

УДК 539.216:546.824-31

ЗОННАЯ СТРУКТУРА 3D И 2D РАЗМЕРНОГО Ca₂Si

В.О. БОГОРОДЬ, В.Л. ШАПОШНИКОВ, А.Б. ФИЛОНОВ, Б.С. КОЛОСНИЦЫН, Д.Б. МИГАС

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 18 декабря 2014*

Представлены результаты теоретического исследования зонных структур объемного Ca₂Si и тонких пленок на его основе с поверхностями (001), (010), (100). Установлено, что объемный Ca₂Si и тонкие пленки Ca₂Si(010) и (100) являются прямозонными полупроводниками, а поверхностные состояния приводят к металлическим свойствам тонких пленок Ca₂Si(001).

Ключевые слова: тонкие пленки, силицид кальция, зонная структура.

Введение

Силициды хорошо совместимы с традиционной кремниевой технологией и широко используются в современно микро- и нанoeлектронике [1]. Большинство из них являются металлами, но существуют и полупроводниковые силициды [2], которые имеют привлекательные свойства для применения в термоэлектронных [3] и оптоэлектронных [4] приборах. Недавно значительное внимание привлекли полупроводниковые силициды щелочноземельных металлов, а именно Mg₂Si, Ca₂Si и BaSi₂. Компоненты этих соединений достаточно широко распространены в земной коре. Более того, эти силициды оказались безвредными для окружающей среды.

Известно, что Ca₂Si кристаллизуется в простой орторомбической структуре (с пространственной группой *Pnma*) [5], имеющей параметры решетки, которые приведены в таблице. Элементарная ячейка Ca₂Si, изображенная на рис. 1, включает в себя четыре формульные единицы, где все атомы сгруппированы в три равных набора химически неэквивалентных позиций. Установлено, что каждый атом кремния окружен трехгранными призмами, сформированными атомами кальция [6].

Экспериментальные параметры решетки Ca₂Si

Параметр	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Эксперимент	7,667	4,799	9,002
Теория	7,615	4,820	9,051

По результатам теоретических исследований зонной структуры, проведенных с учетом многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения, выявлено, что Ca₂Si является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,02 эВ [7]. Первый прямой переход расположен в точке Г простой орторомбической зоны Бриллюэна. Это же значение ширины запрещенной зоны (1,02 эВ) получено в результате исследования температурной зависимости Холовской подвижности носителей заряда в случае тонких пленок Ca₂Si [8]. Следует отметить, что практически аналогичная дисперсия энергетических зон вблизи запрещенной зоны была обнаружена в другой теоретической работе [9], где использовался первопринципный метод псевдопотенциалов в приближении локальной плотности, хотя значение ширины запрещенной зоны оказалось равным 0,31 эВ. Подобное занижение ширины запрещенной зоны типично для методов, использующих приближение локальной плотности. В

данной работе будет исследовано влияние различных потенциалов (модифицированного обменного потенциала Беке-Джонсона и гибридного функционала YS-PBE0) на дисперсию и ширину запрещенной зоны объемного Ca_2Si , а также будут рассмотрены возможные понижения изменения электронных свойств этого силицида в случае понижения размерности с 3D до 2D, т.е. от объемного материала до тонких пленок.

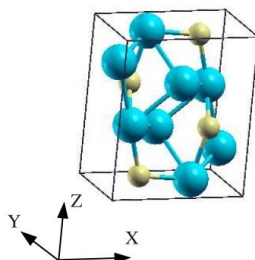


Рис. 1. Элементарная ячейка Ca_2Si : сферы большего размера отображают атомы кальция, а меньшего размера – атомы кремния

Детали расчета и структурные модели

Моделирование структурных и электронных свойств объемного Ca_2Si и тонких пленок на его основе проводилось с помощью метода псевдопотенциалов (код VASP) [10]. В качестве обменного и корреляционного потенциалов использовалось обобщенное градиентное приближение Пердю-Берке-Эрнценхоф [11]. Минимизация полной энергии осуществлялась через оптимизацию параметров решетки и релаксацию атомных позиций. Структурная оптимизация была остановлена, когда силы, действующие на атомы, были меньшими, чем $0,01 \text{ эВ/\text{Å}}$. Сходимость по полной энергии была лучше, чем 1 мэВ на формульную единицу, при использовании $9 \times 13 \times 7$ набора k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизированные параметры решетки оказались очень близки к экспериментальным значениям, которые представлены в табл. 1. Для расчета зонной структуры объемного Ca_2Si также был применен метод линейаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (код WIEN2k) [12], где использовалась кристаллическая структура Ca_2Si , полностью оптимизированная с помощью метода псевдопотенциалов. Наряду с обобщенным градиентным приближением Пердю-Берке-Эрнценхоф использовались модифицированный обменный потенциал Беке-Джонсона [13] и гибридный функционал YS-PBE0 [14]. Параметр, который контролировал сходимость $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$, был равен 8, а разложение волновых функций по решеточным гармоникам для парциальных волн, используемых внутри атомных сфер, проводилось до $l=10$. Процедура самосогласования выполнялась на 45 k -точках, равномерно расположенных в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Пленки Ca_2Si рассматривали как периодически расположенные 2D структуры (тонкие пленки), отделенные между собой слоем вакуума толщиной 9 \AA , и имеющие две одинаковые поверхности. Установлено, что этой толщины вакуума было достаточно для исключения взаимодействия между соседними пленками. Были рассмотрены пленки с поверхностями (100), (010), (001) и толщиной около $3,5 \text{ нм}$, которые получены при увеличении соответственно в четыре, в восемь и в пять раз параметров решетки a , b или c (рис. 2).

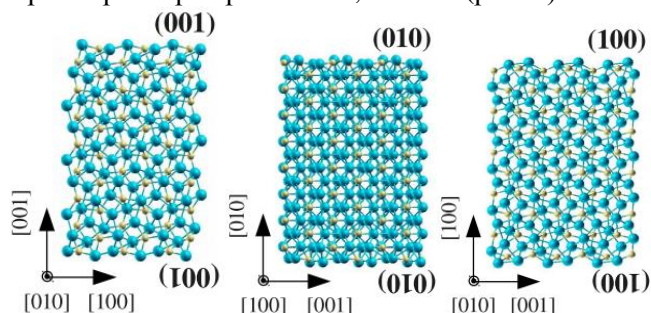


Рис. 2. Вид сбоку тонких пленок Ca_2Si с поверхностями (001), (010) и (100), имеющих толщину соответственно $3,5 \text{ нм}$, $3,7 \text{ нм}$ и $3,7 \text{ нм}$, после оптимизации. Сферы большего размера изображают атомы кальция, меньшего – кремния. Поверхности и кристаллографические направления обозначены

Электронные свойства объемного Ca_2Si и тонких пленок Ca_2Si

Полученная зонная структура в рамках обобщенного градиентного приближения показана на рис. 3, *а*. Очевидно, что Ca_2Si является прямозонным полупроводником, поскольку максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в точке Γ . Установлено, что $\text{Ca-}d$ состояния и $\text{Si-}p$ состояния вносят свой вклад в максимум валентной зоны, в то время как $\text{Ca-}s$, $\text{Ca-}d$ и $\text{Si-}d$ состояния доминируют в минимуме зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны 0,31 эВ оказалась очень близка к ранее полученным результатам [15], где использовалось обобщенное градиентное приближение, и значительно недооценена по сравнению с экспериментальным значением (1,02 эВ [6]), и теоретически полученному (1,02 эВ) с учетом многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения [10]. Применение обменного потенциала Беке-Джонсона позволило увеличить оценку ширины запрещенной зоны до 0,60 эВ (см. рис. 3, *б*), тогда как использование гибридного функционала привело к значениям ширины запрещенной зоны 0,79 эВ (см. рис. 3, *в*). Следует отметить, что дисперсия зон вблизи запрещенной зоны для различных потенциалов одинакова.

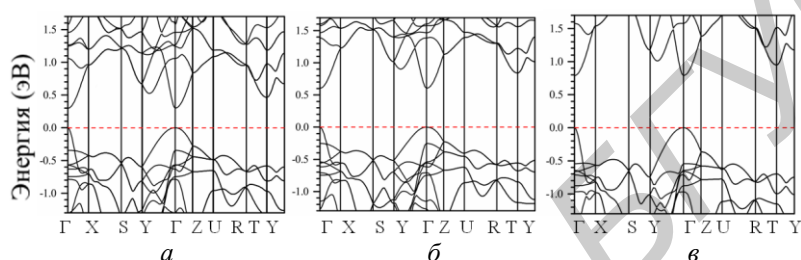


Рис. 3. Зонная структура объемного Ca_2Si в рамках обобщенного приближения градиента Пердю-Берке-Ернценхоф (*а*), учетом потенциала обмена Беке-Джонсона (*б*), с учетом гибридного функционала (*в*)

На рис. 4 представлены энергетические зонные диаграммы пленок с различными поверхностями, полученные в результате вычислений методом псевдопотенциалов с использованием обобщенного градиентного приближения. Отметим, что пленку Ca_2Si с поверхностью (001) можно рассматривать как металл, так как уровень Ферми пересекает несколько зон, которые сформированы $\text{Ca-}p$, $\text{Ca-}d$ и $\text{Si-}p$ состояниями атомов, расположенных на и у поверхности пленки. В то же время пленки $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$ и (010) являются полупроводниками, с шириной запрещенной зоны около 0,48 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны (0,31 эВ) оказалось больше чем для объема из-за влияния эффектов квантового ограничения. Для $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ максимум валентной зоны определен $\text{Ca-}d$ и $\text{Si-}p$ состояниями атомов, расположенных во внутренней области пленки, в то время как $\text{Ca-}s$ и $\text{Ca-}d$ состояния атомов, равномерно распределенных по всей толщине пленки, характеризуют минимум зоны проводимости. В случае с $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$ в максимум валентной зоны вносят свой вклад $\text{Ca-}p$, $\text{Ca-}d$ и $\text{Si-}p$ состояния атомов, которые находятся у поверхности пленки, и только $\text{Ca-}s$ и $\text{Ca-}d$ состояния атомов, расположенных во внутренней области пленки определяют минимум зоны проводимости. Легко заметить, что дисперсия верхних по энергии валентных зон и нижних по энергии зон проводимости у тонких пленок $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ и (100) подобна дисперсии соответствующих зон для объемного материала.

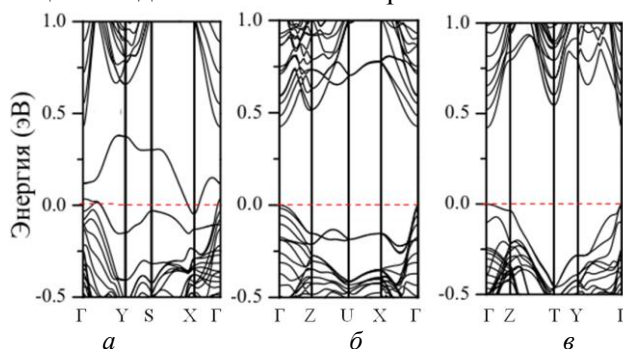


Рис. 4. Зонная структура пленок Ca_2Si с поверхностями *а* – (001), *б* – (010), *в* – (100): ноль на шкале энергии соответствует максимуму валентной зоны для пленок $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ и (100), в то время как для $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$ отображает положение уровня Ферми

Заклучение

По результатам вычислений показано хорошее согласие с предыдущими теоретическими расчетами дисперсии энергетических зон объемного Ca_2Si , и подтверждено, что этот силицид является прямозонным полупроводником. Мы также установили, что применение обменного потенциала Беке-Джонсона и гибридного функционала улучшает оценку значения ширины запрещенной зоны (0,60 эВ и 0,79 эВ соответственно), однако очевидна ее недооценка по сравнению с экспериментальными данными (1,02 эВ) и с результатами расчетов (1,02 эВ), где проводился учет многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения. Поверхностные состояния могут приводить к появлению металлических свойств у тонких пленок $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$, в то время как тонкие пленки $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ и (100) обладают полупроводниковыми свойствами и прямозонным характером запрещенной зоны.

BANDS STRUCTURE OF 3D AND 2D Ca_2Si

V.O. BOGORODZ, V.L. SHAPOSHNIKOV, A.B. FILONOV, B.S. KOLOSNICIN, D.B. MIGAS

Abstract

The results of theoretical research of band structures of Ca_2Si bulk and Ca_2Si thin films with surfaces (001), (010), (100) are presented. It's found that Ca_2Si bulk and thin film $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ and (100) are direct bandgap semiconductors while $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$ thin films show the metallic properties because of surface's states.

Список литературы

1. *Maex K., Van Rossum M.* // Properties of metal silicides. 1995. P. 335.
2. *Borisenko V.E.* // Semiconducting silicides. 2000. P. 348.
3. *Heinrich A.* // Semiconducting silicides – thermoelectric properties and applications. 2000. P. 126–137.
4. *Leong D.N.* // Nature. 1997. Vol. 387, № 6634. P. 686–688.
5. *Eckerlin P., Wolfel E.* // Anorg. Chem. 1955. Vol. 280, № 5–6. P. 321–331.
6. *Ganguli A.K., Guloy A. M., Corbett J. D.* // Solid State Chem. 2000. Vol. 152. P. 474.
7. *Lebegue S., Arnaud B., Alouani M.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 085103.
8. *Dotsenko S.A.* // Physics Procedia. 2011. Vol. 11. P. 95.
9. *Migas D.B.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67, № 20. P. 205203 (7).
10. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
11. *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865.
12. *Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et. al.* WIEN2k, An Augmented Plane WaVe + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Austria, 2001.
13. *Tran F., Blaha P.* // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 226401.
14. *Tran F., Blaha P.* // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 235118.
15. *Wen C., Nonomura T., Kato A. et. al.* // Physics Procedia. 2011. Vol. 11. P. 106.