

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

УДК541.28

Богородь

Владислав Олегович

Структура и электронные свойства тонких пленок
силицидов металлов второй группы

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Научный руководитель
Мигас Д. Б.
д-р физ.-мат. наук,
профессор кафедры МНЭ

Минск 2016

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий проводилось множество исследований с целью поиска материалов, которые имели бы привлекательные свойства для приборов оптоэлектроники и термоэлектрических преобразователей, а также были бы хорошо совместимы с кремниевой технологией, легкодоступны и безвредны для окружающей среды. С этой точки зрения полупроводниковые силициды щелочноземельных металлов (Mg_2Si , Ca_2Si , $BaSi_2$) являются перспективными материалами для изучения. Измерения электропроводности и оптических свойств Mg_2Si и $BaSi_2$ установили, что они являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0,65 – 0,66 и 1,15 эВ соответственно. Теоретические расчеты показали, что данные силициды обладают большой силой осцилляторов первых прямых переходов, приводя к существенным значениям коэффициента оптического поглощения вблизи края собственного поглощения. Проведенные расчеты с помощью первопринципных методов с учетом многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения в случае силицида магния (Mg_2Si) установили хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными. Также с помощью данного метода рассчитана зонная структура силицида кальция (Ca_2Si), который оказался прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,02 эВ, но обладающий малой силой осцилляторов первого прямого перехода. Однако при понижении размерности структуры до тонких пленок и нанопроволок возможно изменение ее свойств вследствие влияния эффектов квантового ограничения. Стоит отметить, что наноструктуры на основе Mg_2Si уже рассматриваются как потенциально перспективные материалы для термоэлектроники. Не исключено, что наноструктуры Ca_2Si также могут обладать уникальными свойствами.

Целью данной диссертационной работы является комплексное теоретическое исследование с помощью методов из первых принципов структурных моделей тонких пленок силицидов металлов второй группы Ca_2Si , $BaSi_2$ и Mg_2Si , а также их электронных свойств с учетом влияния эффектов квантового ограничения. Результаты данных исследований представлены в сборниках статей и материалах конференций. Практический аспект использования систем с пониженной размерностью состоит в создании различных приборов микро- и наноэлектроники, таких как диоды, транзисторы, различные датчики, фотодетекторы, солнечные элементы, а также для каталитических применений.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации

Металлы второй группы широко распространены в земной коре, безвредны для окружающей среды, а также могут быть хорошо совместимы с кремниевой технологией, на которой основывается большинство микро- и нанoeлектронных изделий. С изменением размерности структур до наноразмерных возможно возникновение новых свойств ввиду влияния эффектов квантового ограничения, что может позволить рассматривать наноструктуры данных материалов как перспективные для микро- и нанoeлектроники.

Цель и задачи исследования

Целью исследования наноструктур тонких пленок силицидов металлов второй группы явилось изучение влияния морфологии (поверхности тонких пленок) и эффектов квантового ограничения на их энергетический спектр.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ структуры и электронных свойств полупроводниковых силицидов металлов второй группы (Ca_2Si , BaSi_2 , Mg_2Si).
2. Изучить методы моделирования атомной структуры и электронных свойств наноструктур полупроводниковых материалов.
3. Установить структурные особенности наноструктур тонких пленок Ca_2Si , BaSi_2 , Mg_2Si и их влияние на фундаментальные электронные свойства.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются тонкие пленки полупроводниковых силицидов металлов второй группы (Ca_2Si , BaSi_2 , Mg_2Si). Предметом исследования являются свойства исследуемых структур, в рамках которого реализован первопринципный метод псевдопотенциала.

Связь работы с приоритетными направлениями научных исследований и запросами реального сектора экономики ГБЦ

Работа выполнялась в рамках ГБЦ №16-3065 «Разработать научные основы и пути управления электронными и оптическими свойствами двумерных кристаллов на основе кремнийсодержащих соединений», ГБЦ №16-3125 «Исследование одномерных полупроводниковых соединений АПВВ для разработки функциональных элементов нанoeлектроники и фотоники», ГБЦ №16-3073 «Одномерные наноструктуры полупроводниковых материалов для термоэлектрического преобразования энергии», ГБЦ – 167008 «Атомные

конфигурации, электронные, оптические и термоэлектрические свойства наноразмерных структур из полупроводниковых силицидов, германидов и станидов кальция и магния».

Положение, выносимое на защиту

Среди исследованных тонких пленок Ca_2Si и BaSi_2 с различными поверхностями только $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$ и $\text{BaSi}_2(010), \text{BaSi}_2(100)$ обладают наименьшей поверхностной энергией соответственно со значениями 44.0, 29.0, 29.3 мэВ/Å², причем поверхностная энергия наиболее термодинамически стабильных поверхностей дисилицидабария в полтора раза меньше чем для поверхностей силицида кальция.

Личный вклад магистранта

Соискателем проведен анализ литературы по теме диссертации, проведена генерация структур тонких пленок Ca_2Si и BaSi_2 с различными ориентациями, освоена методика расчета энергетического спектра объемных соединений и наноструктур на их основе с помощью методов из первых принципов и проведен расчет наноразмерных структур тонких пленок полупроводниковых силицидов металлов второй группы $\text{Ca}_2\text{Si}, \text{BaSi}_2$.

Апробация результатов диссертации

Результаты работы докладывались на VI международной научной конференции БГУ-2014 (8 – 9 октября, 2014) Минск, а также на 52-й научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов БГУИР(2016).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 статья принята к публикации в рецензируемых научных журналах и 1 тезис докладов научной конференции.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 47 наименований. Общий объем диссертации составляет 53 страницы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и вобщей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цели и задачи исследований, даны сведения об объектах исследования и обоснован их выбор, сформулировано положение, выносимое на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя и апробации результатов диссертации.

В первой главе приведен обзор экспериментальных и теоретических данных по исследованию объемных структур полупроводниковых силицидов металлов второй группы (Ca_2Si , Mg_2Si , BaSi_2). Представлены теоретические и экспериментальные параметры элементарных ячеек этих структур, а также результаты теоретических расчетов с помощью методов из первых принципов их электронных и оптических свойств.

Во второй главе описан метод и методика моделирования электронных свойств объемных материалов и наноструктур на их основе. Дано краткое представление о теории функционала электронной плотности, на основе которой разрабатывались методы из первых принципов. Эти методы позволяют получать достоверную информацию об основном состоянии материала на основании известной кристаллической структуры и типов атомов без введения каких-либо подгоночных параметров. Среди первопринципных методов, основанных на минимизации функционала электронной плотности, наибольшее распространение получил метод псевдопотенциала, который реализован в программе VASP. Этот пакет зарекомендовали себя как надёжная и заслуживающая доверие программа для оптимизации структуры объемных соединений и наноструктур на их основе, а также для расчёта их электронных свойств.

Детально описан выбор обменно-корреляционного потенциала для различных систем, критерий сходимости по полной энергии при проведении процедуры самосогласования в зависимости от числа k-точек и использование метода «сверхъячейки» для расчета наноструктур.

В третьей главе представлены результаты теоретического исследования структуры и электронных свойств тонких пленок $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$, (010) , (100) толщиной 2-8 нм. Рассчитаны поверхностные энергии, зонные структуры, а также влияние эффектов квантового ограничения на ширину запрещенной зоны в исследуемых структурах. Расчет поверхностных энергий показал, что тонкие пленки $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$ являются наиболее стабильными, так как обладают наименьшей поверхностной энергией $44.0 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$. В результате моделирования расчета установлено, что тонкие пленки $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ и (100) являются

полупроводниковыми, с шириной запрещенной зоны 0.43 и 0.40 эВ соответственно в структурах толщиной около 8-ми нм., в то время как $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$ обладает металлическими свойствами из-за энергетических состояний атомов, расположенных вдоль уровня Ферми.

В четвертой главе представлены результаты теоретического исследования структуры и электронных свойств тонких пленок $\text{BaSi}_2(001)$, (010) , (011) , (101) , (110) толщиной от 2-13 нм. Рассчитаны поверхностные энергии, зонные структуры, а также влияние эффектов квантового ограничения на ширину запрещенной зоны в исследуемых структурах. Расчет поверхностных энергий показал, что тонкие пленки $\text{BaSi}_2(010)$ и (100) являются наиболее стабильными, так как обладают наименьшей поверхностной энергией 29.0, 29.3 мэВ/Å². В результате моделирования установлено, что все исследуемые структуры обладают полупроводниковыми свойствами. В исследуемых структурах рассчитаны значения ширины запрещенной зоны и детально рассмотрены энергетические состояния атомов, формирующие экстремумы зон.

В пятой главе представлена структура $\text{Mg}_2\text{Si}(100)$. Обзор исследуемых источников указал на проблемы, связанные с моделированием этих структур в рамках используемых методов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты теоретического исследования структуры и электронных свойств тонких пленок силицидов полупроводниковых металлов второй группы (Ca_2Si и Mg_2Si) были получены в рамках вычислений с помощью методов из первых принципов. Исследованы тонкие пленки $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$, (010) , (100) и $\text{BaSi}_2(001)$, (010) , (100) , (011) , (101) , (110) с различной толщиной от 2 до 13 нм. Обнаружено что тонкие пленки $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$ обладают металлическим характером, в то время как $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ и (100) являются полупроводниками, с прямым переходом в точке Г. В случае исследуемых тонких пленок BaSi_2 обнаружено, что данные структуры являются непрямозонными полупроводниками. Металлический характер тонких пленок $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$ обусловлен наличием незаполненных валентных связей атомов Si, находящихся на поверхности этих пленок.

Обнаружено, что поверхностная энергия практически не изменяется с изменением толщины, что говорит о том, что поверхностная энергия не зависит от толщины в исследуемых пленках. Установлено, что наиболее стабильными пленками являются $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$ и $\text{BaSi}_2(010)$, (100) , так как они обладают наименьшей поверхностной энергией. Увеличение толщины пленок в исследуемых структурах проводилось до тех пор, пока изменялась ширина запрещенной зоны (ΔE_g), что позволило предсказать значения глубины залегания примесного уровня (ΔE_{surf}) в этих наноструктурах. Анализ изменения ширины запрещенной зоны, а также энергетических состояний атомов, формирующих экстремумы энергетических зон в зависимости от толщины в исследуемых пленках, позволил оценить влияние эффектов квантового ограничения на эти наноструктуры. Однако ожидаемое соблюдение $\Delta E_g \sim 1/D^2$ зависимости увеличения ширины запрещенной зоны (ΔE_g) тонких пленок Ca_2Si и BaSi_2 при уменьшении их толщины (D) вследствие влияния эффектов квантового ограничения выполняется не во всех случаях: в тонких пленках $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$ и $\text{BaSi}_2(001)$, (110) на формирование ширины запрещенной зоны большой вклад также оказывают энергетические состояния поверхностных атомов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Богородь В. О. Зонная структура 3D и 2D размерного Ca_2Si / В. О. Богородь [и др.] // Доклады БГУИР. - 2015. - Т.4, № 90. - С. 23 - 26.

2. Migas D. V. Electronic properties of semiconducting Ca_2Si silicide: From bulk to nanostructures by means of first principles calculations / D. V. Migas [et al.] // Jnp. J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 54. – P. 07JA03 (7).

3. Богородь В. О. Зонная структура нанощнуров силицида кальция Ca_2Si / В. О. Богородь [и др.] // Доклады БГУИР. - 2016. - (принято к публикации).

4. Богородь, В. О. Зонная структура тонких пленок Ca_2Si / В. О. Богородь, Д. Б. Мигас, А. Б. Филонов / Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8-9 окт. 2014 г. // редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. - Минск: БГУ, 2014. – С.164–167.