

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.216:546.824-31

ЗОННАЯ СТРУКТУРА НАНОШНУРОВ СИЛИЦИДА КАЛЬЦИЯ Ca_2Si

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 Ca_2Si 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 (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 [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 (Mg_2Si) [4] 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 [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 Mg_2Si уже рассматриваются как потенциально перспективные материалы для термоэлектроники [7]. Не исключено, что наноструктуры Ca_2Si также могут обладать уникальными свойствами. Ранее были представлены результаты теоретического расчета структуры и электронных свойств объемного Ca_2Si и его тонких пленок [8]. В частности, ширина запрещенной зоны объемного Ca_2Si 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 Ca_2Si 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 Ca_2Si 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 имеют форму многогранников с различными гранями (рис. 1, *г, д, е*).

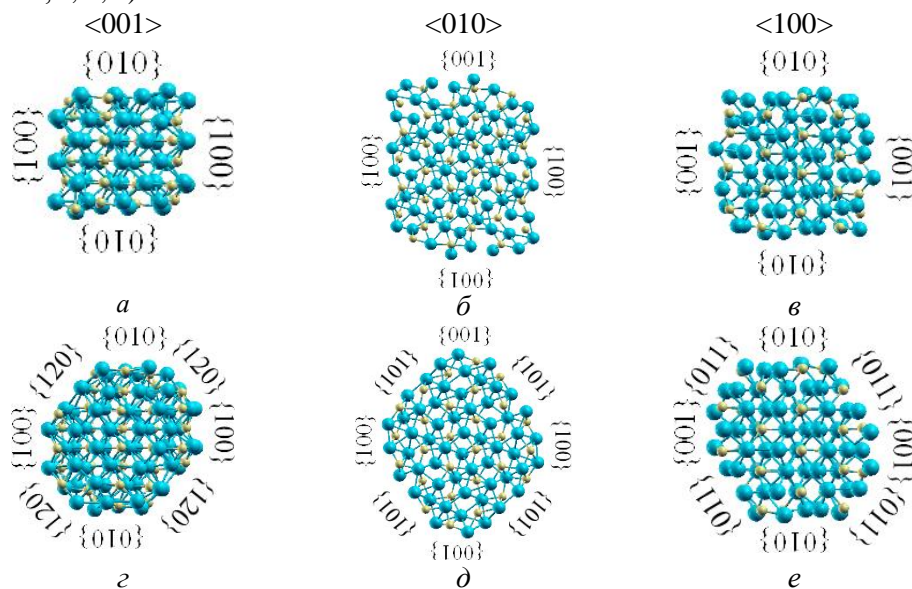


Рис. 1. Нанопроволоки Ca_2Si с сечением квадрата и многоугольника с ориентациями $\langle 001 \rangle$ (*a, г*), $\langle 010 \rangle$ (*б, д*), $\langle 100 \rangle$ (*в, е*), и со следующими диаметрами 1,9 (*a*), 3,2 (*б*), 2,2 (*в*), 1,9 (*г*), 2,6 (*д*), 2,0 (*е*) нм. Сферы большего размера изображают атомы Ca, меньшего – Si. Все грани обозначены

Оптимизация структуры и моделирование электронных свойств нанопроволок Ca_2Si 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 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 Ca_2Si

Зонные структуры нанопроволок Ca_2Si 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*).

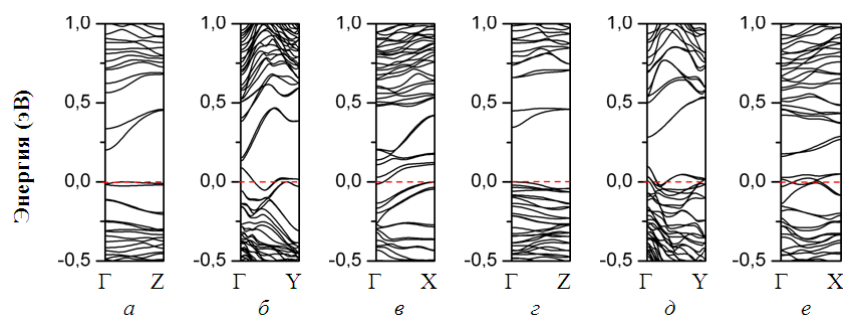


Рис. 2. Зонная структура нанопроволок Ca_2Si с различными ориентациями роста

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 Ca_2Si 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 Ca_2Si

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

Abstract

Results of theoretical investigations of Ca_2Si 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., Поляков 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.