Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 1, с. 47 – 50

Электронная структура и свойства двумерного диоксида кремния

Т. А. Хачатурова[1)], *В. Г. Бутько, А. А. Гусев*[1)]

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, 283114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 24 сентября 2021 г.
После переработки 18 ноября 2021 г.
Принята к публикации 19 ноября 2021 г.

В рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн проведены исследования электронной структуры двумерного диоксида кремния. Результаты неэмпирических расчетов существенно уточняются в GW-приближении. Рассмотрены нанопленки толщиной от 0.35 до 1.76 нм с максимальным числом атомарных слоев, равным 30. Показано, что запрещенная зона существенно зависит от толщины двумерного нанокристалла и имеет три различных типа поведения. Данное явление обусловлено сдвигом уровня Ферми, определяемым соотношением атомов Si и O в элементарной ячейке.

DOI: 10.31857/S1234567822010086

Введение. Технический прогресс, достигнутый в стремлении миниатюризировать устройства твердотельной электроники, позволяет на сегодняшний день создавать ультратонкие диэлектрические пленки в туннельных контактах толщиной порядка одной элементарной ячейки кристалла [1–5]. Несмотря на то, что двумерные структуры в отличие от их объемных аналогов могут обладать уникальными особенностями [6, 7], в большинстве работ при исследовании электронных свойств тонких пленок диэлектриков проводятся зонные расчеты электронной структуры объемных кристаллов [3, 5, 8, 9]. В частности, авторами работы [9] было показано, что величина запрещенной зоны E_G диоксида кремния зависит от длины связи Si-O и угла связи Si-O-Si, однако количество самих связей не учитывалось. При этом корреляция рассчитанных значений E_G согласуется с ее экспериментальными значениями [10–12]. Таким образом, зависимость параметров электронной структуры оксидов, образующих изолирующий слой, от размерности кристалла не исследована. Учитывая тот факт, что оксид кремния является ключевым диэлектриком в кремниевых приборах [1–5, 13], целью настоящей работы является проведение неэмпирических расчетов электронной структуры двумерного кристалла диоксида кремния, толщиной порядка одной элементарной ячейки, и исследование зависимости электронных свойств нанокристалла от его состава и толщины ультратонкого слоя.

Метод расчета. Электронное строение двухмерной кристаллической структуры рассчитывалось в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (PAW) [14], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation (GGA)) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [15]. В качестве псевдопотенциалов использовали стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбиралось равным 20, что соответствует набору k-точек $6 \times 6 \times 1$, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 250 эВ. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. В процессе оптимизации выполнялось требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 эВ/Å. При проведении расчетов расстояние между нанокристаллическими слоями в направлении оси c (не менее 1.2 нм) выбиралось таким образом, чтобы их взаимодействием можно было пренебречь. А в направлениях a и b нанокристаллические слои считаются бесконечными.

Полученные результаты уточняются при использовании GW-приближения [16], в рамках которого оператор собственной энергии представляется как произведение функции Грина G системы взаимодействующих электронов и экранированного потенциала W, создаваемого квазичастицами. Общеизвестно, что расчеты методами функционала плотности да-

[1)]e-mail: khachaturovat@mail.ru; gusev.dfti@mail.ru

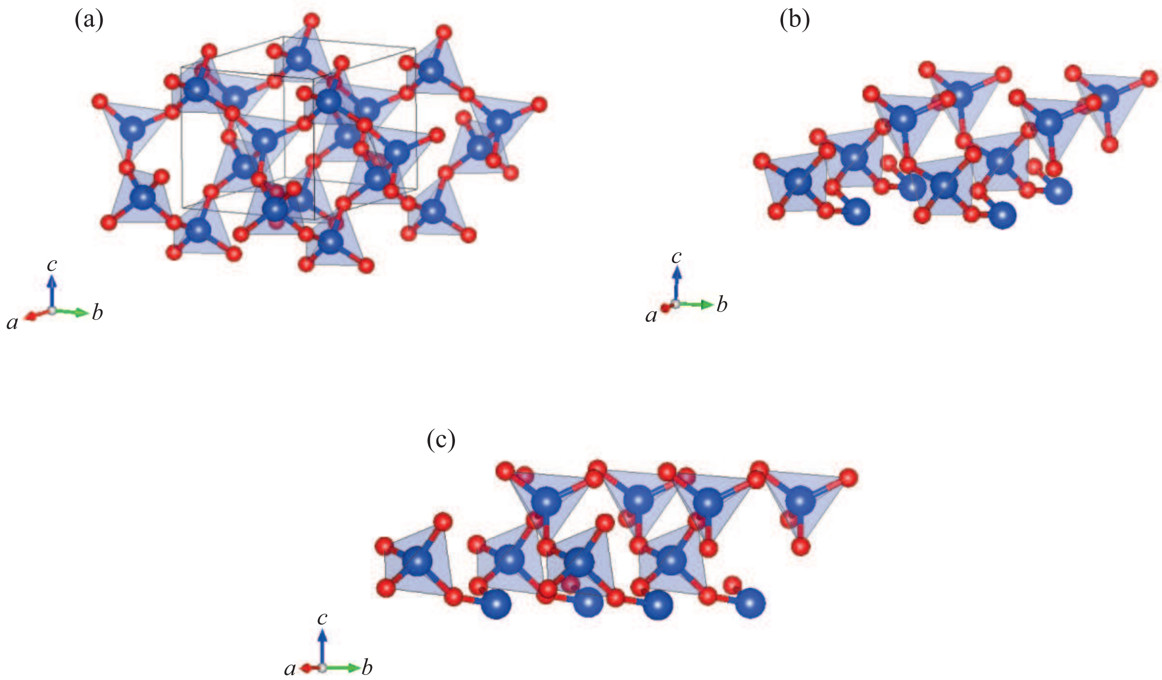

Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура соединений α-кварца: (a) – объемный кристалл; (b) – двумерный нанокристалл с 9 атомарными слоями и (c) – его двумерная проекция. Большие атомы – Si, маленькие – O

ют заниженное значение (в 1.5–2 раза) запрещенной зоны для всех материалов. Применяемое далее квазичастичное GW-приближение позволяет получать реалистичные значения величины запрещенной щели, близкие к экспериментальным.

Результаты и их обсуждение. Проведенные нами расчеты электронной структуры объемного диоксида кремния для разных типов элементарных ячеек показали следующие параметры электронной структуры: для гексагонального типа элементарной ячейки (β-кварц) ширина запрещенной зоны равна $E_G = 7.97$ эВ, для тригонального типа (α-кварц) $E_G = 7.79$ эВ, для кубического типа (А-кристобаллит) $E_G = 9.35$ эВ, для тетрагонального типа (α-кристобаллит) $E_G = 7.91$ эВ, для тетрагонального типа (стишовит) $E_G = 8.23$ эВ. Экспериментальное значение ширины запрещенной зоны SiO_2 $E_G = 9.0$ эВ, с допустимым сдвигом $\Delta = \pm 3.2$ эВ [10–12].

Первопринципные расчеты двумерного диоксида кремния проводились для тригонального типа элементарной ячейки (α-кварц).

На рисунке 1 показана ячейка $2 \times 2 \times 1$ (линиями выделена элементарная ячейка) объемного кристалла α-кварца (a), и такая же ячейка $2 \times 2 \times 1$ двумерного нанокристалла (пленки) из 9 атомарных слоев (b) и (c). Атомы, лежащие на одной высоте по оси c, образуют “слой”, как и в объемном кристалле. Между “слоями” кремния имеются два близколежащих “слоя” атомов кислорода.

Результаты неэмпирических расчетов ультратонких нанокристаллов SiO_2 приведены в таблице 1.

Для каждого определенного количества n атомов Si есть три набора атомов O: $2n-2$; $2n-1$; $2n$. В зависимости от количества слоев O в нанокристалле имеются 3 различных типа поведения запрещенной щели E_G. Первый тип поведения – при 4 ($n = 3$) слоях O $E_G = 6.84$ эВ и с увеличением n происходит уверенный рост значений E_G до величины 7.87 эВ, близкой к значению запрещенной щели объемного кристалла. Второй тип поведения – при 5 ($n = 3$) слоях O $E_G = 7.16$ эВ и с увеличением n величина запрещенной щели меняется слабо и при $n = 17$, 19 оказывается равной 7.25 эВ. Третий тип поведения – при 6 ($n = 3$) слоях O запрещенная щель отсутствует и в дальнейшем с увеличением n значения E_G или небольшие (максимальное 1.22 эВ) или нулевые.

На рисунке 2 показана полная электронная плотность двумерного диоксида кремния для всех 3 случаев, количество слоев от 8 до 10, толщины кристал-

Таблица 1. Структурные и электронные характеристики двумерного нанокристалла α-кварца

Число слоев	Число атомов Si	Число атомов O	Энергия Ферми E_f, эВ	Толщина нанокристалла d, нм	Ширина запрещенной зоны E_G, эВ
7	3	4	−4.46	0.35	6.84
8	3	5	−5.12	0.42	7.16
9	3	6	−3.17	0.48	–
10	4	6	−3.32	0.52	6.76
11	4	7	−4.46	0.62	7.27
12	4	8	−3.07	0.66	0.23
13	5	8	−3.15	0.71	7.25
14	5	9	−4.23	0.79	7.27
15	5	10	−3.06	0.84	1.12
16	6	10	−3.53	0.90	7.46
17	6	11	−3.92	0.97	7.30
18	6	12	−2.51	1.02	1.10
19	7	12	−2.80	1.08	7.60
20	7	13	−3.07	1.16	7.30
21	7	14	−1.72	1.21	1.22
22	8	14	−2.08	1.27	7.65
23	8	15	−3.05	1.36	7.48
24	8	16	−1.70	1.39	0.28
25	9	16	−2.08	1.45	7.69
26	9	17	−2.12	1.54	7.25
27	9	18	−6.31	1.57	–
28	10	18	−2.13	1.64	7.87
29	10	19	−2.16	1.73	7.25
30	10	20	−0.84	1.76	1.02

ла d соответственно от 0.42 до 0.52 нм. Картинки совершенно однотипны. Вначале полоса в основном p-состояний O, затем запрещенная зона в несколько эВ и полоса в основном p-состояний Si. И только положение уровня Ферми показывает, чем является нанокристалл – диэлектриком, полупроводником или металлом. В свою очередь уровень Ферми определяется соотношением количества атомов Si и O, а также тем, что часть атомов находится на поверхности нанопленки.

В бесконечном кристалле строение тригональной модификации диоксида кремния описывается октаэдрическим правилом Мота [5], согласно которому каждый атом кремния координирован четырьмя атомами кислорода, каждый атом кислорода координирован двумя атомами кремния. В двумерном нанокристалле простое правило Мота не выполняется, поскольку разные атомы имеют различное число ближайших соседей: Si от 2 до 4; O – 1 или 2. Среднее число ближайших связей атомов Si и O в двумерном нанокристалле описывается эмпирическими формулами (табл. 2).

Таблица 2. Количество ближайших соседей Si и O в двумерном диоксиде кремния

Число атомов Si	Число атомов O	Ближайших соседей Si	Ближайших соседей O
n	$2n-2$	$4-4/n$	2
n	$2n-1$	$4-3/n$	$2-1/(2n-1)$
n	$2n$	$4-2/n$	$2-1/(2n-2)$

Чередование величины запрещенной щели в зависимости от количества атомарных слоев объясняется наличием различного количества атомов O на поверхности двумерного нанокристалла: a) нет атомов O на поверхности, это – 7, 10, 13 и т.д. слоев; b) один атом O на поверхности, соответственно – 8, 11, 14...; c) два атома O на поверхности, – 9, 12, 15... В объемном кристалле кварца SiO_2 у атомов кислорода два ближайших соседа Si. Связь между ними носит ионно-ковалентный характер. На поверхности нанокристалла атом O связан только с одним соседом Si. Неспаренные p-электроны двух поверхностных атомов O (случай (b), 9 слоев) в основном и образуют

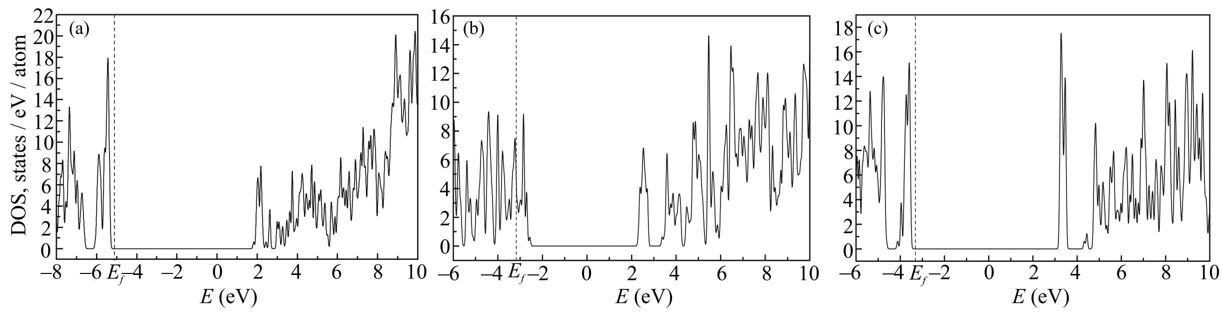

Рис. 2. Полная плотность электронных состояний двумерного нанокристалла SiO_2 с 8 (a), 9 (b), 10 (c) атомарными слоями

зону, проходящую через E_f (рис. 2b и 3, на котором показана парциальная плотность состояний электронов кислорода для этого случая).

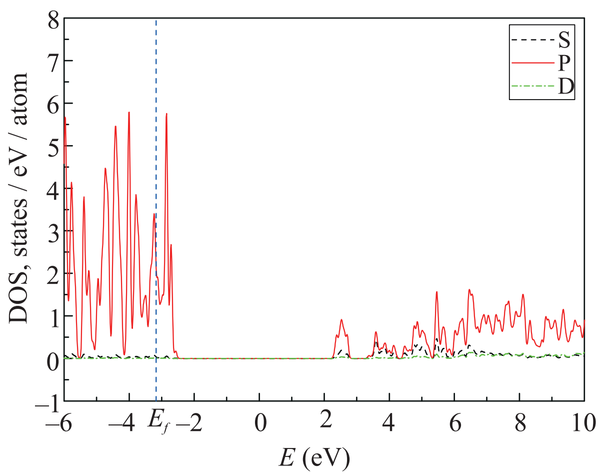

Рис. 3. (Цветной онлайн) Парциальная плотность электронных состояний кислорода в SiO_2 с 9 атомарными слоями

Заключение. Анализ представленных расчетов показал, что параметры электронной структуры SiO_2 качественно зависят от соотношения числа атомов кремния и кислорода в элементарной ячейке двумерного кристалла. Так же показано, что нарушение правила Мота, происходящее при определенном соотношении числа атомов кремния и кислорода, приводит к качественным изменениям электронных свойств двумерного кристалла диоксида кремния, а именно к сдвигу уровня Ферми в валентную зону. Тот факт, что ультратонкая пленка диоксида кремния существенным образом изменяет свои электронные свойства, необходимо учитывать при формировании ультратонкого изолирующего слоя в кремниевых туннельных гетероструктурах. Проведенные расчеты имеют важнейшее прикладное значение для кремниевых туннельных диодов и транзисторов, когда двумерный кристалл диоксида кремния используется в качестве подзатворного изолирующего слоя в многослойной структуре с “high-K” диэлектриками [1, 3, 13, 17].

1. G. D. Wilk, R. W. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
2. A. I. Kingon, A. I. Kingon, J. P. Maria, and S. K. Streiffer, Nature **406**, 1032 (2000).
3. J. Robertson and R. W. Wallace, Mater. Sci. Eng. R **88**, 1 (2015).
4. N. Yang, W. K. Henson, J. R. Hauser, and J. J. Wortman, IEEE Trans. Electron. Dev. **46**, 1464 (1999).
5. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, УФН **180**, 587 (2010).
6. З. Д. Квон, М. Л. Савченко, Д. А. Козлов, Е. Б. Ольшанецкий, А. С. Ярошевич, Н. Н. Михайлов, Письма в ЖЭТФ **112**, 174 (2020).
7. М. М. Глазов, Е. Л. Ивченко, Письма в ЖЭТФ **113**, 10 (2021).
8. D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids **24**, 155 (1977).
9. Y. P. Li and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **31**, 2172 (1985).
10. S. Monaghan, P. K. Hurley, and K. Cherkaoui, Sol. St. Electron. **53**, 438 (2009).
11. B. Govoreanu, P. Blomme, K. Henson, J. van Houdt, and K. de Meyer, in *Proceedings of the Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices SISPAD, Boston, USA, Sept. 3–5, 2003*, IEEE, Computer Society Press (September 1, 2003), p. 287.
12. R. K. Chanana, IOSR J. Appl. Phys. **6**, ver. II, 55 (2014).
13. М. И. Векслер, Письма в ЖТФ **41**, 103 (2015).
14. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
15. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
16. M. Shishkin and G. Kreese, Phys. Rev. B **75**, 235102 (2007).
17. М. И. Векслер, И. В. Грехов, ФТП **50**, 683 (2016).