

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 538.91

КРИВОШЕЕВА АННА ВЛАДИМИРОВНА

**АТОМНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМ КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛ**

Специальность 05.27.01 – “Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах”

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Минск 2005

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор Борисенко В. Е.
(Учреждение образования «Белорусский
государственный университет
информатики и радиоэлектроники»)

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Говор Г. А.
(Государственное научное
учреждение «Институт физики твердого
тела и полупроводников» НАН Беларуси)

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Пушкарчук А. Л.
(Государственное научное учреждение
«Институт физико-органической химии»
НАН Беларуси)

Оппонирующая организация: Белорусский государственный университет

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Интенсивное развитие информационных технологий в последнее десятилетие требует увеличения степени интеграции и функционального усложнения интегральных микросхем. В таком аспекте особую актуальность приобретает наноэлектроника, занимающаяся разработкой электронных приборов на основе наноразмерных структур. В настоящее время активно осуществляются исследовательские работы по созданию технологических методов формирования таких структур и методов моделирования их свойств. В связи со сложностью и высокой стоимостью нанотехнологических процессов, теоретическое моделирование атомных и электронных свойств приобретает особую актуальность.

В качестве базового материала для создания наноэлектронных приборов наиболее перспективным до сих пор остается кремний, его соединения, а также низкоразмерные структуры на базе кремния, такие как металлические квантовые шнуры, используемые в качестве проводников для связи элементов интегральных микросхем, и самоорганизующиеся силицидные квантовые точки в монокристаллическом кремнии. Формирование силицидов хорошо согласуется с традиционными технологическими процессами изготовления кремниевых полупроводниковых приборов. Большинство из них характеризуется металлическим типом проводимости и достаточно давно используется в интегральной технологии, однако особый интерес представляют силициды с полупроводниковыми свойствами, такие как полупроводниковый дисилиций хрома и полупроводниковый силиций магния, тонкие пленки и квантовые точки из которых уже получают методами молекулярно-лучевой эпитаксии. Эти силициды перспективны для применения в оптоэлектронных устройствах инфракрасного диапазона. Исследование свойств подобных соединений ведется, как правило, для объемных материалов. С точки зрения применения в наноэлектронике интерес представляют низкоразмерные (поверхности, пленки, пинеры, кластеры) и деформированные структуры, характеристики которых претерпевают существенные изменения по сравнению с объемными вследствие атомно-структурных перестроек. Влияние состояния поверхности различных материалов на свойстваnanoструктур, в том числе поверхности материала с адсорбированными на ней атомами металла, до сих пор остается малоизученным и требует дальнейшего исследования.

Таким образом, моделирование и детальный анализ атомно-структурных и электронных свойств nanoструктур на основе кремний-металл является актуальной задачей, решение которой позволит добиться более глубокого понимания физических процессов, происходящих в низкоразмерных системах, и будет способствовать созданию на их основе новых нано- и оптоэлектронных приборов.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнялась в Центре наноэлектроники и новых материалов Учреждения образования “Белорусский государственный университет информатики и

радиоэлектроники” в рамках следующих государственных, межвузовских программ и научно-исследовательских работ:

1. Грант Министерства образования Республики Беларусь для аспирантов, НИР ГБЦ № 01-3096 “Моделирование электронных свойств полупроводников с напряженной кубической решеткой”, выполнялся в 2001 г., № ГР 20011526;

2. Проект Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, НИР ГБЦ № 00-7016 “Сверхрешетки на кремнии с квантовыми слоями и точками из полупроводниковых силицидов: формирование, электронные и оптические свойства”, выполнялся в 2000-2002 гг., № ГР 20004095;

3. Грант Министерства образования Республики Беларусь для аспирантов, НИР ГБЦ № 02-3030 “Электронная зонная структура и оптические свойства наноразмерной пленки полупроводникового дисилицида хрома”, выполнялся в 2002-2003 гг., № ГР 20021336;

Часть исследований проведена в кооперации со специалистами из Технического Университета (Берлин, Германия) и с коллегами из Университета им. Фридриха Шиллера (Йена, Германия) при выполнении гранта DAAI по академическому обмену в 2002-2003 гг.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей изменения электронных свойств силицидных структур с деформированной решеткой и квантовых шнурков из атомов индия на поверхности кремния под воздействием атомно-структурных перестроек в объеме и на поверхности таких структур.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- проанализировать известные данные о свойствах объема и поверхности кремнийсодержащих структур и выявить перешедшие вопросы в описании их атомной структуры, электронных и оптических свойств;
- обосновать выбор наиболее перспективного метода теоретического исследования структурных и электронных свойств кремнийсодержащих систем, адаптировать выбранный метод для моделирования свойств анализируемых структур;
- провести теоретическое моделирование и определить электронные и оптические свойства объемных кремнийсодержащих структур с деформированной решеткой на примере полупроводниковых силицидов Mg_2Si и $CrSi_2$ и установить закономерности изменения их свойств в зависимости от атомно-структурных перестроек в этих материалах;
- провести теоретическое моделирование кремнийсодержащих структур с пониженной размерностью на примере чистой поверхности и поверхности монокристаллического кремния с адсорбированными атомами индия, исследовать их структурные и электронные свойства и установить закономерности их изменения в зависимости от расположения атомов;
- оценить перспективы применения исследованныхnanoструктур в нано- и оптоэлектронике.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются силицидные структуры Mg_2Si и $CrSi_2$ с деформированными кристаллическими решетками и квантовые шнуры из атомов индия на кремнии. Предметом исследования служат электронные свойства таких структур и закономерности их изменения при атомных перестройках.

Методология и методы проведенного исследования. Для моделирования свойств силицидных структур Mg_2Si и $CrSi_2$ и квантовых индиевых шнурков, а также исследования закономерностей их изменения использовались первопринципные методы псевдопотенциала и линеаризованных присоединенных плоских волн. Релаксация атомных позиций проводилась методами молекулярной динамики.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

1. Установлены закономерности изменения электронных свойств полупроводниковых силицидов под действием изотропной и анизотропной деформаций решетки, состоящие в том, что у дисилицида хрома ($CrSi_2$) при изотропных деформациях решетки изменение величин переходов носит линейный характер, в случае анизотропных деформаций - нелинейный характер. У силицида магния (Mg_2Si) изотропное сжатие решетки приводит к линейному увеличению энергетического зазора в области прямого перехода $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ и непрямого перехода $\Gamma_{15}-L_1$, и уменьшению энергетического зазора в области непрямого перехода $\Gamma_{15}-X_1$. При анизотропной деформации тенденции аналогичны, но изменение энергетических зазоров подчиняется квадратичному закону. Помимо этого установлено, что анизотропное сжатие решетки силицида магния приводит к расщеплению вырожденных состояний.
2. Обнаружено, что при одностороннем растяжении кристаллической решетки вдоль оси a до 10% от первоначального состояния непрямозонный дисилицид хрома с переходом в точках I-M становится прямозонным полупроводником с симметрией перехода I-L, однако прямой переход в точке L имеет низкую интенсивность. Силицид магния при всех типах деформации остается непрямозонным полупроводником.
3. Установлено, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией для системы $In(4\times 1)-Si(111)$ является реконструкция, состоящая из двух зигзагообразных цепочек индия на поверхности кремния, разделенных цепочкой атомов кремния. Зонная структура реконструкции свидетельствует о металлическом характере свойств.
4. Рассчитан фононный спектр системы $In(4\times 1)-Si(111)$ и показано его хорошее совпадение с экспериментальными данными, полученными с помощью рамановской спектроскопии. В полученном спектре выделены частоты колебаний, соответствующие поверхностным колебательным модам.

Практическая значимость полученных результатов.

1. Предложена методика расчета электронных и оптических свойств кремнийсодержащих наноразмерных систем с реорганизованной по сравнению с равновесным состоянием атомной структурой, а также методика вычисления фононного спектра в центре зоны Бриллюэна для структур в виде квантовых шириков на кремнии.
2. Установлены закономерности изменения свойств полупроводниковых силицидов, позволяющие рассчитывать электронные и оптические свойства структур с деформированными решетками, сведения о которых необходимы при проектировании опто- и наноэлектронных приборов.
3. Показано, что, несмотря на превращение непрямозонного дисилицида хрома в прямозонный, вероятность увеличения интенсивности излучения прямого перехода путем деформации решетки мала. Предложены рекомендации по применению исследовавшихся в данной работе кремнийсодержащих структур в интегральной электронике.
4. Для системы In(4x1)-Si(111) определена оптимальная конфигурация и установлен характер ее электронных свойств. Дано объяснение имеющимся экспериментальным данным и устранены противоречия с результатами предыдущих теоретических расчетов.
5. Физические модели и результаты моделирования электронных и оптических свойств исследованных кремнийсодержащих структур внедрены в учебный процесс в БГУИР в курс лекций по дисциплине “Наноэлектроника”.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Изменение энергии основных электронных переходов в полупроводниковых силицидах магния и хрома при изотропной деформации их кристаллических решеток носит характер линейной зависимости: сжатие решетки силицида магния увеличивает прямой переход и уменьшает непрямой переход, а сжатие решетки дисилицида хрома увеличивает величины прямого и непрямого переходов.
2. Изменение энергии основных электронных переходов в полупроводниковых силицидах магния и хрома при анизотропной деформации их кристаллических решеток носит характер квадратичной зависимости: растяжение решетки силицида магния уменьшает значение прямого перехода и увеличивает значение непрямого перехода, растяжение решетки дисилицида хрома в плоскости (0001) уменьшает значения прямого и непрямого переходов. Нелинейный характер зависимостей по сравнению с изотропной деформацией связан с одновременным существованием растягивающего и сжимающего решетку напряжений.
3. Растяжение решетки дисилицида хрома (CrSi_2) в плоскости (0001) на 6% при анизотропной деформации превращает этот непрямозонный полупроводник с

шириной запрещенной зоны 0,35 эВ в прямозонный полупроводник с запрещенной зоной порядка 0,31 эВ, в то время как силицид магния независимо от типа деформации остается непрямозонным полупроводником.

4. Адсорбция атомов индия на чистой поверхности монокристаллического кремния с ориентацией (111) сопровождается образованием периодических атомарных структур с трансляционной симметрией (4x1), в которых атомы индия организуются в две зигзагообразные цепочки на ячейку, разделенные цепочкой из атомов кремния. Последующие фазовые превращения приводят к трансформации $\text{In}(4x1)$ -реконструкции сначала в $\text{In}(4x2)$ -, а затем в $\text{In}(8x2)$ -конфигурацию, атомы в которой формируют последовательность индивидуальных тримеров.
5. Реконструкция поверхности кремния с адсорбированными атомами индия приобретает специфические поверхностные электронные состояния, характеризуемые частотами колебаний атомов индия в диапазоне $21\text{--}55 \text{ cm}^{-1}$ и поверхностных атомов кремния в диапазоне $255\text{--}421 \text{ cm}^{-1}$.

Личный вклад соискателя. Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в его непосредственном участии в подготовке и проведении теоретических расчетов свойств кремниеводородных структур, разработке методики моделирования фоновых свойств квантовых шнурков из атомов индия на кремнии в рамках выбранного метода, в анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов. Вклад научного руководителя В. Е. Борисенко связан с постановкой задач и целей исследований и обсуждением результатов. Вклад Шапошникова В. Л. и Кривописева А. Е. связан с проведением вспомогательных расчетов и анализом полученных данных. Другие соавторы работ принимали участие в обсуждении промежуточных и конечных результатов.

Апробация результатов диссертации. Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на: Международной научно-технической конференции “Современные средства связи” (Нарочь, 2000 г.); X Республиканской научной конференции “Физика конденсированного состояния” (Гродно, 2002 г.); Европейской рабочей школе “Материалы для улучшенной металлизации” (Ваальс, Нидерланды, 2002 г.); Весенней конференции по естественным, медицинским и инженерным наукам (Берлин, Германия, 2003); Рабочей школе по применению DFT в физике конденсированного состояния, физике поверхностей, химии, инженерии и биологии (Берлин, Германия, 2003 г.); Рабочей школе по *ab initio* теории электронных возбуждений (Сан-Себастьян/Доностиа, Испания, 2003 г.); 9-ой Международной конференции по формированию полупроводниковых поверхностей (Мадрид, Испания, 2003 г.); Международной конференции по улучшенным материалам (Йокогама, Япония, 2003 г.); Школе-семинаре “Современные проблемы физики”, (Минск, Беларусь, 2004 г.); Девятой международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы

твердотельной электроники и микроэлектроники” (Дивноморское, Россия, 2004 г.).

Опубликованность результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ: 12 статей в научных журналах, 2 статьи в материалах конференций, 6 тезисов докладов в сборниках международных и республиканских конференций. Общий объем опубликованных материалов – 73 страницы, из них 62 страницы в совместно опубликованных научных работах и 11 страниц в 4 работах без соавторов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из общей характеристики работы, четырех глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и двух приложений. Общий объем диссертации составляет 129 страниц, в том числе 37 иллюстраций на 31 странице, 8 таблиц на 5 страницах, список использованных источников из 178 наименований на 10 страницах и 2 приложения на 2 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристики работы дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования. Сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор литературы, проанализированы известные методы и особенности формирования низкоразмерных кремнийсодержащих структур и определены проблемы, возникающие при теоретическом описании таких структур. Рассмотрены варианты атомных перестроек в объеме и на поверхности кремнийсодержащих структур. Обоснован выбор полупроводниковых силицидов и металлических шнурков в качестве объекта исследования.

Отмечено, что к настоящему времени первоочередными задачами является развитие элементной базы современной электронной техники за счет новых материалов и структур, совместимых с кремниевой технологией. В таком аспекте несомненный интерес вызывают совместимые с кремнием полупроводниковые материалы, подходящие для создания элементов интегральных микросхем, и квантовые шнуры, необходимые для формирования проводящих дорожек. Особое внимание вызывают самоорганизующиесяnanoструктуры, позволяющие формировать необходимые элементы без фотолитографии и процессов травления, а также использования дорогостоящего оборудования.

К одним из наименее изученных полупроводниковых силицидов с точки зрения применения в качестве наноразмерных элементов интегральных схем относятся силицид магния Mg_2Si и дисилицид хрома $CrSi_2$. Несмотря на достаточное число исследований свойств этих материалов в объемном состоянии, информация о свойствах их наноразмерных пленок и кластеров очень незначительна, в основном из-за сложности их формирования. Однако последние успехи в получении пленок и кластеров Mg_2Si и $CrSi_2$ методами молекулярно-лучевой эпитаксии выявили необходимость в теоретическом моделировании свойств этих материалов. Практический интерес к этим материалам обусловлен возможностью их применения в оптоэлектронных и термоэлектрических устройствах.

Интерес к структурам, образуемым атомами металла на поверхности кремния, объясняется возможностью формирования металлических шнурков атомарной толщины, которые могут использоваться в интегральных схемах в качестве проводников. Одним из таких металлов, самопроизвольно организующихся в низкоразмерные цепочки атомов, является индий. Установлено, что адсорбция индия на поверхности монокристаллического кремния (111) может приводить к самоорганизации одномерных цепочек с 4×1 трансляционной симметрией, переходящих при охлаждении в 4×2 и 8×2 фазу, однако сведения о точной геометрии и свойствах таких структур весьма неоднозначны. Экспериментальные и теоретические исследования

свидетельствуют о металлическом характере 4×1 структуры, у 4×2 и 8×2 фаз предполагается наличие полупроводниковых свойств.

В выводах сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены методики теоретического исследования атомно-структурных, электронных и оптических свойств объемных и поверхностных кремнийсодержащих структур, используемые при проведении расчетов.

Для моделирования энергетической электронной структуры и оптических свойств полупроводниковых силицидов в рамках функционала электронной плотности применен первопринципный метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), являющийся методом с полным потенциалом. Для описания свойств наноразмерных структур индия на поверхности кремния применен метод псевдопотенциала. Оба метода используют обобщенное градиентное приближение (ОГП) и дают достаточно точное описание исследуемых систем.

Разложение волновых функций по гармоникам решетки для парциальных волн, используемых внутри атомных сфер базисных функций, при расчете силицидов проводилось до $l=10$. При расчетах свойств индивидуальных шнурков на кремнии d -электроны индия полагались "вмороженными" в оболочку.

Для анализа оптических свойств силицидов, позволяющих сделать заключение о применимости материалов в качестве излучающего либо поглощающего свет элемента, производился расчет комплексной диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$. Действительная часть диэлектрической функции при исследовании оптических свойств дисилицида хрома определялась из соотношения Крамерса-Кронига, мнимая часть рассчитывалась на основе собственных значений энергии и оптических матричных элементов перехода.

Релаксация атомных позиций при определении точной конфигурации и структурных свойств шнурков из атомов индия на кремнии проводилась методами молекулярной динамики с использованием псевдопотенциала. Для расчета фононного спектра металлических шнурков на кремнии применялся метод "замороженных фононов", в основу которого положена методика вычисления силовых констант из матрицы межатомных смещений.

В третьей главе представлены результаты теоретического моделирования зонной структуры и оптических свойств гексагонального дисилицида хрома и кубического силицида магния с кристаллической решеткой, подвергнутой изотропной и анизотропной деформации. Оба соединения с недеформированной решеткой являются непрямозонными полупроводниками. Были получены следующие оптимизированные значения постоянных решеток: $a = 0,6338$ нм для кубического силицида магния и $a = 0,4431$ нм и $c = 0,6364$ нм для гексагонального дисилицида хрома. Область запрещенных энергий в дисилициде хрома формируется между 21-ой и 22-ой зонами, максимум валентной зоны находится в точке L, минимум зоны проводимости – в точке M зоны Бриллюэна. Величина прямого перехода в точке L, согласно расчетам, составляет 0,52 эВ, непрямого

перехода в точках I и M – 0,35 эВ. Прямой переход $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ в силициде магния расположен между 4-ой и 5-ой зонами в центре зоны Бриллюэна, основной непрямой переход формируется между точками Γ и X. Величина перехода $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ составляет 2,43 эВ, переходы $\Gamma_{15}-X_1$ и $\Gamma_{15}-L_1$ имеют значения 0,72 и 1,82 эВ, соответственно. Имеющиеся несоответствия результатов расчетов с экспериментальными данными объясняются влиянием корреляционных эффектов, связанных с применением методов функционала электронной плотности. Методы функционала электронной плотности занижают значения энергетических зазоров в полупроводниках с запрещенной зоной, сформированной за счет гибридизации s- и p- электронных состояний атомов. Такая гибридизация имеет место у Mg_2Si , основной вклад в валентную зону которого вносят s- и p-состояния магния, гибридизованные с p-состояниями кремния. В отличие от силицида магния, у дисилицида хрома экстремумы в зоне проводимости и в валентной зоне образованы одинаковыми орбитальными d-составляющими, поэтому выбранная методика дает хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными.

При изотропной деформации параметры решеток исследуемых силицидов равномерно увеличивали или уменьшали на 6%. При анизотропной – значения постоянной решетки в плоскости (100) для Mg_2Si и (0001) для $CrSi_2$ варьировали в этом же диапазоне, значения постоянной решетки в перпендикулярном направлении определяли из условия сохранения объема элементарной ячейки. Основным эффектом, общим при сжимающих изотропных деформациях решетки (рис.1, а – 2, а), является увеличение значений основных переходов и изменение формы энергетических зон. Более значительные изменения происходят при анизотропном сжатии (рис.1, б – 2, б): у дисилицида хрома сжатие параметра решетки a на 6% приводит к увеличению значений основных переходов, при этом прямой переход имеет К-К симметрию, непрямой расположен в точках K-M. Растижение решетки вдоль параметра a на 6% приводит к уменьшению значения переходов, прямой переход в точке I становится меньше перехода L-M и дисилицид хрома становится прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,31 эВ.

Изотропное сжатие решетки силицида магния приводит к линейному увеличению прямого $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ и непрямого $\Gamma_{15}-L_1$ переходов и уменьшению непрямого $\Gamma_{15}-X_1$ перехода. Анизотропная деформация приводит к расщеплению вырожденных состояний в точках высокой симметрии валентной зоны и зоны проводимости силицида магния, однако Mg_2Si остается непрямозонным полупроводником. Изменения энергии переходов силицида магния и дисилицида хрома в целом носят подобный характер: изотропная и анизотропная деформации решеток приводят к схожим изменениям энергии переходов, в первом случае они носят линейный характер, во втором – нелинейный, который может быть описан квадратичной зависимостью.

Для оценки возможности практического применения эффекта трансформации непрямозонного полупроводника в прямозонный рассчитаны оптические свойства дисилицида хрома в недеформированном состоянии и при увеличении параметра a на 6%.

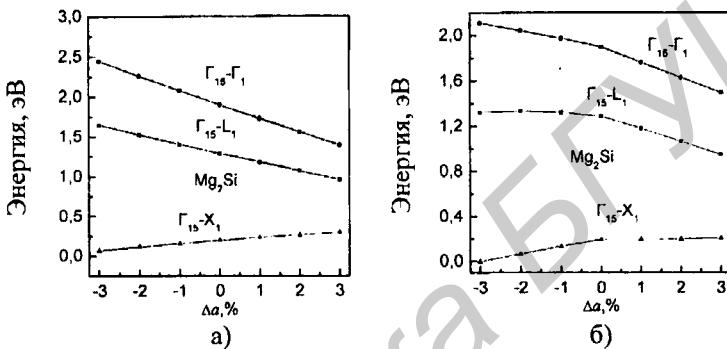


Рис.1. Энергетические переходы в Mg_2Si при изотропной (а) и анизотропной (б) деформации его кристаллической решетки

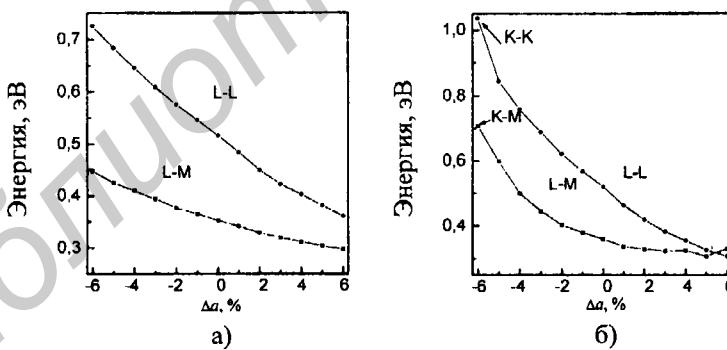


Рис.2. Энергетические переходы в CrSi_2 при изотропной (а) и анизотропной (б) деформациях его кристаллической решетки

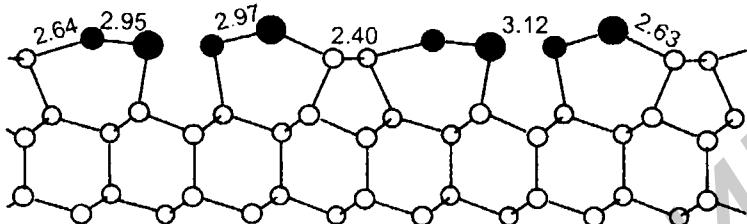


Рис.3. Оптимизированная (4x1) реконструкция поверхности Si(111) с адсорбированными атомами In: светлые кружки – атомы Si, темные кружки – атомы In, длины связей даны в Å

Рассчитанные оптические свойства дисилицида хрома для недеформированного состояния хорошо согласуются с результатами других экспериментальных и теоретических работ. Анализ оптического матричного элемента деформированного материала свидетельствует о низкой интенсивности первого прямого перехода в точке L, появляющегося при анизотропном растяжении решетки дисилицида хрома (вероятность перехода на два порядка меньше вероятности переходов в направлении M–K). Установлено, что эта вероятность крайне мала и не увеличивается ни при изотропной, ни при анизотропной деформации решетки CrSi₂. Данный факт подтверждается анализом орбитального состава волновых функций в экстремумах зон, согласно которому переход, образованный в основном d-электронами хрома, должен быть запрещен в диодальном приближении. Первый же интенсивный пик на уровне 0,35 эВ в случае прямозонного материала можно объяснить за счет увеличения плотности состояний в исследуемом энергетическом диапазоне. Вместе с этим отмечена определенная перспективность применения наноразмерных кластеров из исследованных силицидов как с деформированной, так и с недеформированной решеткой в качестве элементов фотоприемных устройств ИК-диапазона и элементов термоэлектрических устройств.

В четвертой главе представлены результаты теоретического моделирования методом псевдопотенциала зонной структуры и фононных свойств атомарных структур индия на кремнии. Проанализированы десять возможных реконструкций, образуемых атомами индия на поверхности кремния с ориентацией (111) и путем сравнения значений полной энергии анализируемых систем установлено, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией для системы In(4x1)-Si(111) является реконструкция, состоящая из двух зигзагообразных цепочек индия на поверхности кремния, разделенных цепочкой атомов кремния – рис. 3. Оптимизированные длины связей индий-индий и индий-кремний в структуре равны соответственно 2,97 и 2,63 Å, что соответствует экспериментальным значениям.

Установлено, что в зонном энергетическом спектре такой реконструкции появляются специфические поверхностные электронные состояния, связанные с индием. Проведен расчет фононного спектра методом “замороженных фононов”. Путем диагонализации матрицы силовых констант, полученных в результате смещения атомов относительно своих равновесных позиций, рассчитаны собственные векторы и собственные значения динамической матрицы, описывающие состояния четырнадцати поверхностных атомов (4x1) реконструкции:

$$D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \kappa \\ \kappa\mu \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M_m M_\kappa}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} m & l \\ \mu & \kappa \end{pmatrix} \exp \left[ik \left\{ R \begin{pmatrix} m \\ \mu \end{pmatrix} - R \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} \right\} \right], \quad (1)$$

где M_κ – масса атома κ , R - его равновесное положение, Φ – матрица силовых констант. Из собственных значений получены частоты колебаний четырех атомов индия, лежащие в диапазоне $21,3\text{--}104,1 \text{ см}^{-1}$ и десяти атомов кремния в диапазоне $109,2\text{--}481,0 \text{ см}^{-1}$. Собственные векторы позволили определить амплитуды этих колебаний.

Рассчитанный фононный спектр системы In(4x1)-Si(111) продемонстрировал хорошее совпадение с экспериментальными данными, полученными с помощью рамановской спектроскопии. В теоретическом спектре выделены частоты колебаний, соответствующие поверхностным колебательным модам. Установлено, что частоты колебаний в диапазоне $21\text{--}55 \text{ см}^{-1}$ обусловлены вкладом атомов индия, частоты в диапазоне $255\text{--}421 \text{ см}^{-1}$ – вкладом поверхностных атомов кремния. Частоты с колебаниями ниже $430,1 \text{ см}^{-1}$ вносят атомы кремния объема подложки, частоты диапазона $78,2\text{--}416,6 \text{ см}^{-1}$ являются смешанными модами колебаний поверхностных атомов индия и кремния. Проведен расчет электронных свойств In(4x2) и In(8x2)-конфигураций, в которые In(4x1)-реконструкция трансформируется посредством последующих фазовых превращений. Установлено, что незначительные изменения, наблюдаемые в распределении плотности электронных состояний, обусловлены перегруппировкой атомов цепочек индия в последовательность индисевых тримеров. Зонная структура данной системы имеет металлический характер, что говорит о возможности применения подобных шнурков атомарной толщины в качестве межсоединений элементов интегральных микросхем.

В **приложениях** представлены акт использования результатов диссертационной работы и акт внедрения результатов работы в учебный процесс на кафедре «Микроэлектроника», БГУИР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сформулировать следующие основные выводы:

1. Проведено теоретическое исследование фундаментальных свойств наноразмерных структур на основе кремния посредством моделирования электронных и оптических свойств первопринципным методом присоединенных плоских волн и релаксации атомных конфигураций методами молекулярной динамики [1, 5, 7].

2. В рамках первопринципного самосогласованного метода линейных присоединенных плоских волн проведено теоретическое исследование изменения электронных и оптических свойств полупроводниковых силицидов магния Mg_2Si и хрома $CrSi_2$ при деформациях их кристаллических решеток. Для дисилицида хрома с недеформированной решеткой отмечена хорошая корреляция результатов с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными, что свидетельствует о высокой точности выбранного метода расчета. Показано, что для полупроводникового дисилицида хрома, экстремумы зон которого сформированы одинаковыми орбитальными составляющими, методы в рамках функционала локальной плоскости позволяют качественно и количественно воспроизводить структуру энергетических зон с требуемой точностью, тогда как при оценке величин переходов силицида магния для согласования с экспериментальными данными необходимо введение корреляционных поправок [1-6, 9, 10, 15-17].

3. Исследование влияния изотропных деформаций кристаллических решеток анализируемых силицидов на их электронные свойства показало, что при сжатии решетки силицида магния происходит увеличение энергетического зазора в области прямого перехода $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ и непрямого перехода $\Gamma_{15}-L_1$ и уменьшение зазора в области непрямого перехода $\Gamma_{15}-X_1$. Одновременное растяжение решетки $CrSi_2$ по всем направлениям приводит к уменьшению величины как непрямого перехода $L-M$, так и прямого перехода $L-L$. Подобное поведение переходов связано с тем, что уменьшение расстояния между атомами при сжатии решетки в полупроводниках обычно приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Обнаружено, что изотропная деформация структур не приводит к превращению обоих исследованных непрямозонных полупроводников в прямозонные [1-6, 9, 10, 15-17].

4. Исследование влияния анизотропных деформаций кристаллических решеток анализируемых силицидов на их электронные свойства показало, что анизотропная деформация кристаллических решеток полупроводниковых силицидов магния Mg_2Si и хрома $CrSi_2$ приводит к изменению энергии основных электронных переходов по квадратичному закону: растяжение решетки силицида магния уменьшает значения переходов $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ и $\Gamma_{15}-L_1$ и увеличивает зазор $\Gamma_{15}-X_1$; растяжение решетки $CrSi_2$ в плоскости (0001) уменьшает значения прямого и непрямого переходов $L-M$ и $L-L$. Нелинейный характер зависимостей по

сравнению с изотропной деформацией связан с одновременным существованием растягивающего и сжимающего решетку напряжений. Обнаружено, что анизотропное сжатие решетки силицида магния приводит к расщеплению вырожденных состояний вследствие спин-орбитального взаимодействия. Растворение решетки дисилицида хрома CrSi₂ в плоскости (0001) на 6% при анизотропной деформации превращает этот непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,35 эВ в прямозонный полупроводник с запрещенной зоной порядка 0,31 эВ. Силицид магния независимо от типа деформации его решетки остается непрямозонным полупроводником [1-6, 9, 10, 15-17].

5. Проведенное в рамках метода псевдопотенциала моделирование показало, что адсорбция атомов индия на чистую поверхность монокристаллического кремния с ориентацией (111) сопровождается образованием периодических атомарных структур с трансляционной симметрией (4x1), в которых атомы индия самоорганизуются в две зигзагообразные цепочки на ячейку, разделенные цепочкой из атомов кремния. Оптимизированные длины связей индий-индий и индий-кремний в структуре равны соответственно 2,97 и 2,63 Å, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. Последующие фазовые превращения приводят к трансформации In(4x1)-реконструкции сначала в In(4x2)-, а затем в In(8x2)-конфигурацию, атомы в которой формируют последовательность индивидуальных тримеров. В рассчитанном фоновом спектре In(4x1)-структурь выделены частоты колебаний, соответствующие объемным и поверхностным модам индия и кремния. Поверхностные моды, соответствующие колебаниям атомов индия, находятся в диапазоне 21-55 см⁻¹; поверхностные моды, соответствующие колебаниям атомов кремния - в диапазоне 255-421 см⁻¹ [7, 8, 11-14, 18-20].

6. Предложены рекомендации по использованию наноразмерных полупроводниковых силицидов в виде квантовых точек и тонких пленок в качестве элементов интегральных схем. Наноструктуры с захороненными квантовыми точками из полупроводниковых силицидов могут найти применение при создании новых полупроводниковых приборов и фотоэлектрических преобразователей. Квантовые шнуры атомарной толщины на поверхности кремния могут использоваться в качестве межсоединений элементов интегральных микросхем либо в качестве квантовых вычислительных кластеров [7, 8, 11-14, 18-20].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научных журналах

1. Кривошеева А.В., Кривошев А.Е. Влияние напряжений кристаллической решетки на зонную структуру полупроводниковых соединений Mg_2Si и Mg_2Ge // Известия Белорусской инженерной академии. – 2000. – № 1(9)/2. – С. 37-39.
2. Кривошесва А.В., Кривошесс А.Е., Шапошников В.Л. Изменение зонной структуры дисилицида хрома под воздействием изотропных и одноосных деформаций его решетки // Известия Белорусской инженерной академии. – 2001. – № 1(11)/3. – С. 55-57.
3. Кривошеева А.В., Холод А.Н., Шапошников В.Л., Кривошев А.Е., Борисенко В.Е. Зонная структура полупроводниковых соединений Mg_2Si и Mg_2Ge с напряженной кристаллической решеткой // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, № 5. – С. 528-532.
4. Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Krivosheev A.E., Filonov A.B., Borisenko V.E. Effect of stresses in electronic properties of chromium disilicide // Microelectronic Engineering. – 2002. – Vol. 64. — P. 219-223.
5. Кривошеева А.В., Шапошников В.Л., Кривошев А.Е., Филонов А.Б., Борисенко В.Е. Полупроводниковые свойства $CrSi_2$ с деформированной решеткой // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 4. – С. 402-407.
6. Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.I., Borisenko V.E. Electronic structure of stressed $CrSi_2$ // Materials Science and Engineering. B. – 2003. – Vol. 101. — P. 309-312.
7. Bechstedt F., Krivosheeva A., Furthmüller J., Stekolnikov A.A. Vibrational properties of the quasi-one-dimensional In/Si(111)-(4x1) system // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68. – P. 193406 (1-4).
8. Кривошеева А. В. (4x1) реконструкции индия на поверхности кремния (111) // Известия Белорусской инженерной академии. – 2003. – №1 (15)/4. – С. 39-40.
9. Филонов А.Б., Иваненко Л.И., Мигас Д.Б., Шапошников В.Л., Кривошеева А.В., Кривошев А.Е., Борисенко В.Е. Полупроводниковые силициды: свойства и перспективы применения // Доклады БГУИР. – 2004. – №3 (7). – С. 168-179.
10. Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Filonov A.B., Borisenko V.E., Migas D.L., Miglio L., Behr G., Schumann J. Electronic properties of semiconducting silicides: fundamentals and recent predictions // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 461, № 1. – P. 141-147.
11. Кривошеева А. В. Электронные свойства (4x1), (4x2) и (8x2) реконструкций индия на кремнии // Известия Белорусской инженерной академии. – 2004. – №2(18)/2. – С. 21-22.
12. Кривошеева А.В., Борисенко В.Е. Атомно-структурные и электронные свойства низкоразмерных слоев индия, адсорбированного на Si(111) // Доклады НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 51-55.

Статьи в материалах конференций

13. Кривошеева А.В. Наноразмерные шнуры индия на поверхности кремния (111) // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Труды девятой международной научно-технической конференции, Дивноморскос, Россия, 12-17 сентября 2004 г. / Издательство ТРТУ. – Таганрог, 2004. – С. 37-40.
14. Кривошеева А.В. Индивые квантовые шнуры на поверхности кремния (111) // Современные проблемы физики: Материалы школы-семинара, Минск, 19-21 мая 2004 г. / Ин-т физики им. Б.И. Степанова, Минск, 2004. – С. 64-66.

Тезисы докладов

15. Кривошеева А.В., Кривошеев А.Е. Влияние одноосной деформации на оптические свойства полупроводникового дисилицида хрома // Физика конденсированного состояния: Тез. докл. X Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гродно, 24-26 апреля 2002 г. / Издательство ГрГУ. – Гродно, 2002. – С. 176-177.
16. Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Krivosheev A.E., Borisenko V.E. Effect of stresses in electronic properties of chromium disilicide // Materials for advanced metallization: Abstract of the European workshop. – Vaals, The Netherlands. – 2002. – P. 119-120.
17. Ivanenko L.I., Shaposhnikov V. L., Krivosheeva A. V., Filonov A. B., Borisenko V. E., Migas D. I., Miglio L., Behr G., Schumann J. Electronic properties of semiconducting silicides: fundamentals and recent predictions // International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials: Abstract book . Yokohama, Japan. –2003. – C-7.
18. Fleischer K., Esser N., Richter W., Chandola S., McGilp J.F., Schmidt W.G., Krivosheeva A., Stekolnikov A., Bechstedt F., Wang S., Lu W., Bernholc J. Atomic Indium nanowires on Si(111): The (4x1)-(8x2) phase transition studied with High Resolution Surface Raman Spectroscopy and Reflectance Anisotropy Spectroscopy // The 9th International Conference on the Formation of Semiconductor Interface (ICFSI-9): Program and Abstracts book. – Madrid, Spain. – 2003. – P.143-144.
19. Krivosheeva A., Bechstedt F., Furthmueller J., Stekolnikov A.A. Indium Quantum Chains on Silicon (111) Surface // Workshop on *Ab initio* Electrons Excitations Theory - Towards Systems of Biological Interest: Abstracts book. – San Sebastian/Donostia, Spain. – 2003. – P. 46.
20. Lopez X., Krivosheeva A., Bechstedt F., Furthmüller J., Stekolnikov A. Structural, electronic and spin properties of In nanowires on Si(111) surfaces. - Frühjahrstagung der DPG: Verhandl. DPG, (VI) 39. – Regensburg, Deutschland. – 2004. — P. 374.



РЭЗЮМЭ

Крывашэева Ганна Уладзіміраўна. АТАМНЫЯ КАНФІГУРАЦЫІ І ЭЛЕКТРОННЫЯ ЎЛАСЦІВАСІЦІ ПАНАСТРУКТУР НА АСНОВЕ СІСТЭМ КРЭМНІЙ-МЕТАЛ

Ключавыя слова: сіліцыд, зонная структура, дэфармацыя, нанаструктура, рэканструкцыя, квантавы шнур, фанонны спектр.

Мэтай работы з'яўляецца вызначэнне заканамернасцей змянення электронных уласцівасцей сіліцыдных структур з дэфармаванай рапоткай і квантавых шнуроў з атамаў індью на паверхні крэмнію пад уздзеяннем атамнаструктурных перабудоў у аб'ёме і на паверхні такіх структур. Аб'ектам даследвання з'яўляючца сіліцыды магнію і хрому з дефармаванымі кристалічнымі рапоткамі і індывідуальныя квантавыя шнурывы на крэмніі, предметам даследвання з'яўляючца іх структура і электронныя ўласцівасці. У якасці метада даследвання выкарыстоўвалісь методы псеўдалапатэнцыяла і лінеарызаваных далучаных плоскіх хвяляў.

Выяўлена, што сісканне кристалічных рапотак Mg_2Si і $CrSi_2$ вядзе да павелічэння энергіі першага прахода, расцягванне – да яе памяньшэння, пры ізатропнай дэфармацыі гэта залежнасць носіць лінейны характар, пры анізатропнай залежнасці падпарадкоўваецца квадратычнаму закону.

Анізатропнае сісканне рапоткі сіліцида магнію вядзе да расщеплення выраджаных станаў. Анізатропнае расцягванне рапоткі дысліліцыда хрому ў плоскасці (0001) на 6% пераўтварае непрамазонны $CrSi_2$ з шырынёй забароненай зоны 0,35 эВ ў прамазонны з забароненай зонай парадку 0,31 эВ. Сіліцыд магнію незалежна ад тыпу дэфармацыі застаецца непрамазонным паўправадніком.

Вызначана геаметрыя структуры, узікаючай пры адсорбцыі атамаў індью на паверхню крэмнію з арыентацыяй (111). Яна з'яўляе сабой чаргаванне перыядычных структур з трансляцыйнай сіметрыяй (4x1). Атамы індью арганізујуцца ў два зігзагападобных ланцужкі на ячэйку, падзеленыя ланцужком з атамаў крэмнію. Разлічаны фанонны спектр структуры дэманструе добрасе супадзенне з данымі раманаўскай спектраспакі. Са спектру вылучаны аб'емныя і паверхнія моды ваганняў. Вызначана, што моды ў дыяпазоне $21\text{--}55\text{ cm}^{-1}$ адпавядаюць ваганням атамаў індью, моды у дыяпазоне $255\text{--}421\text{ cm}^{-1}$ – ваганням атамаў крэмнію. Выяўлена, што фазавыя пераўтварэнні, якія прыводзяць да трансфармацыі $In(4x1)$ структуры ў $In(4x2)$ і ў $In(8x2)$ рэканструкцыі, звязаны з перагрупаваннем ланцужкоў атамаў у паслядоўнасць індывідуальных тримераў.

На падставе вызначаных уласцівасцей даследванных структур пропанаваны рэкамендацыі па выкарыстанню сіліцыдных структур у тэрмазлектычных пераўтваральніках і фотадэтэктарах ГЧ-дыяпазона, а індывідуальных атамарных шнуроў – дзеля квантавых вылічальных кластэраў і міжлучэнняў элементаў крэмніевых інтэгральных схемаў.

РЕЗЮМЕ

Кривошеева Анна Владимировна. АТОМНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМ КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛ

Ключевые слова: силицид, зонная структура, деформация, наноструктура, реконструкция, квантовый шнур, фононный спектр.

Целью работы является установление закономерностей изменения электронных свойств силицидных структур с деформированной решеткой и квантовых шнурков из атомов индия на поверхности кремния под воздействием атомно-структурных перестроек в объеме и на поверхности таких структур. Объектом исследования являются силициды магния и хрома с деформированными кристаллическими решетками и индиевые квантовые шнуры на кремнии, предметом исследования являются их структура и электронные свойства. В качестве методов исследования использовались методы псевдоволнового и линсаризованных присоединенных плоских волн.

Обнаружено, что сжатие кристаллических решеток Mg_2Si и $CrSi_2$ приводит к увеличению энергии первого прямого перехода, растяжение – к ее уменьшению, при изотропной деформации эта зависимость носит линейный характер, при анизотропной зависимости подчиняется квадратичному закону.

Анизотропное сжатие решетки силицида магния приводит к расщеплению вырожденных состояний. Анизотропное растяжение решетки дисилицида хрома в плоскости (001) на 6% превращает непрямозонный $CrSi_2$ с шириной запрещенной зоны 0,35 эВ в прямозонный с запрещенной зоной порядка 0,31 эВ. Силицид магния независимо от типа деформации остается непрямозонным полупроводником.

Определена геометрия структуры, возникающей при адсорбции атомов индия на поверхность кремния с ориентацией (111). Она представляет собой чередование периодических структур с трансляционной симметрией (4x1). Атомы индия организуются в две зигзагообразные цепочки на ячейку, разделенные цепочкой из атомов кремния. Рассчитанный фононный спектр структуры демонстрирует хорошее совпадение с данными рамановской спектроскопии. Из спектра выделены объемные и поверхностные моды колебаний. Установлено, что моды в диапазоне 21-55 cm^{-1} соответствуют колебаниям атомов индия, моды в диапазоне 255-421 cm^{-1} – колебаниям атомов кремния. Выявлено, что фазовые превращения, приводящие к трансформации $In(4x1)$ структуры в $In(4x2)$ и в $In(8x2)$ реконструкции, связаны с перегруппировкой цепочек атомов в последовательность индиевых тримеров.

На основании установленных свойств исследованных структур предложены рекомендации по использованию силицидных структур в термоэлектрических преобразователях и фотодетекторах ИК-диапазона, а индиевых атомарных шнурков – для квантовых вычислительных кластеров и межсоединений элементов интегральных микросхем.

SUMMARY

Krivosheeva Anna Vladimirovna. ATOMIC CONFIGURATIONS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURES ON THE BASIS OF SILICON-METAL SYSTEMS.

Key words: silicide, band structure, deformation, nanostructure, reconstruction, quantum wire, phonon spectrum.

The aim of the work is the investigation of regularity of electronic properties changes of silicide structures with the deformed lattice and indium quantum wires on the silicon surface under atomic-structural reconstructions in the bulk and on the surface of such structures. The object of the research are silicides of magnesium and chrome with the deformed crystal lattice and indium quantum wires on the silicon, the item of investigation are their structure and electronic properties. As methods of investigation the pseudopotential and linearized augmented plane waves methods were used.

It was found, that compression of the Mg_2Si and $CrSi_2$ crystal lattices results in an increase of energy of first direct transitions, tension – in the energy decrease, this tendency has linear character in the case of isotropic deformation, and quadratic dependence in the case of anisotropic deformation.

Anisotropic compression of magnesium silicide lattice results in the splitting of degenerated states. Anisotropic tension of chromium disilicide lattice in the (0001) plane by 6% transforms indirect-gap $CrSi_2$ with the band-gap of 0,35 eV to the direct-gap one with the band-gap of 0,31 eV. Magnesium silicide independently from deformation type remains an indirect-gap semiconductor.

The geometry of structure with adsorbed indium atoms on silicon (111) surface has been defined. It represents the alternation of periodical atomic structures with the (4x1) translation symmetry. Indium atoms are organized in two zigzag-like chains on one cell divided by chain of silicon atoms. The calculated phonon spectrum of structure demonstrates reasonable coincidence with the Raman spectroscopy data. The bulk and surface modes are distinguished from the spectrum. Vibrational modes in the $21-55\text{ cm}^{-1}$ range correspond to the indium atoms vibrations, modes in the $255-421\text{ cm}^{-1}$ range correspond to silicon atoms vibrations. It's revealed, that phase conversion of $In(4x1)$ structure in $In(4x2)$ and $In(8x2)$ reconstructions concerned with regrouping of atomic chains in alteration of indium trimers.

On the basis of revealed properties of investigated structures the recommendations of practical use of silicide structures and indium atomic wires are proposed. The first one could find application in thermoelectric converters and IR-detectors, the second one – in quantum computing clusters and interconnections of silicon integrated circuits elements.

КРИВОШЕЕВА АННА ВЛАДИМИРОВНА

АТОМНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ПАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМ КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛ

Специальность 05.27.01 – «Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать	10.02.2005.	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Печать ризографическая.	Усл. печ. л. 1,4.	
Уч.-изд. л. 1,2.	Тираж 80 экз.	Заказ 110.	

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Лицензия на осуществление издательской деятельности №02330/0056964 от 01.04.2004.
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности №02330/0133108 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6.