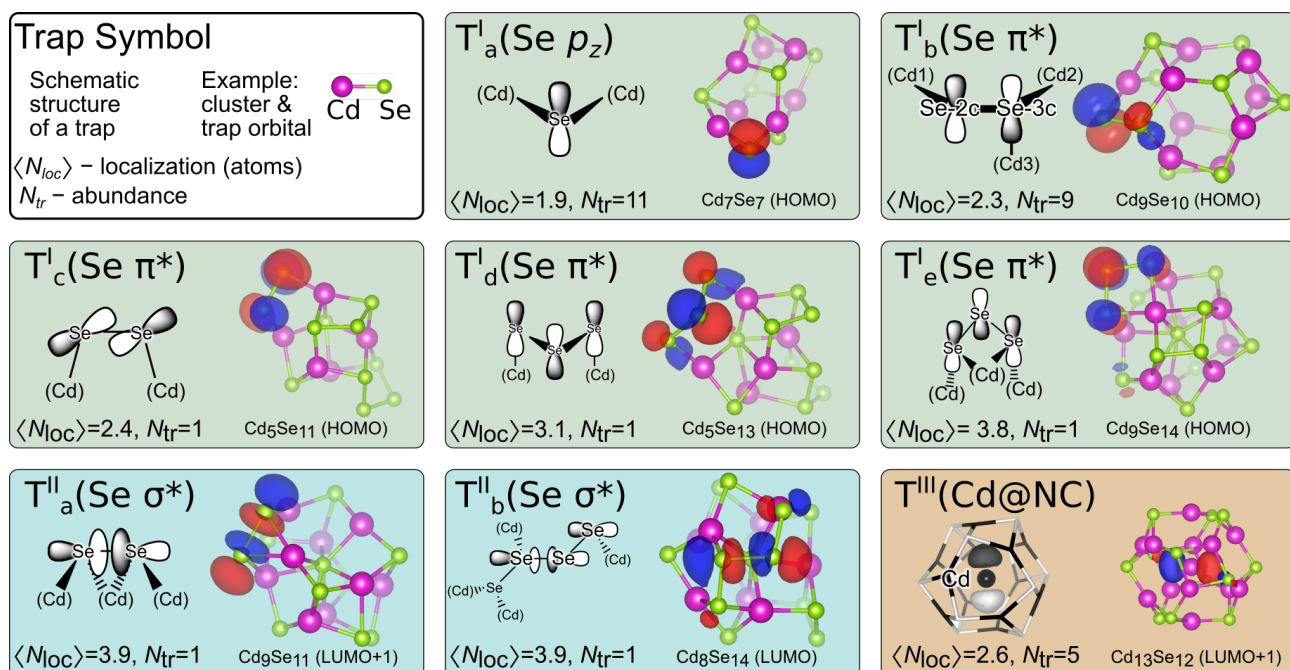


Рисунок 5.6: Классификация ловушек.

Результаты этой классификации представлены на рисунке 5.6. Ловушки первого типа расположены на плоских группах атомов Se. Их волновая функция образована Se $4p_z$ -орбиталями, которые ориентированы перпендикулярно плоскости атомов Se (плоскости xy). В ловушке, относящейся к подтипу $T^I_a(Se p_z)$ электрон захватывается на двухкоординированный атом Se (Se-2c), расположенный 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 5.6). Ловушки этого подтипа характерны для уровня НОМО. Они являются наиболее локализованными (средняя величина $N_{loc}(i) = 1.9$) и самыми распространенными (11 случаев из 39). Впервые эти ловушки были описаны Houtepen et al [68] для кластеров $Cd_nSe_mCl_{2(n-m)}$ с одним или несколькими удаленными лигандами $CdCl_2$, относящимся 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 (Se π^*) встречается почти так же часто, как T_a^I (Se p_z) ($N_{tr} = 9$), но имеет несколько более низкую среднюю локализацию ($\langle N_{loc}(i) \rangle = 2.3$). 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 π^* -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 (Se π^*) – T_e^I (Se π^*) также захватывают электроны на π^* -орбитали соседних атомов Se-2с и Se-3с, но они в кластерах Cd_nSe_m встречаются довольно редко.

В ловушках второго типа T_a^{II} (Se σ^*) и T_b^{II} (Se σ^*) локализация электронного состояния происходит на σ^* связи, соединяющей два атома Se. Эти ловушки редки и имеют умеренную локализацию $N_{loc}(i) \approx 4$. Их количество многократно увеличивается при более слабых критериях отбора: $N/N_{loc}(i) > 4.0$ и $N_{loc}(i) < 4.5$. Из-за высокой энергии связей σ^* ловушки такого типа типичны для состояний LUMO и LUMO + 1 и выше. Пространственно ловушки T_a^{II} (Se σ^*) образованы двумя атомами Se-3с, а ловушки T_b^{II} (Se σ^*) – атомами Se-3с и Se -2с. Несмотря на это различие, их волновые функции, а также степень локализации очень похожи. Ловушки третьего типа T^{III} (Cd@NC) локализуют незаполненное (дырочное) состояние на $5p$ -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 5.6 наша классификация ловушек иллюстрируется конкретными примерами кластеров и локализованных волновых функций, характерных для каждого типа.

Остановимся кратко на электронных механизмах, приводящих к локализации электронных состояний в кластерах Cd_nSe_m . Как было описано в работе [68], ловушки T_a^I ограничивают электронное состояние на Se-2с атоме из-за запрещенной по симметрии гибридизации орбиталей $4p_z$ атома Se-2с и $5s$ -орбиталей атома Cd. Однако, этот механизм не объясняет другие ловушки T_{b-e}^I и ловушки второго и третьего типов. Тщательный анализ соответствующих атомных структур и волновых функций показал, что в ловушках T_{b-e}^I и

$T_{a,b}^{\text{II}}$ захват заряда происходит следующим образом. Если цепочка из атомов Se, частично идёт по плоскости xy , а частично - по оси z , то после такого поворота на 90° π -орбитали превращаются в σ -орбитали и, наоборот, σ - в π (см. рис. 5.7). Сила связи Se- σ орбиталей во много раз больше, чем Se- π орбиталей (ширина Se- σ зоны около 8 эВ, а Se- π зоны - 2 эВ). Из-за большой разницы энергий E_{σ^*} и E_{π^*} , волновая функция π^* -орбитали $\psi_{\pi^*}(\mathbf{r})$ быстро затухает в область σ^* -орбитали: $\psi_{\pi^*}(\mathbf{r}) \sim \exp\{-d_\sigma |(E_\sigma - E_{\pi^*})2m/\hbar^2|^{1/2}\}$, где d_σ - глубина проникновения в σ -область. И, наоборот, волновая функция σ -орбитали быстро затухает в область π -орбитали. Таким образом, излом цепочки атомов на 90° играет роль потенциального барьера: орбитали не могут распространяться за точкой поворота и оказываются локализованными в своей области.

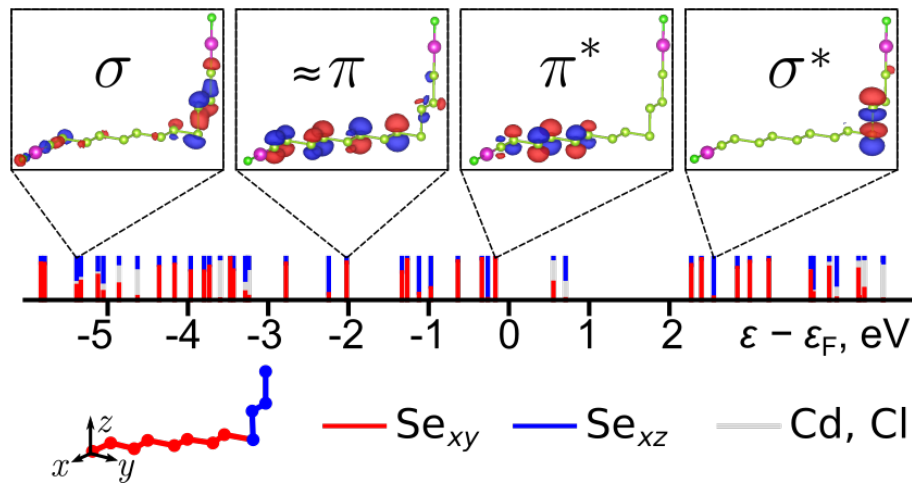


Рисунок 5.7: Иллюстрация второго механизма ловушки. Молекулярные орбитали атомной цепочки $\text{Se}_{12}(\text{CdCl})_2$, изогнутой под прямым углом. Красным обозначены орбитали Se $4p_z$ из сегментов xy , синим - из сегментов xz . Волновые функции орбиталей π , π^* , σ и σ^* показаны на верхних панелях.

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 соседние ловушки одного или разных типов могут взаимодействовать друг с другом, образуя комбинированные ловушки со степенью локализации $N_{\text{loc}}(ab) \approx N_{\text{loc}}(a) + N_{\text{loc}}(b)$, где $N_{\text{loc}}(a)$ и $N_{\text{loc}}(b)$ - степени локализации соседних ловушек (a) и (b). Общая доля таких комбинирован-

ных ловушек довольно значительна, около 23 %. Одним из примеров такого типа является двойная ловушка, состоящая из плоской атомной цепочки Cd-Se-Cd-Se-Cd, которая встречается 3 раза среди отобранных состояний с умеренной и сильной локализацией. Следует подчеркнуть, что взаимодействие ловушек является частным случаем общего явления: электронная локализация в первую очередь определяется атомным строением самой ловушки, но ряде случаев окружение ловушки резонирует с захваченным состоянием, что делает его менее локализованным.

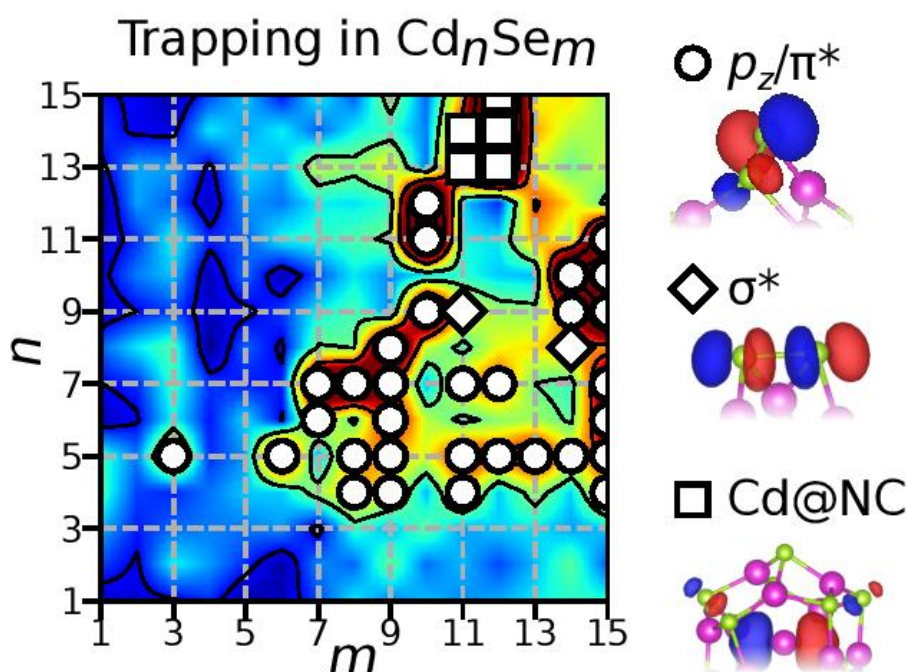


Рисунок 5.8: Карта ловушек кластеров Cd_nSe_m .

В заключении данной главы сформулируем основные выводы. Первое, наши расчеты показали, что образование ловушек заряда тесно связано с неустойчивостью структуры кластеров. Во всех исследованных случаях структуры, отвечающие абсолютному минимуму полной энергии, или не имели ловушек, или имели немного ловушек, близких к краям щели НОМО-LUMO, что согласуется с данными оптических и спектральных измерений. Данный факт подчеркивает необходимость использования глобально оптимизированных структур при изучении свойств кластеров. Второе, из-за многообразия условий, встречающихся на поверхности наночастиц CdSe, в них могут образовываться ловушки заряда многих типов. Наша классификация ловушек, составленная на основе изучения кластеров Cd_nSe_m , указывает на существование 3 типов ловушек с до-

вольно сильной локализацией, которые, в свою очередь, делятся на 8 основных подтипов, отличающихся деталями своего атомного устройства. Найдены три квантовых механизма, обеспечивающих локализацию электронных состояний в кластерах Cd_nSe_m , два из которых описаны впервые. В появившейся недавно работе [71] ловушки второго типа были обнаружены в расчетах фотовозбуждённых квантовых точек CdSe. Авторы отметили раннее предсказание такого типа ловушек, сделанное в нашей работе [67]. Третье, обнаруженные нами ловушки заряда локализуют электронные состояния на сравнительно небольших группах атомов. Именно эти атомные группы определяют характеристики ловушек, тогда как более далёкое атомное окружение сказывается на характеристиках сравнительно слабо. В силу этого обстоятельства выводы, сделанные на основе изучения небольших кластеров Cd_nSe_m , могут быть без серьёзных изменений перенесены на наночастицы диаметром 2-7 нм, обычно используемые в экспериментах и практических приложениях.

Заключение

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Вычислены оптимальные структуры кластеров Si_nH_{2m} с $n \leq 21, 2m \leq 30$. По своей структуре и свойствам кластеры Si_nH_{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 Si_nH_{2m} . Кластер имеет кристаллическую структуру, если атомов H достаточно, 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 Si_nH_{2m} с увеличением пассивации: увеличение ширины щели HOMO-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). Получен-

ные 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 Cd_nSe_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. Обнаружены 3 квантовых механизма, приводящих к локализации электронных состояний в кластерах Cd_nSe_m . Два механизма описаны впервые.

В заключение хочу выразить глубокую признательность своему научному руководителю Юрию Алексеевичу Успенскому за постановку задачи и внимательное отношение к моей работе. Также хочу поблагодарить своих коллег и соавторов Батурина Владимира Сергеевича и Лепешкина Сергея Владимировича за творческую атмосферу и эффективную работу в группе.

Литература

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. Rambo Robert P, Tainer John A. Accurate assessment of mass, models and resolution by small-angle scattering // Nature. 2013. Т. 496, № 7446. С. 477–481.
7. Owen Jonathan, Brus Louis. Chemical Synthesis and Luminescence Applications of Colloidal Semiconductor Quantum Dots // Journal of the American Chemical Society. 2017. Aug. Т. 139, № 32. С. 10939–10943.

8. Quantifying the short-range order in amorphous silicon by Raman scattering / Priyanka Yogi, Manushree Tanwar, Shailendra K Saxena [и др.] // Analytical chemistry. 2018. Т. 90, № 13. С. 8123–8129.
9. Mangolini Lorenzo, Kortshagen Uwe. Plasma-assisted synthesis of silicon nanocrystal inks // Advanced Materials. 2007. Т. 19, № 18. С. 2513–2519.
10. Surface hydride composition of plasma-synthesized si nanoparticles / Bhavin N Jariwala, Nicolaas J Kramer, M Cristina Petcu [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. Т. 115, № 42. С. 20375–20379.
11. Use of NMR spectroscopy in the synthesis and characterization of air-and water-stable silicon nanoparticles from porous silicon / RS Carter, SJ Harley, PP Power [и др.] // Chemistry of materials. 2005. Т. 17, № 11. С. 2932–2939.
12. Instantaneous functionalization of chemically etched silicon nanocrystal surfaces / Md Hosnay Mobarok, Tapas K Purkait, Muhammad Amirul Islam [и др.] // Angewandte Chemie. 2017. Т. 129, № 22. С. 6169–6173.
13. Synthesis of long T 1 silicon nanoparticles for hyperpolarized ^{29}Si magnetic resonance imaging / Tonya M Atkins, Maja C Cassidy, Menyoungh Lee [и др.] // ACS nano. 2013. Т. 7, № 2. С. 1609–1617.
14. 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.
15. Hohenberg Pierre, Kohn Walter. Inhomogeneous electron gas // Physical review. 1964. Т. 136, № 3B. С. B864.
16. Kohn Walter, Sham Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical review. 1965. Т. 140, № 4A. С. A1133.
17. Кон Вальтер. Электронная структура вещества—волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.

18. Kirkpatrick Scott, Gelatt C Daniel, Vecchi Mario P. Optimization by simulated annealing // science. 1983. T. 220, № 4598. C. 671–680.
19. Wales David J, Scheraga Harold A. Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules // Science. 1999. T. 285, № 5432. C. 1368–1372.
20. TGMin: An efficient global minimum searching program for free and surface-supported clusters / Xin Chen, Ya-Fan Zhao, Yang-Yang Zhang [и др.] // Journal of computational chemistry. 2019. T. 40, № 10. C. 1105–1112.
21. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization / Yanchao Wang, Jian Lv, Li Zhu [и др.] // Physical Review B. 2010. T. 82, № 9. C. 094116.
22. Valle Mario, Oganov Artem R. Crystal structures classifier for an evolutionary algorithm structure predictor // 2008 IEEE Symposium on Visual Analytics Science and Technology / IEEE. 2008. C. 11–18.
23. Lyakhov Andriy O, Oganov Artem R, Valle Mario. How to predict very large and complex crystal structures // Computer Physics Communications. 2010. T. 181, № 9. C. 1623–1632.
24. Oganov Artem R, Valle Mario. How to quantify energy landscapes of solids // The Journal of chemical physics. 2009. T. 130, № 10. C. 104504.
25. Electronegativity identification of novel superhard materials / Keyan Li, Xingtao Wang, Fangfang Zhang [и др.] // Physical Review Letters. 2008. T. 100, № 23. C. 235504.
26. Oganov Artem R., Glass Colin W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // The Journal of Chemical Physics. 2006. T. 124, № 24. C. 244704. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2210932>.
27. Evolutionary method for predicting surface reconstructions with variable stoichiometry / Qiang Zhu, Li Li, Artem R Oganov [и др.] // Physical Review B. 2013. T. 87, № 19. C. 195317.

28. 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. C. 102–106.
29. The amorphous-crystalline transition in Si_nH_{2m} nanoclusters / Natalia Bushlanova, Vladimir S Baturin, Sergey Lepeshkin [и др.] // Nanoscale. 2021.
30. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / Andriy O Lyakhov, Artem R Oganov, Harold T Stokes [и др.] // Computer Physics Communications. 2013. T. 184, № 4. C. 1172–1182.
31. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / Michael J. S. Dewar, Eve G. Zoebisch, Eamonn F. Healy [и др.] // Journal of the American Chemical Society. 1985. T. 107, № 13. C. 3902–3909. URL: <https://doi.org/10.1021/ja00299a024>.
32. Perdew John P, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias. Generalized gradient approximation made simple // Physical review letters. 1996. T. 77, № 18. C. 3865.
33. Blöchl Peter E. Projector augmented-wave method // Physical review B. 1994. T. 50, № 24. C. 17953.
34. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. 1996. T. 54, № 16. C. 11169–11186. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>.
35. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. [и др.]. Gaussian 16 Revision C.01. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
36. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements / Michelle M. Francl, William J. Pietro, Warren J. Hehre [и др.] // The Journal of Chemical Physics. 1982. T. 77, № 7. C. 3654–3665. URL: <https://doi.org/10.1063/1.444267>.

37. Becke Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of Chemical Physics. 1993. T. 98, № 7. C. 5648–5652. URL: <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
38. Lee Chengteh, Yang Weitao, Parr Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Jan. T. 37. C. 785–789. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
39. Prediction of the atomic structure and stability for the ensemble of silicon nanoclusters passivated by hydrogen / VS Baturin, SV Lepeshkin, NL Matsko [и др.] // EPL (Europhysics Letters). 2014. T. 106, № 3. C. 37002.
40. Size-, electric-field-and frequency-dependent third-order nonlinear optical properties of hydrogenated silicon nanoclusters / Haipeng Li, Hu Xu, Xiaopeng Shen [и др.] // Scientific reports. 2016. T. 6, № 1. C. 1–6.
41. Silicon buckyballs versus prismanes: Influence of spatial confinement on the structural properties and optical spectra of the Si₁₈H₁₂ and Si₁₉H₁₂ clusters / Mark V Gordeychuk, Konstantin P Katin, Konstantin S Grishakov [и др.] // International Journal of Quantum Chemistry. 2018. T. 118, № 15. C. e25609.
42. Adamczyk Andrew J, Broadbelt Linda J. Thermochemical property estimation of hydrogenated silicon clusters // The Journal of Physical Chemistry A. 2011. T. 115, № 32. C. 8969–8982.
43. Singh Ranber. Effect of hydrogen on ground state properties of silicon clusters (Si_nH_m; n= 11–15, m= 0–4): a density functional based tight binding study // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. T. 20, № 4. C. 045226.
44. Nature of hexagonal silicon forming via high-pressure synthesis: nanostructured hexagonal 4H polytype / Silvia Pandolfi, Carlos Renero-Lecuna, Yann Le Godec [и др.] // Nano letters. 2018. T. 18, № 9. C. 5989–5995.
45. 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. Т. 9, № 4. С. 710–716.
46. 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. Т. 21, № 21. С. 4042–4046.
47. 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. Т. 113, № 36. С. 15955–15963.
48. Mangolini L, Thimsen E, Kortshagen Uwe. High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals // Nano letters. 2005. Т. 5, № 4. С. 655–659.
49. Super-oxidation of silicon nanoclusters: magnetism and reactive oxygen species at the surface / Sergey Lepeshkin, Vladimir Baturin, Evgeny Tikhonov [и др.] // Nanoscale. 2016. Т. 8. С. 18616–18620. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR07504E>.
50. In vivo magnetic resonance imaging of hyperpolarized silicon particles / MC Cassidy, HR Chan, BD Ross [и др.] // Nature nanotechnology. 2013. Т. 8, № 5. С. 363–368.
51. Spin ordering in oxide nanoclusters without magnetic element atoms / VS Baturin, Yu A Uspenskii, SV Lepeshkin [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Т. 459. С. 272–275.
52. Electronic and magnetic properties of semiconducting nanoclusters and large organic molecules: Features interesting for spintronics / Yu A Uspenskii, ET Kulatov, AA Titov [и др.] // Journal of magnetism and magnetic materials. 2012. Т. 324, № 21. С. 3597–3600.
53. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / Paolo Giannozzi, Stefano Baroni,

- Nicola Bonini [и др.] // Journal of physics: Condensed matter. 2009. Т. 21, № 39. С. 395502.
54. Uspenskii Yu A, Tikhonov EV, Matsko NL. The criterion of magnetism in semiconductor nanoobjects // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Т. 383. С. 100–103.
55. Ultra Long-Lived Radiative Trap States in CdSe Quantum Dots / Mohamed Abdellah, Khadga J. Karki, Nils Lenngren [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Т. 118, № 37. С. 21682–21686. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp506536h>.
56. 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. Т. 15, № 5. С. 3056–3066. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00050>.
57. 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. Т. 19, № 9. С. 6157–6165. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02201>.
58. Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking / Gangcheng Yuan, Daniel E. Gómez, Nicholas Kirkwood [и др.] // ACS nano. 2018. Apr. Т. 12, № 4. С. 3397–3405.
59. Effect of Surface Stoichiometry on Blinking and Hole Trapping Dynamics in CdSe Nanocrystals / Erik Busby, Nicholas C. Anderson, Jonathan S. Owen [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Т. 119, № 49. С. 27797–27803. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08243>.
60. Prospects of Nanoscience with Nanocrystals / Maksym V. Kovalenko, Liberato Manna, Andreu Cabot [и др.] // ACS Nano. 2015. Т. 9, № 2. С. 1012–1057. PMID: 25608730. URL: <https://doi.org/10.1021/nn506223h>.

61. 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.
62. 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.
63. The surface science of nanocrystals / Michael A. Boles, Daishun Ling, Taeghwan Hyeon [и др.] // Nature Materials. 2016. T. 15, № 2. С. 141–153. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4526>.
64. Anderson Nicholas C., Owen Jonathan S. Soluble, Chloride-Terminated CdSe Nanocrystals: Ligand Exchange Monitored by ¹H and ³¹P NMR Spectroscopy // Chemistry of Materials. 2013. T. 25, № 1. С. 69–76. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm303219a>.
65. Owen Jonathan. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces // Science. 2015. T. 347, № 6222. С. 615–616. URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1259924>.
66. Green M. L. H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements // Journal of Organometallic Chemistry. 1995. T. 500, № 1-2. С. 127–148. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-328x\(95\)00508-n](http://dx.doi.org/10.1016/0022-328x(95)00508-n).
67. Atomistic origins of charge traps in CdSe nanoclusters / Vladimir Baturin, Sergey Lepeshkin, Natalia Bushlanova [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. T. 22, № 45. С. 26299–26305.
68. 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. T. 29, № 2. С. 752–761. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04648>.

69. Kramer B., MacKinnon A. Localization: theory and experiment // Reports on Progress in Physics. 1993. T. 56, № 12. C. 1469–1564. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/56/12/001>.
70. Murphy N. C., Wortis R., Atkinson W. A. Generalized inverse participation ratio as a possible measure of localization for interacting systems // Phys. Rev. B. 2011. May. T. 83. C. 184206. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.184206>.
71. Dynamic Formation of Metal-Based Traps in Photoexcited Colloidal Quantum Dots and Their Relevance for Photoluminescence / Indy Du Fossé, Simon C Boehme, Ivan Infante [и др.] // Chemistry of Materials. 2021. T. 33, № 9. C. 3349–3358.