

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 539.216:546.824-31

**ЗОННАЯ СТРУКТУРА НАНОШНУРОВ СИЛИЦИДА КАЛЬЦИЯ  $\text{Ca}_2\text{Si}$** 

В.О. БОГОРОДЬ, С.А. ВОЛЧЁК, Д.Б. МИГАС

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 1 апреля 2016*

Представлены результаты теоретического исследования зонных структур  $\langle 001 \rangle$ -,  $\langle 010 \rangle$ - и  $\langle 100 \rangle$ -ориентированных нанопроволок силицида кальция  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с различной морфологией. Расчет показал, что нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si} \langle 001 \rangle$  обладают полупроводниковыми свойствами, в то время как нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si} \langle 010 \rangle$  и  $\text{Ca}_2\text{Si} \langle 100 \rangle$  – металлическими из-за наличия поверхностных состояний атомов на  $\{001\}$  гранях в районе уровня Ферми.

*Ключевые слова:* силицид кальция, нанопроволока, зонная структура.

**Введение**

В последние несколько десятилетий проводится 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 ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{BaSi}_2$ ) являются перспективными материалами для изучения. Измерения электропроводности и оптических свойств  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{BaSi}_2$  установили, что они являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0,65–0,66 [1] и 1,15 [2] 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 [2, 3]. Проведенные расчеты с помощью первопринципных методов с учетом многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения в случае силицида магния ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) [4] установили хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными. Также с помощью данного метода рассчитана зонная структура силицида кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ), который оказался прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,02 эВ [5], но обладающий малой силой осцилляторов первого прямого перехода [6]. 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  $\text{Mg}_2\text{Si}$  уже рассматриваются как потенциально перспективные материалы для термоэлектроники [7]. Не исключено, что наноструктуры  $\text{Ca}_2\text{Si}$  также могут обладать уникальными свойствами. Ранее были представлены результаты теоретического расчета структуры и электронных свойств объемного  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и его тонких пленок [8]. В частности, ширина запрещенной зоны объемного  $\text{Ca}_2\text{Si}$  составила 0,31 эВ. Недооценка ширины запрещенной зоны по сравнению с экспериментальными результатами составила 70 %, что характерно для методов без учета многочастичного взаимодействия, однако эти результаты позволяют достоверно оценить дисперсию зон и определить состояния, характеризующие экстремумы зон. Для тонких пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$  и  $(100)$  установили, что они обладают полупроводниковыми свойствами, а пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$  – металлическими. Металлические свойства обусловлены наличием поверхностных состояний в районе запрещенной зоны для  $(001)$  поверхностей. В данной работе будет рассмотрено изменение электронных свойств  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в случае одномерной структуры (1D) на примере  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  нанопроволок с различной морфологией.

## Детали расчета и структурные модели

Рассмотрены  $\langle 001 \rangle$ -,  $\langle 010 \rangle$ -,  $\langle 100 \rangle$ -ориентированные нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с различной морфологией поверхности и диаметром от 1,9 до 3,2 нм. Сечения нанопроволок имеют формы, близкие к квадратным, а морфология нанопроволок характеризуется  $\{100\}$  и  $\{010\}$  гранями на поверхности для  $\langle 001 \rangle$  ориентации,  $\{100\}$  и  $\{001\}$  гранями на поверхности для  $\langle 010 \rangle$  ориентации,  $\{010\}$  и  $\{001\}$  гранями на поверхности для  $\langle 100 \rangle$  ориентации (рис. 1, *a, б, в*). Также рассмотрены нанопроволоки, сечения которых имеет форму многогранников с различными гранями (рис. 1, *г, д, е*).

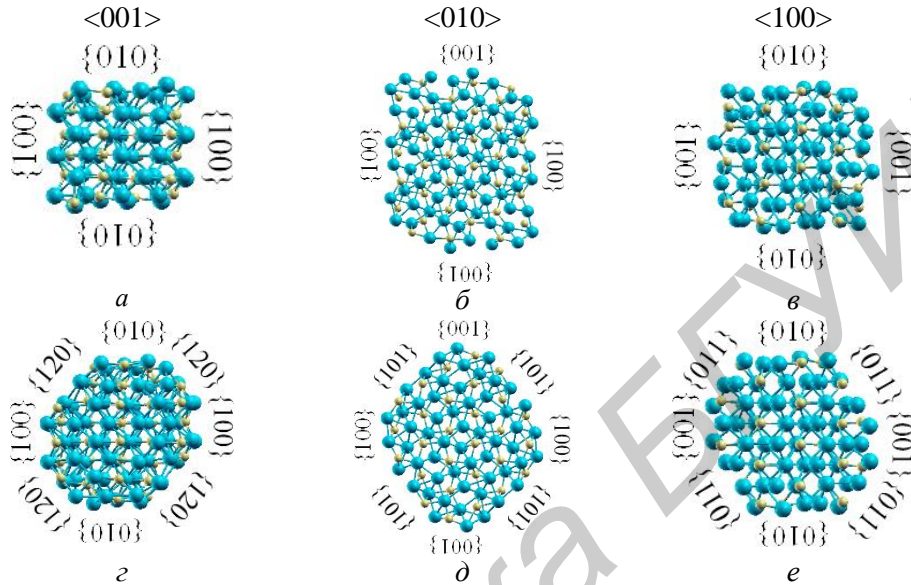


Рис. 1. Нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с сечением квадрата и многоугольника с ориентациями  $\langle 001 \rangle$  (*a, г*),  $\langle 010 \rangle$  (*б, д*),  $\langle 100 \rangle$  (*в, е*), и со следующими диаметрами 1,9 (*a*), 3,2 (*б*), 2,2 (*в*), 1,9 (*г*), 2,6 (*д*), 2,0 (*е*) нм. Сферы большего размера изображают атомы Ca, меньшего – Si. Все грани обозначены

Оптимизация структуры и моделирование электронных свойств нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  проводилось с помощью метода псевдопотенциалов (код VASP) [9]. В качестве обменного и корреляционного потенциалов использовалось обобщенное градиентное приближение Пердю-Берке-Эрнценхофа [10]. Минимизация полной энергии осуществлялась через релаксацию атомных позиций. Также дополнительно проведена оптимизация параметров решетки вдоль направления роста нанопроволок, с помощью постепенного увеличения/уменьшения соответствующих значений до тех пор, пока не были найдены их равновесные состояния. Структурная оптимизация была остановлена, когда силы, действующие на атомы, были меньшими, чем  $0,05 \text{ эВ/\text{Å}}$ . Сходимость полной энергии была лучше, чем  $3 \text{ мэВ}$  на формульную единицу, при использовании  $1 \times 1 \times 6$ ,  $1 \times 6 \times 1$  и  $6 \times 1 \times 1$  набора  $k$ -точек по сетке Монхорста-Пака. При вычислениях зонных структур использовались самосогласованные зарядовые плотности.

## Электронные свойства нанопроволок $\text{Ca}_2\text{Si}$

Зонные структуры нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с различной ориентацией представлены на рис. 2 (Соответствующие сечения показаны на рис. 1; ноль на шкале энергии соответствует максимуму валентной зоны для нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 001 \rangle$ , в то время как для нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 010 \rangle$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 100 \rangle$  соответствует уровню Ферми). Нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 001 \rangle$  можно рассматривать как полупроводники, с шириной запрещенной зоны  $0,2 \text{ эВ}$  (рис. 2, *a*) и  $0,35 \text{ эВ}$  (рис. 2, *г*), в зависимости от сечения и диаметра. В первом случае максимум валентной зоны сформирован Ca-*d* и Si-*p* состояниями атомов, находящихся на кромках между соседними  $\{100\}$  и  $\{010\}$  гранями. Минимум зоны проводимости характеризуется Ca-*s*, Ca-*d* и Si-*s*, Si-*p* состояниями атомов, также находящихся на кромках (рис. 1, *a*). Во втором случае максимум валентной зоны сформирован Ca-*d* и Si-*p* состояниями атомов, находящихся на  $\{100\}$  и  $\{120\}$  гранях, а минимум зоны проводимости – Ca-*s*, Ca-*p*, Ca-*d* состояниями атомов, находящихся на  $\{120\}$  гранях (рис. 1, *г*).

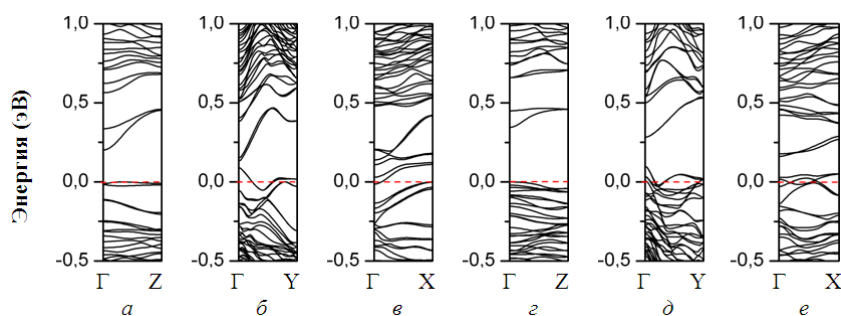


Рис. 2. Зонная структура нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с различными ориентациями роста

В то же время нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 010 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  обладают металлическими свойствами, так как уровень Ферми пересекает несколько зон. В случае нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 010 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  (рис. 2, б, в соответственно) эти зоны сформированы Ca-s, Ca-p, Ca-d состояниями атомов, находящихся на  $\{001\}$  гранях; в случае нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 010 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  (рис. 2, д, е соответственно) – Ca-s, Ca-p, Ca-d и Si-p состояниями атомов, находящихся на  $\{001\}$  и прилегающих к ней гранях. Стоит отметить, что в случае тонких пленок (2D-структур)  $\text{Ca}_2\text{Si}(001)$  проявляют металлические свойства, в то время как  $\text{Ca}_2\text{Si}(010)$  и  $(100)$  – полупроводниковые [8], что и объясняет появление металлических свойств у нанопроволок с  $\{001\}$  гранями на поверхности (рис. 2, д, е).

### Заключение

В результате расчета электронных свойств нанопроволок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с диаметрами от 1,9 до 3,2 нм выявлено, что нанопроволоки с ориентацией  $\langle 001 \rangle$  являются полупроводниками и имеют ширину запрещенной зоны 0,2 эВ для структуры с сечением в форме квадрата и 0,35 эВ – многоугольника, что сопоставимо со значениями для объемного материала. В то же время нанопроволоки  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 010 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  характеризуются металлическими свойствами из-за наличия  $\{001\}$  граней, где оборванные связи поверхностных атомов формируют энергетические состояния на уровне Ферми.

## BANDS STRUCTURE OF NANOWIRES $\text{Ca}_2\text{Si}$

V.O. BOGORODZ, S.A. VAUCHOK, D.B. MIGAS

### Abstract

Results of theoretical investigations of  $\text{Ca}_2\text{Si}$  nanowires with  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  axes and different morphologies are presented. It's found that  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 001 \rangle$  nanowires are direct bandgap semiconductors, while  $\text{Ca}_2\text{Si}\langle 010 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  nanowires show metallic properties because surface atoms at  $\{001\}$  facets provide their states at the Fermi level.

*Keywords:* calcium silicide, nanowire, band structure.

### Список литературы

1. Глазов В.М., Павлова Л.М., Поярков К.Б. // Обзоры по электронной технике. 1982. Сер. 6, Т. 9, № 917. С. 1–44.
2. Nakamura T. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81, № 6. P. 1032–1034.
3. Arnaud B., Alouani B. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64, № 3. P. 033202 (4).
4. Arnaud B., Alouani B. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, № 7. P. 4464–4476.
5. Lebegue S., Arnaud B. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 085103.
6. Migas D.B. et al // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 205203 (7).
7. Jun-ichi T., Hiroyasu K. // Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 1202–1207.
8. Богородь В.О., Шапошников В.Л., Филонов А.Б. и др. // Докл. БГУИР. 2015. № 4 (90). С. 23–26.
9. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
10. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865.