

**Nazarova Tatiana Nikolaevna**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocation Education “Southern Federal University”.

E-mail: nazarova@hotmail.ru.

The Department of Chemistry and Ecology: Associate Professor.

**Kopylova Natalya Phedorovna**

E-mail: vvpetrov@inbox.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Associate Professor.

**Voronoy Aleksey Aleksandrovich**

E-mail: aleksej-voronoj@yandex.ru.

The Department of Chemistry and Ecology: Postgraduate Student.

УДК 535.372

**В.Л. Мазалова, А.Н. Кравцова, Н.Ю. Смоленцев, А.А. Гуда, А.В. Солдатов**

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ НАНОРАЗМЕРНОЙ АТОМНОЙ  
И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ И ОБЛУЧЕННЫХ  
ИОНАМИ ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК:  
МНОГОМАСШТАБНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ\***

*На основе многомасштабного компьютерного моделирования методами молекулярной динамики, теории функционала электронной плотности и зонной теории определены особенности взаимосвязи локальной атомной и электронной структур свободных нанокластеров титана и облученного ионами тонких полупроводниковых пленок GaN. Определены параметры атомной структуры свободных нанокластеров титана и зависимость их электронного строения от размера. Установлены закономерности электронной структуры GaN, содержащего различные типы дефектов.*

*Нанокластеры; наноразмерная структура; электронная структура; облученные полупроводниковые пленки.*

**V.L. Mazalova, A.N. Kravcova, N.Yu. Smolencev, A.A. Guda, A.V. Soldatov**

**INTERPLAY BETWEEN NANOSCALE ATOMIC AND ELECTRONIC  
STRUCTURES FOR CLUSTERS AND IRRADIATED THIN  
SEMICONDUCTING FILMS: MULTISCALE COMPUTER MODELING**

*On the basis of multiscale computer modeling using molecular dynamics, density functional theory and band structure theory an interplay between local atomic and electronic structure of free Ti nanoclusters and irradiated by swift heavy ions thin semiconducting films of GaN has been determined. Atomic structure parameters and electronic energy levels positions have been obtained as a function of the clusters size. Different types of point defects in irradiated by ions GaN films were studied and corresponding density of states have been calculated.*

*Nanoclusters; nanoscale structure; electron structure; irradiated semiconductor films.*

Большинство физико-химических наноструктурированных материалов определяются особенностями их атомной геометрии и электронного строения. Поэтому актуальной задачей является установление закономерностей формирования геометрической и электронной структур нанокластеров, а также их эволюции в зависимости от размера. В настоящей работе проведено исследование атомного строения и электронной структуры двух типов наноструктурированных материалов: малых нанокластеров титана, в которых наблюдается вызванный квантовым раз-

\* Настоящее исследование выполнено при частичной поддержке грантами Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-4283.2010.2) и РФФИ 10-02-92658-ИНД\_а.

мерным эффектом переход метал-полупроводник, и облученных ионами тонких пленок полупроводникового GaN.

Электронная и атомная структура нанокластеров титана для некоторых размеров изучались ранее [1–5]. В настоящей работе внимание было сосредоточено на изучении атомной структуры нанокластеров  $Ti_n$  в диапазоне размеров  $n$  от 2 до 25 атомов. Первоначально, атомные структуры нанокластеров  $Ti_n$  ( $n = 2 \div 25$ ) были получены на основе метода многочастичных эмпирических атомистических потенциалов Гупта [6]. Атомные структуры нанокластеров, соответствующие минимальному значению полной энергии, определялись с помощью программы BGGGA [7], в основе которой лежит генетический алгоритм поиска. Полученные структуры в дальнейшем были оптимизированы на основе теории функционала плотности с использованием кода ADF2009 [8]. Расчеты выполнялись в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного потенциала OPBE. Базис TZ2P с “замороженным” остовом  $Ti 3p$  использовался для оптимизации геометрии нанокластеров титана размером более двух атомов. Для всех оптимизированных структур был проведен анализ точечных групп симметрии и параметров атомной структуры. Полученные атомные структуры нанокластеров титана размером от 16 до 25 атомов представлены на рис. 1.

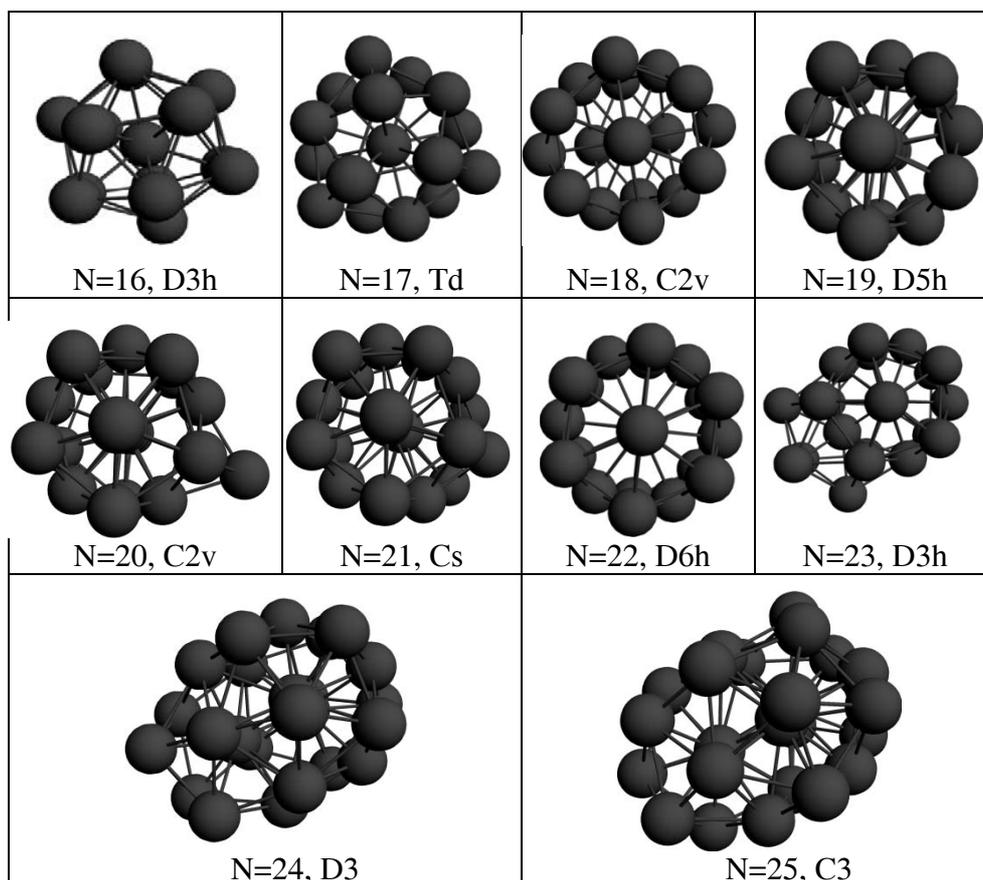


Рис. 1. Изображения оптимизированных атомных структур нанокластеров титана  $Ti_n$ ,  $n=16-25$ . Рядом с числом атомов в кластере представлены точечные группы симметрии

На следующем этапе исследования оптимизированные структуры  $Ti_n$  ( $n = 2-25$ ) были использованы для анализа некоторых электронных свойств нанокластеров. Были выполнены вычисления зависимостей энергий наивысшей заполненной молекулярной орбитали (*HOMO*), наинизшей незаполненной молекулярной орбитали (*LUMO*) и нескольких вышележащих и нижележащих молекулярных орбиталей от размера нанокластеров титана. Полученные зависимости энергий молекулярных орбиталей *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO*, *LUMO+1* приведены на рис. 2. Видно, что в кривых зависимости энергий молекулярных орбиталей наблюдаются значительные флуктуации. Тем не менее, можно наблюдать общее уменьшение энергетического расстояния между молекулярными орбиталями с увеличением размера нанокластеров, что находится в согласии с концепцией эволюции электронной энергетической структуры металлических кластеров на пути к твердому телу [9].

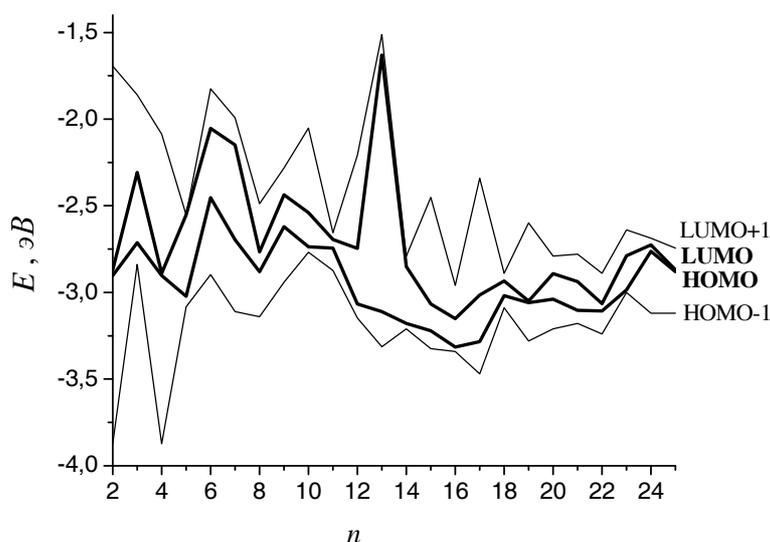


Рис. 2. Зависимости энергий ( $E$ ) *HOMO*, *LUMO* (толстые линии) и *HOMO-1*, *LUMO+1* (тонкие линии) от числа атомов  $n$  в нанокластерах титана  $Ti_n$

Одним из перспективных методов влияния на физические характеристики полупроводниковых материалов является облучение исходного полупроводника быстрыми ионами. При этом возможен целенаправленный выбор параметров облучения, в частности можно менять как тип используемых ионов, так и энергию пучка ионов, а также использовать различные дозы облучения. Для понимания природы происходящих при облучении процессов и их влияния на электрические и оптические характеристики исходных материалов, следует, в первую очередь, иметь возможность определения параметров изменения локальной атомной и электронной структуры вещества в ходе облучения. В процессе облучения происходит внедрение примесных атомов в исходную структуру полупроводника, и как следствие, наблюдаются нарушения периодичности кристаллической решетки, появление структурных дефектов, а также изменение электронной подсистемы полупроводника [10–13]. В ходе настоящего исследования было определено распределение полных плотностей электронных состояний и локальных полных и парциальных плотностей электронных состояний исходного полупроводника GaN и для случая, когда в кристаллической решетке GaN содержатся ионы примеси.

Энергетическая зонная структура и соответствующая плотность электронных состояний – основные величины, определяющие электронную структуру системы.

Их анализ позволяет судить об электрических свойствах вещества (металл, диэлектрик или полупроводник) и о характере химической связи. В ходе исследования были проведены расчеты электронной структуры некоторых возможных типов локальных дефектов, возникающих в GaN в ходе бомбардировки. Рассмотрим некоторые наиболее вероятные типы дефектов.

**Атом азота на позиции галлия (дефект замещения).** Атом азота помещался на позицию атома галлия в суперъячейке  $2 \times 2 \times 2$  (рис. 3,а). Затем проводилась оптимизация геометрической структуры на основе минимизации полной энергии системы методом функционала электронной плотности.

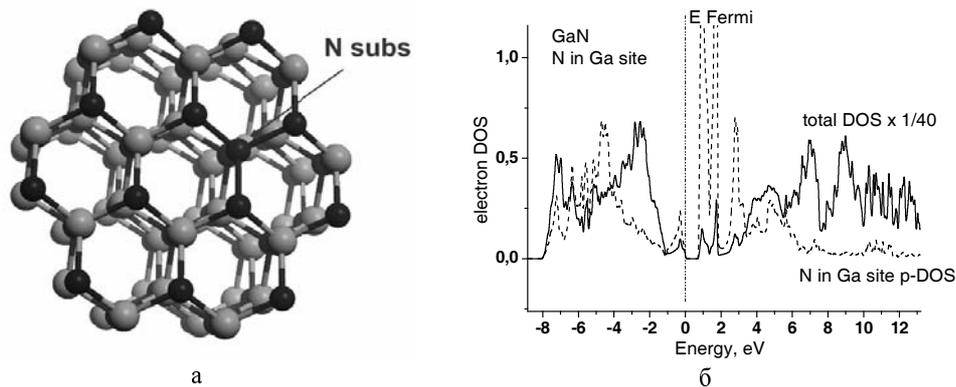


Рис. 3. Атом азота на позиции галлия (дефект замещения): а – структура GaN с дефектом замещения галлия азотом; б – плотность электронных состояний для GaN с дефектом замещения (сплошная линия – полная плотность электронных состояний, пунктирная – парциальная плотность р-состояний азота на позиции галлия)

Как видно из рис. 3,б, при замещении атомом галлия атома азота, появляются два новых уровня в запрещённой зоне – один полностью заполнен, а другой – пустой. Анализ значений межатомных расстояний при появлении дефекта замещения атома азота показал, что межатомные расстояния сокращаются.

Таблица 2

**Межатомные расстояния от атома Ga до атомов N до и после геометрической оптимизации структуры в первой координационной сфере структуры GaN**

Исходная структура GaN, Å	Структура с дефектом замещения, Å
Ga-N1 = 1.747 Ga-N2, N3, N4 = 2.026	Nsubs-N1 = 1.654 Nsubs-N2, N3, N4 = 2.01

**Атом азота в октаэдрическом междуузлии.** Атом азота помещался в октаэдрическом междуузлии в суперъячейке  $2 \times 2 \times 2$  (рис. 4,а). Затем проводилась оптимизация геометрической структуры.

Как можно заметить из спектров плотности состояний приведенных на рис. 4,б, при внедрении атома азота в октаэдрическое междуузлие кристаллической структуры GaN, появляются два новых уровня в запрещённой зоне – один полностью заполнен, а другой заполнен частично.

**Вакансия галлия.** В исходной кристаллической структуре GaN был удален один атом галлия и, затем была проведена оптимизация геометрической структуры (рис. 5,а).

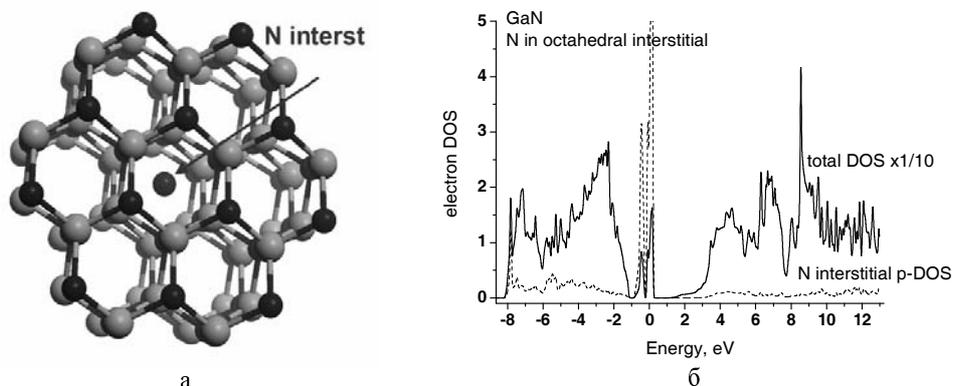


Рис. 4. Атом азота в октаэдрическом междоузлии: а – структура GaN с атомом N в октаэдрическом междоузлии; б – плотность электронных состояний для GaN с дефектом междоузлия (сплошная линия – полная плотность электронных состояний, пунктирная – парциальная плотность p-состояний азота в междоузлии)

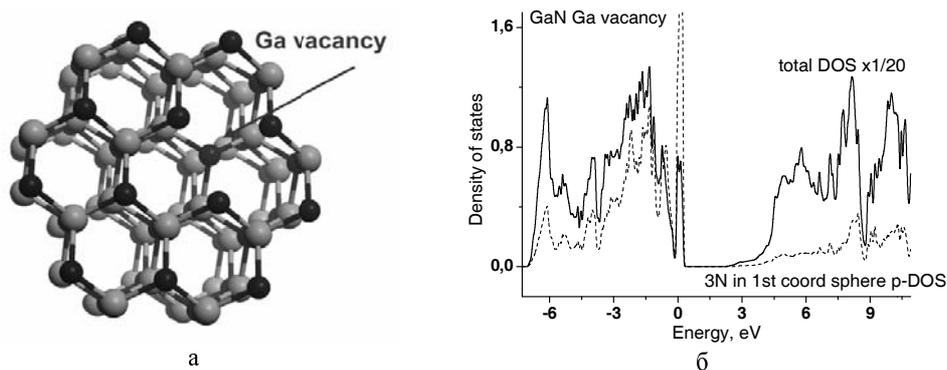


Рис. 5. Вакансия галлия: а – структура GaN с одной вакансией галлия; б – плотность электронных состояний для GaN с вакансией Ga. Ноль по энергии соответствует энергии Ферми

Из рис. 5,б видно, что при образовании вакансии в кристаллической структуре зоны GaN в запрещенной зоне появляется новый частично заполненный уровень. Таким образом, было установлено, что при появлении дефектов типа замещения атома галлия атомом азота, внедрения атома азота в междоузлие или образования вакансии на позиции атома галлия, появляются специфические для каждого типа дефекта примесные электронные уровни в запрещенной зоне полупроводника GaN, что позволяет определять, какие же типы дефектов образуются в ходе облучения пленок GaN ионами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Du J., Wang H., Jiang G., *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2007. – № 817. – P. 47-53.
2. Mazalova V., Kravtsova A., Yalovega G. et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2007. – № 575 (1-2). – P. 165-167.
3. Salazar-Villanueva M., Hernández Tejada P.H., Pal U. et al. *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – № 110. – P. 10274-10278.
4. Mazza T., Piseri P., Bongiorno G. et al. *Appl. Phys. A.* – 2008. – № 92. – P. 463-471.

5. *Кравцова А.Н., Мазалова В.Л., Яловега Г.Э. и др.* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 1. – С. 43-46.
6. *Cleri F., Rosato V.* Phys. Rev. B, 1993, 48 (1), 22-33.
7. *Johnston R.L.* Dalton Trans. – 2003. – P. 4193-4207.
8. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., van Gisbergen S.J.A. et al.* J. Comput. Chem. – 2001. – № 22 (9). – P. 931-967.
9. *Johnston R.L.* Atomic and Molecular Clusters, Taylor and Francis, London and New York, 2002. – 208 p.
10. *Mookerjee S., Beuve M., Khan S.A., Toulemonde M., Roy A.* Phys. Rev. B 78, 045435 (2008).
11. *Kluth P. et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 175503 (2008).
12. *Nappé J.C., Benabdesselam M., Grosseau Ph., Guilhot B.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. – Vol. 269. – P. 100-104.
13. *Nappé J.C., Benabdesselam M., Grosseau Ph., Guilhot B.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. – Vol. 269. – P. 100-104.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор Г.В. Муратова.

**Мазалова Виктория Леонидовна**

НОЦ «Наноразмерная структура вещества» Южного федерального университета.

E-mail: mazalova@sfedu.ru.

344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5.

Тел. 88632975126.

К.ф.-м.н.; старший научный сотрудник.

**Кравцова Антонина Николаевна**

E-mail: kravcova@mail.ru.

К.ф.-м.н.; старший научный сотрудник.

**Смоленцев Николай Юрьевич**

E-mail: smolentsev@mail.ru.

Магистрант.

**Гуда Александр Александрович**

E-mail: guda\_sasha@mail.ru.

Аспирант.

**Солдатов Александр Владимирович**

E-mail: soldatov@sfedu.ru.

Директор; д.ф.-м.н.; профессор.

**Mazalova Victoria Leonidovna**

Research and Education center “Nanoscale Structure of Matter” of Southern Federal University.

E-mail: mazalova@sfedu.ru.

5, Sorge Street, Rostov-on-Don, 344090, Russia.

Phone: +78632975126.

Cand. of Phis.-Math. Sc.; Senior Researcher.

**Kravtsova Antonina Nickolaevna**

E-mail: kravcova@mail.ru.

Cand. of Phis.-Math. Sc.; Senior Researcher.

**Smolentsev Nickolay Yurevich**

E-mail: smolentsev@mail.ru.

Master Student.

**Guda Alexander Alexandrovich**

E-mail: guda\_sasha@mail.ru.

Postgraduate Student.

**Soldatov Alexander Vladimirovich**

E-mail: soldatov@sfedu.ru.

The Head; Dr. of Phis.-Math. Sc.; Professor.