

УДК 538.9

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ, ФОТОВОЛЬТАИКИ И СПИНТРОНИКИ

А.В. КРИВОШЕЕВА

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 20 января 2016

Приведены результаты расчетов и системного анализа свойств полупроводниковых соединений, представляющих интерес для изготовления новых наноэлектронных приборных структур. Рассмотрены классы полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$, на основании анализа их характеристик выбраны наиболее перспективные и сделаны выводы о возможности их использования в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике.

Ключевые слова: электронный переход, спиновая поляризация, оптическая функция, оптоэлектроника, спинтроника, солнечные элементы.

Введение

В современной микро- и наноэлектронике основным материалом до сих пор остается кремний, однако его использование в оптоэлектронике ограничено из-за присущего ему непрямозонного характера запрещенной зоны. Вследствие этого в научном мире постоянно ведется поиск материалов, совместимых с кремниевой технологией и обладающих при этом рядом новых свойств, отсутствующих у кремния. К таким материалам относятся многокомпонентные полупроводниковые соединения, перспективные для создания солнечных элементов и фотодетекторов, а также двумерные кристаллы с гексагональной структурой, интерес к которым особенно возрос после получения графена [1].

Для новых материалов, которые могут быть использованы в электронной промышленности, предъявляется ряд требований к ширине запрещенной зоны, постоянным решеткам и другим свойствам. Целью данной работы являлось проведение теоретического моделирования и установление электронных, оптических и магнитных свойств и закономерностей их изменения в зависимости от атомарной структуры полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$; $C = \text{P, As}$), $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = \text{Cu}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$, $C = \text{S}$), $A^{IV}B^{VI}$ ($A = \text{Sn}$, $B = \text{S}$) и двумерных кристаллов халькогенидов тугоплавких металлов $A^{VI}B^{VI}_2$ ($A = \text{Mo, W}$; $B = \text{S, Se}$) для определения перспектив их использования в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике.

Методика исследования

Структурные, электронные, оптические и магнитные свойства представленных в работе материалов определяли путем их квантово-химического моделирования из первых принципов в рамках функционала электронной плотности, в частности, методом псевдопотенциала [2] и методом линеаризированных присоединенных плоских волн [3], реализованных, соответственно, в программных пакетах VASP [4] и WIEN2k [5]. Данные пакеты используются для оптимизации структуры объемных соединений и наноструктур на их основе, а также для расчета их электронных и оптических свойств. Рекомендации по применению материалов в устройствах

спинтроники сделаны на основе оценки рассчитанных магнитных моментов и спиновой поляризации, т.е. соотношения между плотностями электронных состояний на уровне Ферми в состояниях со спинами электронов, ориентированными вверх и вниз. Возможность применения материалов в оптоэлектронике и фотовольтаике оценивали на основании анализа ширины и характера электронных переходов, а также оптических свойств.

Результаты и их обсуждение

Для ряда полупроводниковых соединений $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$ ($A = \text{Mg, Zn, Cd}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$; $C = \text{P, As}$), а именно MgGeAs_2 , MgSnP_2 , MgSnAs_2 , ZnSiAs_2 , ZnGeP_2 , ZnSnP_2 , CdSiAs_2 и CdGeP_2 , имеющих кристаллическую решетку халькопирита, установлено [6–7], что по мере увеличения атомного номера элемента в каждой группе, величина первого прямого перехода уменьшается с 2,25 эВ до 1,07 эВ. Значения квадрата дипольного матричного элемента, лежащие в диапазоне 0,106–0,242, сопоставимы по величине с квадратом дипольного матричного элемента GaAs (0,104) и указывают на перспективы использования материалов в светоизлучающих структурах (табл. 1).

Таблица 1. Привлекательные свойства и рекомендуемые области использования исследованных полупроводниковых материалов и структур в оптоэлектронике. $|P|^2$ – квадрат дипольного матричного элемента вдоль одного из направлений света, E_g – теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны

Материалы	Свойства	Применение
$A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$		
ZnSiAs ₂ CdSiAs ₂ CdGeP ₂ ZnGeP ₂ ZnSnP ₂ MgGeAs ₂ MgSnP ₂ MgSnAs ₂	$ P_{zz} ^2 = 0,277$ $ P_{zz} ^2 = 0,242$ $ P_{zz} ^2 = 0,213$ $ P_{zz} ^2 = 0,234$ $ P_{xx} ^2 = 0,106$ $ P_{zz} ^2 = 0,209$ $ P_{zz} ^2 = 0,174$ $ P_{zz} ^2 = 0,185$ Подходящий для создания светоизлучающих структур дипольный матричный элемент первого прямого перехода	светоизлучающие диоды
ZnSiSb ₂ ZnGeSb ₂ ZnSnSb ₂ CdGeSb ₂	$E_g = 0,32$ эВ $E_g = 0,05$ эВ $E_g = 0,02$ эВ $E_g = 0,07$ эВ Узкозонные соединения без редких или тяжелых металлов. Могут использоваться в качестве замены Pb(Se,Te) и Hg(Zn)CdTe, а также в композиционных сверхрешетках InAs/GaSb и GaAs/AlGaAs	фотодетекторы: детекторы среднего и дальнего ИК-излучения на квантовых ямах
BeGeN ₂ * ZnGeN ₂ *	$E_g = 3,37$ эВ; $ P_{yy} ^2 = 0,164$ $E_g = 1,67$ эВ; $ P_{xx} ^2 = 0,155$ Анизотропия оптических функций для различных направлений поляризации света, сила осциллятора, сопоставимая с характеристиками GaN	высокочастотные/мощные устройства, синие светодиоды/светодиоды УФ-диапазона
$A^{\text{VI}}B^{\text{IV}}_2$		
CrSi ₂	$E_g = 0,35$ эВ Совместимость с кремниевой технологией, высокая термическая и химическая стабильность, малое рассогласование решетки с решеткой кремния при ориентации CrSi ₂ (0001)/Si(111)	оптоэлектронные элементы ИК-диапазона
$A^{\text{II}}_2B^{\text{IV}}$		
Mg ₂ Si	$E_g = 1,29$ эВ Совместимость с кремниевой технологией, близость параметров решетки к решетке кремния, высокая термическая и химическая стабильность, стойкость к окислительным и агрессивным средам	элементы фотоприемных устройств ИК-диапазона
$A^{\text{VI}}B^{\text{VI}}_2$		
MoS ₂ WS ₂ MoSe ₂ WSe ₂	$E_g = 1,84$ эВ $E_g = 1,97$ эВ $E_g = 1,60$ эВ $E_g = 1,66$ эВ Возможность создания гомо- и гетероструктур из полупроводниковых прямозонных монослоев. Возможность управления шириной запрещенной зоны посредством приложения внешнего магнитного поля, легирования примесями и комбинации монослоев	оптоэлектронные устройства, фотоэлектрохимические ячейки, светоизлучающие диоды

*Значения даны для простой орторомбической решетки

В свою очередь, соединения $ZnSiAs_2$ и $ZnSnAs_2$, а также их промежуточные твердые растворы с шириной запрещенной зоны в диапазоне 0,6-1,8 эВ и значениями коэффициента поглощения света, достигающего $5,5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, пригодны для создания на их основе эффективных фотодатчиков и солнечных элементов (табл. 2).

Таблица 2. Привлекательные свойства и рекомендуемые области использования исследованных полупроводниковых материалов и структур в фотовольтаике

Материалы	Свойства	Применение
$A^{II}B^{IV}C^{VI}_2$		
MgSiP ₂ ZnSiP ₂ ZnSiAs ₂ CdSiP ₂ CdSiAs ₂ CdGeP ₂	E _g = 1,83 эВ (прямозонный) E _g = 1,92 эВ (прямозонный) E _g = 1,94 эВ (прямозонный) E _g = 1,91 эВ (прямозонный) E _g = 1,29 эВ (прямозонный) E _g = 1,61 эВ (прямозонный) Хорошее согласование постоянных решеток с решетками Si, Ge и GaAs. Ширина запрещенной зоны подходит для создания солнечных элементов на гетероструктурах. Могут конкурировать с более дорогим CuInSe ₂	солнечные элементы
$A_2B^{IV}C^{VI}_3$		
Cu ₂ SiS ₃ (моноклинная фаза)	E _g = 1,73 эВ (прямозонный); коэффициент поглощения $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ и сопоставим со значениями для GaAs или Si Состоит из недорогих, нетоксичных и распространенных химических элементов по сравнению с используемыми для производства солнечных батарей на основе тонких пленок CuInGaSe ₂ или CdTe	фотовольтаические устройства, солнечные элементы
$A^{IV}B^{VI}$		
SnS _x	E _g = 1,2–1,6 эВ Усредненный коэффициент поглощения $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ Получают из дешевых нетоксичных материалов	фотовольтаические устройства, солнечные элементы
$A^{VI}B^{VI}_2$		
MoS ₂ WS ₂ MoSe ₂ WSe ₂	E _g = 1,84 эВ E _g = 1,97 эВ E _g = 1,60 эВ E _g = 1,66 эВ	солнечные элементы

Не менее интересными с точки зрения применения в оптоэлектронике представляются и тройные нитридные соединения $BeGeN_2$ и $ZnGeN_2$, имеющие орторомбическую кристаллическую решетку и являющиеся прямозонными полупроводниками [8]. Переходы в Г-точке обусловлены *s*-состояниями атомов Be, Ge, N и *p*-состояниями атомов N в случае $BeGeN_2$, или *s*-состояниями атомов Zn, Ge, N с примесью *d*-состояний Zn и *p*-состояний N в случае $ZnGeN_2$ и составляют, соответственно, величины 3,37 и 1,67 эВ (табл. 1) и имеют значения квадрата дипольного матричного элемента 0,164 и 0,155, сопоставимые с максимальным значением 0,178 (для GaN), что открывает возможности применения полупроводников $A^{II}GeN_2$ в оптоэлектронике как самостоятельно, так и в гетероструктурах с другими нитридными полупроводниками в качестве высокочастотных/мощных устройств, синих светодиодов и светодиодов УФ-диапазона.

Привлекательными материалами для создания интегральных приборов, совместимых с современной кремниевой технологией, являются соединения с кремнием, такие как силициды. Большинство из них характеризуется металлическим типом проводимости и достаточно давно используется в производстве микросхем, однако особый интерес представляют силициды с полупроводниковыми свойствами [9–12], например, полупроводниковый дисилицид хрома и полупроводниковый силицид магния [13–16], тонкие пленки и квантовые точки из которых уже получают методами молекулярно-лучевой эпитаксии. Эти силициды перспективны для применения в оптоэлектронных устройствах инфракрасного диапазона.

Для использования материала в спинтронике необходимо, чтобы он обладал как можно большим значением спиновой поляризации, а также являлся ферро- или антиферромагнетиком при достаточно высоких температурах. Поскольку все исследованные автором соединения в чистом виде являются немагнитными, их преобразование в материалы, обладающие магнитным

моментом, обычно достигается за счет легирования различными химическими элементами (например, *d*-металлами).

С целью изучения возможности использования полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^{VI}_2$ (где $A = \text{Be, Zn}$; $B = \text{Si, Ge}$; $C = \text{P, As}$) в спинтронике нами были рассмотрены варианты замещения атомов A и B атомами магнитных примесей, в частности, атомами марганца и хрома (табл. 3) [17–19].

Таблица 3. Привлекательные свойства и рекомендуемые области использования исследованных полупроводниковых материалов и структур в спинтронике

Материалы	Свойства	Применение
$A^{II}B^{IV}C^{VI}_2$		
BeSiAs ₂ :Cr	Спиновая поляризация (P) = 100 %; рассогласование постоянных решеток с решетками Si (M_{Si}) = 1,9 %, $E_g = 1,33$ эВ (прямозонный)	биполярные транзисторы на гетеропереходах, считывающие ГМС-головки (гигантское магнетосопротивление), датчики магнитного поля, инжекторы спин-поляризованных электронов, интегральные элементы магнитной памяти
BeGeAs ₂ :Cr	$P = 100$ %; $M_{\text{Si}} = 0,45$ %, $E_g = 1,07$ эВ (непрямозонный)	
ZnGeAs ₂ :Cr	$P = 90$ %; $M_{\text{Ge}} = 0,17$ %, $M_{\text{GaAs}} = 0,12$ %, $E_g = 0,8$ эВ (прямозонный)	
ZnGeP ₂ :Cr	$P = 90$ %; $M_{\text{Si}} = 0,69$ %, $E_g = 2,25$ эВ (прямозонный)	

Установлено, что в случае замещения атомами марганца соединения приобретают ферромагнитные свойства, характеризующиеся спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми, достигающей 17 % в ZnGeAs₂, что обусловлено косвенным обменным взаимодействием между ионами Mn^{2+} в подрешетке атомов A и Mn^{3+} в подрешетке атомов B , в то время как при локализации ионов Mn^{2+} только в подрешетке атомов A вследствие сохранения локальной электронейтральности такой атомарной конфигурации эти материалы устойчивы в антиферромагнитном состоянии. В свою очередь, замещение атомов A или B атомами хрома независимо от замещаемых позиций приводит к появлению в них ферромагнитных свойств вследствие взаимодействия между ионами Cr^{3+} , нарушающими локальную электронейтральность атомарной системы, при этом спиновая поляризация электронов на уровне Ферми в BeSiAs₂ и BeGeAs₂ достигает 100 % при замещении 25 % атомов Be. Замещение 50 % атомов Zn в ZnGeP₂ и ZnGeAs₂ приводит к 90 % спиновой поляризации. Установленное для легированного марганцем соединения ZnGeP₂ экспериментальное значение температуры Кюри 350 К позволяет рекомендовать эти материалы для использования в датчиках магнитного поля, в качестве инжекторов спин-поляризованных электронов, в интегральных элементах магнитной памяти и других устройствах спинтроники, работающих при комнатной температуре.

Для использования в фотовольтаике можно рекомендовать непрямозонный полупроводниковый сульфид олова SnS [20], который характеризуется сильной анизотропией диэлектрической функции для поляризации света вдоль осей кристаллической решетки a (c) и b , при этом ширина запрещенной зоны порядка 1,6 эВ в орторомбической α -фазе и усредненный коэффициент поглощения более 10^5 см^{-1} в видимой области спектра, сопоставимый со значением для GaAs, свидетельствуют о возможности использования SnS в фотоэлектрических устройствах и солнечных элементах. Аналогичным образом могут использоваться полупроводниковые соединения $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = \text{Cu}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$; $C = \text{S}$) с моноклинной кристаллической решеткой [21]. Такие соединения имеют первый прямой переход в Γ -точке, сужающийся в последовательности 1,73, 0,47, 0,09 эВ по мере увеличения атомного радиуса элементов IV группы (Si, Ge, Sn). Сила осцилляторов, достигающая 30–50 % от силы осцилляторов в GaAs, и сопоставимые с GaAs и Si коэффициенты поглощения света позволяют рекомендовать эти материалы и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ [21, 22] для фотовольтаических применений.

При рассмотрении двумерных гексагональных кристаллов халькогенидов тугоплавких металлов на примере MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂ было установлено, что характер и величина запрещенной зоны в таких кристаллах, являющихся прямозонными полупроводниками при мономолекулярной толщине и непрямозонными полупроводниками при больших толщинах, могут быть изменены за счет введения вакансий на месте атомов халькогена [23–26]. Установлено, что *d*-состояния соседних к вакансиям атомов металла и *p*-состояния атомов халькогена приводят к появлению дополнительных энергетических уровней. Замещение атомов

халькогена меньшими по размеру атомами кислорода и адсорбция атомов кислорода на поверхностных атомах халькогена приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны соответственно на 11 % и 4 %, что может быть использовано для прецизионного управления электронными и оптическими свойствами таких двумерных кристаллов.

Заключение

Системный анализ полученных данных показывает, что наиболее интересными материалами с точки зрения применения в спинтронике являются тройные соединения BeSiAs_2 , BeGeAs_2 , ZnGeAs_2 и ZnGeP_2 , легированные атомами хрома, так как они обладают наибольшей спиновой поляризацией. Использование таких материалов возможно в различных приборах, таких как биполярные транзисторы на гетеропереходах, считывающие ГМС-головки, датчики магнитного поля, инжекторы спин-поляризованных электронов, интегральные элементы магнитной памяти. Для фотовольтаических приложений и проектирования солнечных элементов может подойти целый ряд соединений из класса $A^{II}B^{IV}C^V_2$, такие как MgSiP_2 , ZnSiP_2 , ZnSiAs_2 , CdSiP_2 , CdSiAs_2 , CdGeP_2 ; соединение Cu_2SiS_3 в моноклинной фазе, а также низкоразмерные формы дихалькогенидов MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 . На базе последних за счет комбинирования слоев с различной шириной запрещенной зоны также возможно создание гомо- и гетероструктур для оптоэлектроники, таких как светоизлучающие диоды. Аналогичным образом, в оптоэлектронике могут найти применение материалы $A^{II}B^{IV}C^V_2$ и полупроводниковые силициды магния и хрома.

Результаты проведенного исследования представленных классов материалов целесообразно использовать для разработки новых интегрированных с кремнием оптоэлектронных, фотовольтаических и спинтронных структур с целью развития современной микро-, нано- и оптоэлектроники.

Работа была выполнена при финансовой поддержке совместного проекта БРФФИ-НЦНИ № Ф15Ф-003 «Атомно-слоевое осаждение и свойства гомо- и гетероструктур из гексагональных двумерных кристаллов». Автор выражает признательность д. ф.-м. н., профессору Борисенко В.Е. и к.-ф.-м.н. Шапошникову В.Л. за помощь в работе и ценные замечания.

PROSPECTIVE SEMICONDUCTING COMPOUNDS AND NANOSTRUCTURES FOR OPTOELECTRONICS, PHOTOVOLTAICS AND SPINTRONICS

A.V. KRIVOSHEEVA

Abstract

The results of calculations and system analysis of the properties of semiconducting compounds attractive for the fabrication of novel nanoelectronic devices are presented. The classes of semiconducting compounds of $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^{I_2}B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ and $A^{VI}B^{VI}$ are considered, the most promising compounds are chosen on the base of the analysis of their properties and recommendations about possibility of their use in optoelectronics, photovoltaics and spintronics are made.

Keywords: electronic transition, the spin polarization of the optical function, optoelectronics, spintronics, solar elements.

Список литературы

1. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Materials. 2007. Vol. 6, P. 183–191.
2. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Киев, 1985.
3. Petersen M., Wagner F., Hufnagel L. // Comp. Phys. Commun. 2000. Vol. 126, № 3. P. 294–309.
4. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15; Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.

5. *Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H. et al.*, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
6. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al.* // Global Journal of Physical Chemistry. 2011. Vol. 2. № 2. P. 201–205.
7. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Borisenko V.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. P. 205201.
8. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., D'Avitaya F.A. et al.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. Vol. 245, № 1. P. 142–148.
9. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al.* // Thin Solid Films. 2004. Vol. 461. P. 141–147.
10. *Филонов А.Б., Иваненко Л.И., Мигас Д.Б. и др.* // Докл. БГУИР. 2004. Т. 3, № 7. С. 168–179.
11. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Ivanenko L.I. et al.* // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16. P. 303–312.
12. *Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., Krivosheeva A.V. et al.* // Phys. Stat. Sol. 2005. Vol. 242, № 14. P. 2864–2871.
13. *Кривошеева А.В., Холод А.Н., Шапошников В.Л. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, № 5. С. 528–532.
14. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Krivosheev A.E. et al.* // Microelectronic Engineering. 2002. Vol. 64, № 1. P. 219–223.
15. *Кривошеева А.В., Шапошников В.Л., Кривошеев А.Е. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, № 4. С. 402–407.
16. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E.* // Materials Science and Engineering B 101. 2003. P. 309–312.
17. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Lyskouski V.V. et al.* // Microelectronics and Reliability. 2006. Vol. 46, №№ 9–11. P. 1747–1749.
18. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., D'Avitaya F.A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 045507.
19. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al.* // Physica Status Solidi (b). 2014. № 251 (5). P. 1007–1019.
20. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Borisenko V.E. et al.* // ScienceJet. 2012. № 1. P. 16.
21. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Borisenko V.E. et al.* // ScienceJet. 2012. № 1. P. 15.
22. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al.* // AJP Fizika. 2010. Vol. XVI. P. 33–36.
23. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al.* // Докл. БГУИР. 2014. № 5 (83). С. 34–37.
24. *A.V. Krivosheeva*, Proceedings of International Conference Nanomeeting-2015. In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin (World Scientific, Singapore, 2015). P. 161–168.
25. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al.* // Int. J. Nanotechnol. 2015. Vol. 12, № 8–9. P. 654–662.
26. *Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al.* // J. Semiconductors. 2015. Vol. 36 (12). P. 122002.