

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 538.915

КРИВОШЕЕВА
Анна Владимировна

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

$A^{II}B^{IV}C^V$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{VI}B^{VI}_2$

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников

Минск 2018

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный консультант – **Борисенко Виктор Евгеньевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой микро- и наноэлектроники
УО «Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники».

Официальные оппоненты: **Гапоненко Сергей Васильевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
академик НАН Беларуси,
председатель Научного совета
Белорусского республиканского фонда
фундаментальных исследований;

Федотов Александр Кириллович,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры энергофизики
Белорусского государственного университета;

Максименко Сергей Афанасьевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
директор НИУ «Институт ядерных проблем»
Белорусского государственного университета.

Оппонирующая организация – ГНПО «Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению».

Защита состоится 16 марта 2018 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете по адресу: г. Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон учёного секретаря: 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «___» февраля 2018 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физико-математических наук
профессор

А. К. Федотов

ВВЕДЕНИЕ

Основной материал современной электронной промышленности – кремний, являясь непрямозонным немагнитным полупроводником, имеет ограниченное применение в оптоэлектронике и спинтронике, вследствие чего постоянно ведётся поиск материалов, совместимых с кремниевой технологией и обладающих при этом различной структурой, уникальными оптическими и магнитными свойствами. К таким материалам относятся малоисследованные многокомпонентные полупроводниковые соединения и полупроводниковые двумерные кристаллы, интерес к которым особенно возрос после получения графена.

Тройные соединения $A^{II}B^{IV}C^V_2$ со структурой халькопирита представляются перспективными для применения в солнечной энергетике, а также интересны своей возможностью при легировании магнитными примесями проявлять одновременно зарядовые и спиновые свойства. Экспериментальные данные свидетельствуют, что подобное легирование может привести к появлению ферромагнетизма при комнатной температуре, однако роль магнитных примесей в появлении ферромагнетизма в таких соединениях до сих пор до конца не исследована. Повышенный в последние годы интерес к двумерным кристаллическим материалам, таким как графен, силицен и дисульфид молибдена (MoS_2), объясняется их свойствами, привлекательными для новых подходов обработки информации в низкоразмерных системах. Полупроводниковый MoS_2 , в отличие от проявляющих металлические свойства графена и силицена, может стать наиболее перспективным кандидатом для наноэлектронных и нанофотонных устройств. В диссертационной работе излагаются результаты исследований, направленных на выявление возможных путей модификации малоизученных атомной и электронной структуры, а также оптических и магнитных свойств перспективных многокомпонентных полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$ за счёт легирования примесями и наличия в них дефектов.

Актуальность диссертации обусловлена требованием к использованию в современной электронике материалов, улучшающих характеристики существующих устройств, и новых наноструктур. Предварительное теоретическое моделирование позволяет эффективно оценить как сами свойства материалов, так и влияние на них особенностей кристаллической структуры, вакансий и примесных атомов в объёме и на поверхности полупроводниковых кристаллов без значительных временных и материальных затрат на их экспериментальное определение сразу для большого класса соединений. Полученные сведения об объёмных и наноразмерных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$

свидетельствуют о возможности их использования в новых поколениях твердотельных светоизлучающих структур, фотодетекторов и солнечных элементов, а также устройств, функционирующих на основе принципа спин-зависимого переноса носителей заряда.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь (постановление Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190, пункты 6 – Электроника и фотоника; 8 – Многофункциональные материалы и технологии).

Работа выполнялась на кафедре микро- и нанoeлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках следующих государственных, межвузовских программ и научно-исследовательских работ (НИР): НИР «Исследовать атомно-структурные и электронные свойства самоорганизующихся квантовых шнуров из атомов металлов на полупроводниках для создания новых нанoeлектронных приборов» государственной комплексной программы научных исследований (ГКПНИ) «Кристаллические и молекулярные структуры» (ГБЦ № 06-3005, 2006–2010 гг.); совместный белорусско-французский проект БРФФИ – НЦНИ Ф11Ф-011 «Электронные и оптические свойства полупроводниковых соединений $Cu_2(Si, Sn, Ge)S_3$ в качестве CIGS-замещающих материалов для фотоэлектрических преобразователей энергии и тройных соединений $(Mg, Zn)(Si, Ge, Sn)Sb_2$ для фотодетекторов дальнего ИК-диапазона» (ГБЦ № 11-7036, 2011–2013 гг.); НИР «Разработка новых полупроводниковых материалов на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{II}B^{IV}C^V_2$ для оптоэлектронных систем обработки информации» государственной программы научных исследований (ГПНИ) «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (ГБЦ № 11-3020, 2011–2013 гг.); НИР «Исследование фундаментальных электронных и оптических свойств сульфида олова, многокомпонентных систем на его основе и оксида цинка, разработка конструкций и электрохимической технологии изготовления из них эффективных фотовольтаических преобразователей энергии» ГПНИ «Электроника и фотоника» (ГБЦ № 11-3074, 2011–2013 гг.); проект БРФФИ Т11-104 «Исследование электронных, оптических и магнитных свойств композиционных структур на основе оксидов тугоплавких металлов для новых электронных и фотоэлектрических приборов» (ГБЦ № 11-7012, 2011–2013 гг.);

совместный белорусско-французский проект БРФФИ – НЦНИ Ф13Ф-001 «Фундаментальные электронные и оптические свойства двумерных кристаллов дисульфидов тугоплавких металлов MoS_2 , WS_2 , TiS_2 и TaS_2 и соединений на их основе для создания нанoeлектронных приборов на интерференционных эффектах» (ГБЦ № 13-7034, 2013–2015 гг.); совместный белорусско-французский проект БРФФИ – НЦНИ Ф15Ф-003 «Атомно-слоевое осаждение и свойства гомо- и гетероструктур из гексагональных двумерных кристаллов» (ГБЦ № 15-7030, 2015–2017 гг.), а также в Университете им. Фридриха Шиллера (г. Йена, Германия), Падерборнском университете (г. Падерборн, Германия), Междисциплинарном Центре нанонаук Марселя (г. Марсель, Франция), Королевском технологическом институте (г. Стокгольм, Швеция).

Цель и задачи исследования

Целью работы является установление методом моделирования из первых принципов в рамках теории функционала плотности электронной структуры, оптических и магнитных свойств полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$; $C = \text{N, P, As}$), $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = \text{Cu}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$; $C = \text{S}$), $A^{IV}B^{VI}$ ($A = \text{Sn}$, $B = \text{S}$), $A^{VI}B^{VI}_2$ ($A = \text{Mo, W}$; $B = \text{S, Se}$) и закономерностей их изменения в зависимости от атомарного состава и кристаллической структуры для определения перспектив использования этих материалов в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ состояния исследований и перспектив использования полупроводниковых соединений для создания новых поколений элементов оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники;
- выбрать и обосновать методы и методики моделирования атомной и электронной структуры, оптических и магнитных свойств объёмных полупроводников и наноструктур из полупроводниковых материалов;
- определить наиболее важные требования, предъявляемые к материалам для их использования в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике;
- установить электронную структуру, оптические и магнитные свойства полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$ и влияние на них структурных особенностей этих материалов и примесей;
- провести сравнительный анализ установленной электронной структуры и выявленных оптических и магнитных свойств полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{VI}B^{VI}_2$ и выработать рекомендации по их применению в элементах оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники.

Объектом исследования в диссертационной работе являются двойные и тройные полупроводниковые соединения и структуры на их основе, перспективные для использования в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике.

Предметом исследования являются электронная зонная структура двойных и тройных полупроводниковых соединений, их оптические и магнитные свойства, а также закономерности изменения этих свойств при наличии примесей и дефектов в их объёме и на поверхности с целью определения возможности использования данных материалов в новых поколениях твердотельных светоизлучающих структур, фотодетекторов и солнечных элементов, а также устройств, функционирующих на основе принципа спин-зависимого переноса носителей заряда.

Научная новизна

Концептуально развито новое актуальное направление в физике полупроводников, состоящее в установлении методом компьютерного моделирования электронной структуры, оптических и магнитных свойств новых двойных и тройных полупроводниковых соединений с учётом их состава, типа кристаллической решётки и наличия точечных дефектов, совокупность которых определяет перспективы их использования в светоизлучающих диодах, фотодетекторах и солнечных элементах, в элементах обработки информации на спиновых эффектах. В рамках этого направления:

1. Разработана и широко апробирована на объёмных полупроводниковых соединениях и низкоразмерных структурах из них методика расчёта из первых принципов их электронных, оптических и магнитных свойств, учитывающая точечные дефекты и напряжения в них.

2. Установлены зависимости изменения ширины запрещённой зоны в ряду полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Mg, Zn, Cd$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = P, As$) с кристаллической решёткой халькопирита по мере увеличения атомного номера элемента в каждой группе и рассчитаны их значения квадрата дипольного матричного элемента, на основании которых выбраны наиболее перспективные материалы для создания светоизлучающих структур, эффективных фотодатчиков и солнечных элементов.

3. Определены условия появления магнитного упорядочения в легированных атомами марганца полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Zn$; $B = Si, Ge$; $C = P, As$) с кристаллической решёткой халькопирита и выбраны соединения, обладающие максимальной спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми, которые могут быть использованы в новом

поколении устройств хранения информации, функционирующих за счёт перехода ферромагнетик – антиферромагнетик.

4. Выявлены возможности формирования из полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Zn; B = Si, Ge; C = P, As$) полуметаллов с ферромагнитными свойствами за счёт замещения атомов подрешёток A или B атомами хрома и выбраны материалы для использования в качестве инжекторов спин-поляризованных электронов, в интегральных элементах магнитной памяти и других устройствах спинтроники, работающих при комнатной температуре.

5. Определены ширина запрещённой зоны и значения квадрата дипольного матричного элемента нитридных соединений $BeGeN_2$ и $ZnGeN_2$ с орторомбической кристаллической решёткой, свидетельствующие о возможности применения этих полупроводников в оптоэлектронике.

6. Рассчитаны значения ширины запрещённой зоны, диэлектрической функции и коэффициента поглощения света полупроводникового сульфида олова SnS , свидетельствующие о перспективности использования SnS в фотоэлектрических устройствах.

7. Определены зависимости изменения первого прямого перехода в полупроводниковых соединениях $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = Cu; B = Si, Ge, Sn; C = S$) с моноклинной кристаллической решёткой по мере увеличения атомного номера элементов IV группы, а также рассчитан квадрат дипольного матричного элемента и коэффициенты поглощения света, на основании чего даны рекомендации по использованию этих материалов и твёрдых растворов $Cu_2Si_{1-x}Ge_xS_3$ в фотовольтаике.

8. Выявлены пути модификации ширины запрещённой зоны и оптических свойств двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов (MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 и WSe_2) за счёт атомов примеси и вакансий.

Положения, выносимые на защиту

1. В прямозонных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Mg, Zn, Cd; B = Si, Ge, Sn; C = P, As$) с кристаллической решёткой халькопирита величина первого прямого перехода уменьшается с 2,08 до 0,17 эВ по мере увеличения атомного номера элемента в каждой группе, а значения квадрата дипольного матричного элемента находятся в диапазоне 0,106–0,277, что сравнимо по величине с квадратом дипольного матричного элемента $GaAs$ (0,104) и позволяет использовать их в светоизлучающих структурах, при этом $ZnSiAs_2$, $ZnSnAs_2$ и их промежуточные твёрдые растворы имеют ширину запрещённой зоны в диапазоне 0,6–1,8 эВ и значения коэффициента поглощения света, в видимом диапазоне превышающие аналогичные

показатели у CuInSe_2 и GaAs и достигающие $5,5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, что позволит создавать на их основе эффективные фотодатчики и солнечные элементы.

2. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = \text{Be, Zn}$; $B = \text{Si, Ge}$; $C = \text{P, As}$) с кристаллической решёткой халькопирита при одновременном замещении атомов подрешёток A и B атомами марганца приобретают ферромагнитные свойства, характеризующиеся спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми, достигающей 17 % в ZnGeAs_2 , что обусловлено косвенным обменным взаимодействием между ионами Mn^{2+} в подрешётке атомов A и Mn^{3+} в подрешётке атомов B , в то время как при локализации ионов Mn^{2+} только в подрешётке атомов A вследствие сохранения локальной электронейтральности такой атомарной конфигурации эти материалы устойчивы в антиферромагнитном состоянии и могут найти применение в новом поколении устройств хранения информации, функционирующих за счёт перехода ферромагнетик – антиферромагнетик.

3. В полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = \text{Be, Zn}$; $B = \text{Si, Ge}$; $C = \text{P, As}$) замещение атомов подрешёток A или B атомами хрома независимо от замещаемых позиций приводит к появлению в них ферромагнитных свойств вследствие взаимодействия между ионами Cr^+ , нарушающими локальную электронейтральность атомарной системы, приводя к 100%-й спиновой поляризации электронов на уровне Ферми в BeSiAs_2 и BeGeAs_2 при замещении 25 % атомов Be , и к 90%-й спиновой поляризации в ZnGeP_2 и ZnGeAs_2 при замещении 50 % атомов Zn , что, принимая во внимание экспериментальное значение температуры Кюри для легированного марганцем соединения ZnGeP_2 , составляющее 350 К, позволяет рекомендовать эти материалы для использования в качестве инжекторов спин-поляризованных электронов, в интегральных элементах магнитной памяти и других устройствах спинтроники, работающих при комнатной температуре.

4. Нитридные соединения BeGeN_2 и ZnGeN_2 с орторомбической кристаллической решёткой являются прямозонными полупроводниками с экстремумами в точке Γ и соответственно шириной запрещённой зоны 3,37 и 1,67 эВ и значениями квадрата дипольного матричного элемента 0,164 и 0,155, сопоставимыми с максимальным значением 0,178 для GaN , что позволяет применять полупроводники $A^{II}\text{GeN}_2$ в оптоэлектронике как самостоятельно, так и в гетероструктурах с известными нитридными полупроводниками.

5. Непрямозонный полупроводниковый сульфид олова SnS характеризуется сильной анизотропией диэлектрической функции для поляризации света вдоль осей кристаллической решётки a (c) и b , при этом значение ширины запрещённой зоны 1,58 эВ в орторомбической α -фазе и усреднённый коэффициент поглощения света более 10^5 см^{-1} в видимой области

спектра, сопоставимый со значением для GaAs, свидетельствуют о перспективности использования SnS в фотоэлектрических устройствах.

6. В полупроводниковых соединениях $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = Cu$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = S$) с моноклинной кристаллической решёткой первый прямой переход в точке Γ уменьшается по мере увеличения атомного номера элементов IV группы (Si, Ge, Sn), имеет значения 1,73, 0,47, 0,09 эВ соответственно и характеризуется силой осцилляторов, достигающей 30–50 % от силы осцилляторов в GaAs, и коэффициентами поглощения света, сопоставимыми с коэффициентами поглощения GaAs и Si, что позволяет рекомендовать эти материалы и твёрдые растворы $Cu_2Si_{1-x}Ge_xS_3$ для фотовольтаических применений.

7. Взаимное расположение дисперсионных кривых и ширина запрещённой зоны в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов (MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 и WSe_2) могут быть изменены за счёт замещения атомов халькогена меньшими по размеру атомами кислорода и адсорбции атомов кислорода на поверхности материала, а также за счёт вакансий на месте атомов халькогена, что может быть использовано для прецизионного управления шириной запрещённой зоны и оптическими свойствами таких двумерных кристаллов.

Личный вклад соискателя учёной степени

Диссертация является обобщением результатов научных работ, выполненных непосредственно автором. Личный вклад соискателя заключается в выборе направления и постановке задач исследований, выборе и отработке методик теоретических расчётов, анализе и интерпретации результатов, а также в непосредственном выполнении основных расчётов. Постановка задач и интерпретация полученных результатов осуществлялись совместно с научным консультантом д-м физ.-мат. наук В. Е. Борисенко и соавтором работ канд. физ.-мат. наук В. Л. Шапошниковым. Численное моделирование свойств полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$ выполнено непосредственно соискателем. Для решения поставленных задач потребовались различные междисциплинарные знания и участие специалистов из различных областей науки. Научный консультант В. Е. Борисенко принимал участие в формулировке и обсуждении задач и полученных результатов, оказывал консультативную помощь в процессе выполнения и оформления работы. Участие В. Л. Шапошникова в совместно опубликованных работах заключалось в оценке эффективности и апробации выбранных методик расчёта, анализе соответствия полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными. А. Л. Данилюком была разработана компоновка

многокристального квантового вычислительного модуля на основе материалов, предложенных соискателем. А. Б. Филоновым разрабатывались модели оценки эффективных масс носителей заряда в силицидных структурах. В работах, выполнявшихся совместно с А. Ю. Алексеевым, непосредственно им были рассчитаны фоновые спектры двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов на основе разработанных им методик, тогда как разработка структурной модели исследуемых соединений и расчёт их энергетических зонных спектров выполнялся непосредственно автором. Расчёты зонных спектров силицидных структур, проводившиеся Д. Б. Мигасом и В. О. Богородом, выполнялись в рамках методики, предложенной соискателем. Результаты, принадлежащие другим соавторам, в диссертацию не вошли.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные результаты работы докладывались на следующих международных научных конференциях: «17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds» (Баку, Азербайджан, 26–30 сентября 2010 г.); «Nanomeeting» (Минск, Беларусь, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015 гг.); «27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition» (27th EU PVSEC 2012) (24–28 сентября 2012 г., Франкфурт, Германия); NANOTECH MEET Tunisia 2014 (24–26 апреля 2014 г., Хаммамет, Тунис). Результаты были также представлены в качестве устных докладов на совместном белорусско-французском семинаре БРФФИ – НЦНИ «Frontiers of nanotechnologies and nanomaterials for renewable energy generation, conversion and storage» (Минск, Беларусь, 30 мая 2013 г.); Белорусско-шведском семинаре «Novel materials for energy conversion and storage» (8–9 июня 2016 г., Минск, Беларусь).

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре микро- и наноэлектроники БГУИР (имеется акт внедрения, утверждённый 07.04.2016), а также были использованы при выполнении заданий Государственных программ научных исследований в 2014–2016 гг. «Электроника и фотоника» и «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (имеется акт о практическом использовании результатов, утверждённый 01.09.2017). Имеется письмо от французских коллег из *Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque* и *Institut d'Electronique du Sud* о практическом использовании результатов совместной с А. В. Кривошеевой работы по теме диссертации.

Опубликование результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 38 научных работах, из которых: 27 – статьи в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении учёных степеней и присвоении учёных званий в Республике Беларусь (общим объёмом 14,6 авторского листа), 3 – статьи в других научных изданиях, 8 – статьи в сборниках материалов научных конференций.

По данным SCOPUS (www.scopus.com)¹, на 26 работ, опубликованных в 2001–2017 гг. в реферируемых изданиях, сделано 211 ссылок в работах других авторов, *h*-фактор составляет 8.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений и терминов, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объём диссертационной работы составляет 220 страниц, из которых 91 рисунок на 45 страницах, 20 таблиц на 13 страницах и 1 приложение на 7 страницах. Библиографический список содержит 362 наименования, включая собственные публикации соискателя учёной степени.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Первая глава носит обзорный характер. В ней проанализировано состояние исследований и перспектив применения полупроводниковых соединений и наноразмерных структур на их основе в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике. Оценены потенциальные возможности и показана перспективность соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$, а также отражена недостаточность в изученности их свойств. Отмечена эффективность определения атомарной и электронной структур, оптических и магнитных свойств новых материалов с использованием методов теоретического моделирования. На основе проведённого анализа сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** обоснован выбор и описаны методики теоретического моделирования атомной и электронной структуры, оптических и магнитных свойств объёмных полупроводников и наноразмерных структур на их основе. Дано краткое представление о теории функционала электронной плотности и методах расчётов из первых принципов на его основе, позволяющих получать

¹ По состоянию на 6 сентября 2017 г.

информацию об основном состоянии квантовой системы, исходя из кристаллической структуры и типов атомов без введения каких-либо подгоночных параметров:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \int d^3\vec{r}_3 \cdots \int d^3\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Здесь N – число электронов в системе; Ψ – волновая функция основного состояния; $\rho(\vec{r})$ – электронная плотность, с помощью которой строится формализм теории функционала плотности.

Среди первопринципных методов, основанных на минимизации функционала электронной плотности, наибольшее распространение получили метод псевдопотенциала и метод линейаризованных присоединённых плоских волн, которые реализованы соответственно в программах VASP и WIEN2k, зарекомендовавших себя в качестве надёжных инструментов оптимизации структуры объёмных соединений и наноструктур на их основе, а также расчёта их электронных и оптических свойств.

Приведено описание метода «сверхъядчейки», использующегося для расчёта наноструктур и объёмных легированных полупроводников. Детально описана методика моделирования границ раздела и реконструированных поверхностей полупроводников. Приведена методика расчёта комплексной диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$, необходимой для анализа оптических свойств соединений, позволяющих сделать заключение о применимости материалов в качестве излучающего либо поглощающего свет элемента. Мнимую часть диэлектрической функции при исследовании оптических свойств рассчитывали из собственных значений энергии и оптических матричных элементов электронных переходов:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{n \neq n'} \sum_{n'} \int_{\Omega} \left| P_{nn'}(\vec{k}) \right|^2 \delta(E_n^k - E_{n'}^k - \hbar\omega) \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3},$$

действительную часть определяли из соотношения Крамерса – Кронига:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}.$$

Матричный элемент определяли как

$$P_{nn'}(k) = \langle u_{nk} | \vec{e} \cdot \nabla | u_{n'k} \rangle.$$

Коэффициент поглощения рассчитывали по формуле

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega),$$

где c – скорость света в вакууме; k – показатель поглощения.

В выводах по главе сделано заключение о пригодности, информативности, объективности выбранных методик моделирования структурных, электронных, оптических и магнитных и свойств объёмных полупроводников и наноструктур из полупроводниковых материалов.

В **третьей главе** представлены установленные атомная и электронная структуры, а также оптические и магнитные свойства объёмных соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Mg, Zn, Cd$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = N, P, As$) и их изменение в результате легирования $3d$ -металлами 4-го периода периодической системы элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co) и предложены спинтронные приборы на их основе. Выполнен расчёт спиновой поляризации, позволяющей оценить применимость материалов в устройствах спинтроники. Отмечено хорошее соответствие данных, полученных в рамках используемых расчётных методик, с имеющимися экспериментальными характеристиками.

Увеличение атомного номера элементов в подрешётке C в ряду соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ при неизменных элементах A и B приводит к увеличению значений постоянной решётки a и c примерно на 3–5 %; увеличение атомного номера элементов группы A^{II} также приводит к увеличению значений постоянной решётки, a на 10–12 % и c на 3–5 %, за исключением соединений на основе Zn .

Установлено, что все исследованные соединения $A^{II}B^{IV}C^V_2$ являются полупроводниками с шириной запрещённой зоны в диапазоне от 0,2 до 2,2 эВ, при этом большинство из них имеют прямой переход запрещённой зоны, расположенный в точке Γ . Величины переходов в P -содержащих соединениях больше, чем в As -содержащих; в случае одинаковых элементов $A^{II}(C^V)$ ширина запрещённой зоны в соединениях $A^{II}SiC^V_2$ больше, чем в $A^{II}SnC^V_2$.

Увеличение атомного номера элементов группы B приводит к уменьшению энергии начала роста кривой ϵ_2 для всех изученных соединений со структурой халькопирита. Статическая диэлектрическая функция $\epsilon_1(0)$ остаётся практически одинаковой для обоих направлений поляризации света и имеет у этих материалов один порядок. Установлено, что $MgGeAs_2$, $MgSnP_2$, $MgSnAs_2$, $ZnSiAs_2$, $ZnGeP_2$, $ZnSnP_2$, $CdSiAs_2$ и $CdGeP_2$ имеют достаточно большие значения дипольных матричных элементов первых прямых переходов, которые делают их перспективными для применения в светоизлучающих структурах. Из рассмотренной группы соединений наиболее подходящими для

фотоэлектрических приложений представляются ZnSiAs_2 и ZnSnAs_2 , так как они имеют большие коэффициенты поглощения, оптимальные значения запрещённых зон и постоянную решётки ZnSiAs_2 , согласующуюся с подложкой GaAs.

Результаты расчётов электронных и магнитных свойств тройных соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$ со структурой халькопирита при их легировании $3d$ -элементами (V, Cr, Mn, Fe, и Co) показали, что в конфигурациях $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiAs}_2$ и $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$, где x варьировался от 0,125 до 1, величина магнитного момента атома примеси практически не зависит от концентрации Mn. Добавление марганца приводит к возникновению новых состояний в запрещённой зоне соединений и появлению у них металлических свойств, при этом величина спиновой поляризации возрастает с увеличением концентрации марганца. $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiAs}_2$ и $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ в ферромагнитном (ФМ) состоянии демонстрируют преимущественно металлические свойства, за исключением $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiAs}_2$, который остаётся полупроводником в обоих спиновых каналах при малых x . Mn в позиции атома IV группы приводит к появлению 100%-й спиновой поляризации. Наиболее вероятная позиция встраивания магнитного атома определялась из расчёта разницы энергий формирования дефекта:

$$\Delta E_{\text{ф}}^{\text{II-IV}} = E_{\text{полн}}^{\text{II}} - E_{\text{полн}}^{\text{IV}} - 2\mu^{\text{II}} + 2\mu^{\text{IV}}.$$

Здесь $E_{\text{полн}}^{\text{II}}$ и $E_{\text{полн}}^{\text{IV}}$ – полные энергии сверхъядерки, имеющей примесь в подрешётке атомов II либо IV группы соответственно, μ^{II} и μ^{IV} – химические потенциалы элементов, замещённых примесью.

Легирование соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$ атомами $3d$ -металла изменяет полупроводниковый характер материалов и приводит к появлению магнитного упорядочивания. На магнитные свойства легированных соединений в основном влияет тип и замещаемая позиция примесных атомов. Легирование полупроводника BeGeAs_2 атомами V, Cr, Mn и Fe превращает его в металлическое либо полуметаллическое соединение в случае нахождения хрома в подрешётке элемента A^{II} и марганца в подрешётке элемента B^{IV} и приводит к появлению ферромагнетизма за исключением случая марганца в подрешётке элемента A^{II} и ванадия в подрешётке элемента B^{IV} , когда антиферромагнитное (АФМ) состояние является более предпочтительным (рисунок 1).

Из анализа распределения магнитных моментов в системе установлено, что магнитные моменты локализованы преимущественно на атомах примеси, которые ответственны за основной вклад в полный магнитный момент системы. Различия между магнитными моментами ФМ- и АФМ-конфигураций не являются существенными в случае V, Cr и Mn примесей, однако магнитный момент сильно зависит от замещаемой позиции. Для этих трёх металлов

максимальное значение парциальных магнитных моментов наблюдалось в случае замещения атомов II группы, в то время как для позиции IV группы парциальный магнитный момент был очевидно меньше (таблица 1).

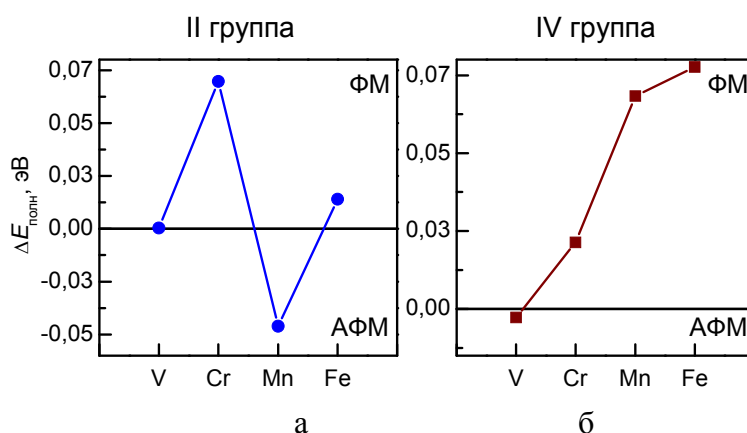


Рисунок 1. – Разность полной энергии $\Delta E_{\text{полн}}$ между ФМ- и АФМ-состояниями в BeGeAs_2 при легировании 3d-металлами: примесь замещает позицию элемента Be (а); примесь замещает позицию элемента Ge (б)

Таблица 1. – Рассчитанные магнитные моменты, спиновая поляризация и стабильное состояние BeGeAs_2 , легированного V, Cr, Mn, и Fe (расстояние между атомами примесей составляет примерно 0,77 нм). м – металл, п/м – полуметалл, п/п – полупроводник

Соединение	Полный магнитный момент, μ_B /атом	Спиновая поляризация	Парциальный магнитный момент на месте атома примеси, μ_B		Тип материала	
			ФМ	АФМ	ФМ	АФМ
$\text{Be}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{GeAs}_2$	2,6	0,75	2,0	$\pm 2,2$	м*	м
$\text{Be}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{GeAs}_2$	4,0	1,00	3,3	$\pm 3,2$	п/м*	м
$\text{Be}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{GeAs}_2$	4,9	–	3,9	$\pm 3,8$	м	п/п*
$\text{Be}_{0,875}\text{Fe}_{0,125}\text{GeAs}_2$	2,0	1,00	1,9	$\pm 2,5$	м*	м
$\text{BeV}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{As}_2$	1,0	0,00	1,2	$\pm 1,2$	п/м	м*
$\text{BeCr}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{As}_2$	1,9	–	2,4	$\pm 2,4$	п/п*	м
$\text{BeMn}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{As}_2$	3,0	1,00	3,2	$\pm 3,1$	п/м*	м
$\text{BeFe}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{As}_2$	3,9	0,9	3,1	$\pm 3,0$	м*	м

*Энергетически выгодное состояние.

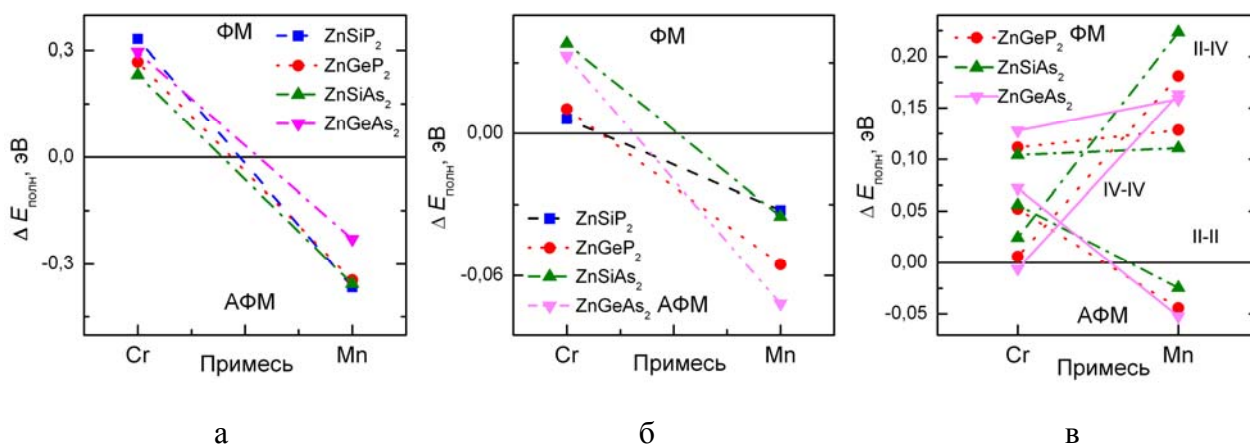
В соединениях с Zn максимальная спиновая поляризация имеет место при легировании хромом (до 90 %), в то время как легирование марганцем даёт малые значения спиновой поляризации (17 %). Рассчитанные магнитные моменты сильно локализованы на примесных позициях и составляют $\sim 4,0 \mu_B$ на атом Cr и $\sim 5,0 \mu_B$ на атом Mn, когда два атома примеси находятся в подрешётке элементов A^{II}, и $\sim 2,0 \mu_B$ на атом Cr и $\sim 3,0 \mu_B$ на атом Mn при нахождении двух

атомов примеси в подрешётке элементов V^{IV} . Небольшое уменьшение величины магнитных моментов на отдельных атомах происходит за счёт гибридизации незанятых слабо экранированных $3d$ -состояний примесных атомов с заполненными p -состояниями соседних ионов. Полные магнитные моменты систем зависят в основном от замещаемой позиции и типа примесных атомов и в меньшей степени от расстояния между ними. Когда атомы Mn находятся в подрешётке элементов A^{II} , конфигурация демонстрирует АФМ-характер для различных $A^{II}B^{IV}C^V_2$ соединений (рисунок 2), в то время как конфигурации с атомами Cr в подрешётке элемента A^{II} имеют ФМ-характер независимо от межатомного расстояния между легирующими примесями. Mn и Cr в позициях $A^{II}-B^{IV}$ и $B^{IV}-B^{IV}$ демонстрируют ФМ-поведение при $x = 0,5; 0,25; 0,125$.

Замещение позиции элементов $A^{II}-A^{II}$ в $A^{II}B^{IV}C^V_2$ халькопиритах двухвалентными ионами Mn^{2+} приводит к электрической нейтральности, в то время как в случае замещения позиций элементов B^{IV} атомы Mn выступают в качестве акцепторов и поставляют дырки $3d$ -уровням Mn, делая ионы Mn частично трехвалентными, что позволяет реализоваться механизму двойного обмена $Mn^{2+}-Mn^{3+}$. После того как ионы элементов B^{IV} замещены ионами Mn^{3+} , ферромагнетизм в системе может быть реализован через двойной обмен с участием d -дырок. Однако ФМ-состояние в данном случае не является энергетически выгодным. В свою очередь, ионы Cr^+ на месте элемента IV группы разрушают нейтральное состояние системы и являются поставщиками свободных дырок, что приводит к ФМ-взаимодействию.

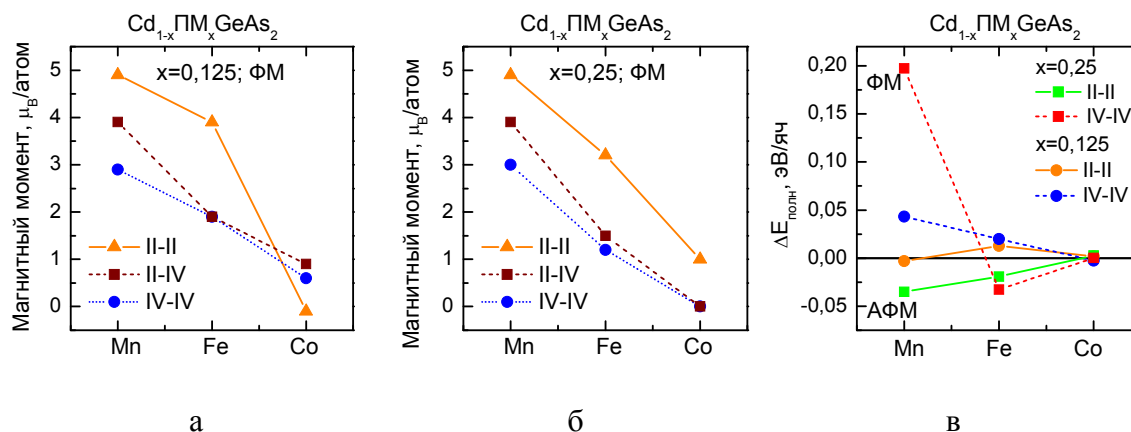
Легируемый $CdGeAs_2$ независимо от концентрации примеси остаётся полупроводником при замещении атомом Mn позиции Cd и становится полуметаллом, когда атом Mn занимает позицию Ge. Соединение с Mn в положении элемента A^{II} стремится к АФМ состоянию и к ФМ состоянию при замещении элемента B^{IV} . Замещение атомами Fe и Co приводит к появлению АФМ-состояния практически во всех случаях с небольшим исключением для Fe в позициях элементов $B^{IV}-B^{IV}$ при малой концентрации (рисунок 3).

Ферромагнетизм, экспериментально наблюдаемый в системах $CdGeAs_2:Mn$, может быть связан с кластеризацией Mn или существованием сложных механизмов взаимодействия вследствие наличия разным образом заряженных ионов и вакансий. Обменные взаимодействия в таких системах преимущественно определяются совместным действием механизма двойного обмена и сверхобменных взаимодействий. Когда атомы элемента A^{II} заменены ионами Mn^{2+} , преобладает сверхобмен и магнитная структура в основном состоянии имеет АФМ-характер; когда атомы элемента B^{IV} замещены ионами Mn^{3+} , ферромагнетизм реализуется через двойной обмен.



Расстояния между атомами примеси составляют 0,35–0,43 нм (а) и 0,65–0,74 нм (б) соответственно

Рисунок 2. – Рассчитанная разность полной энергии между ФМ- и АФМ-состояниями; примесь находится в подрешётке элементов $A^{II}-A^{II}$, $x = 0,5$ (а), $x = 0,25$ (б) и примесь находится в подрешётке элементов $A^{II}-A^{II}$, $A^{II}-B^{IV}$ и $B^{IV}-B^{IV}$, $x = 0,25$ (в)



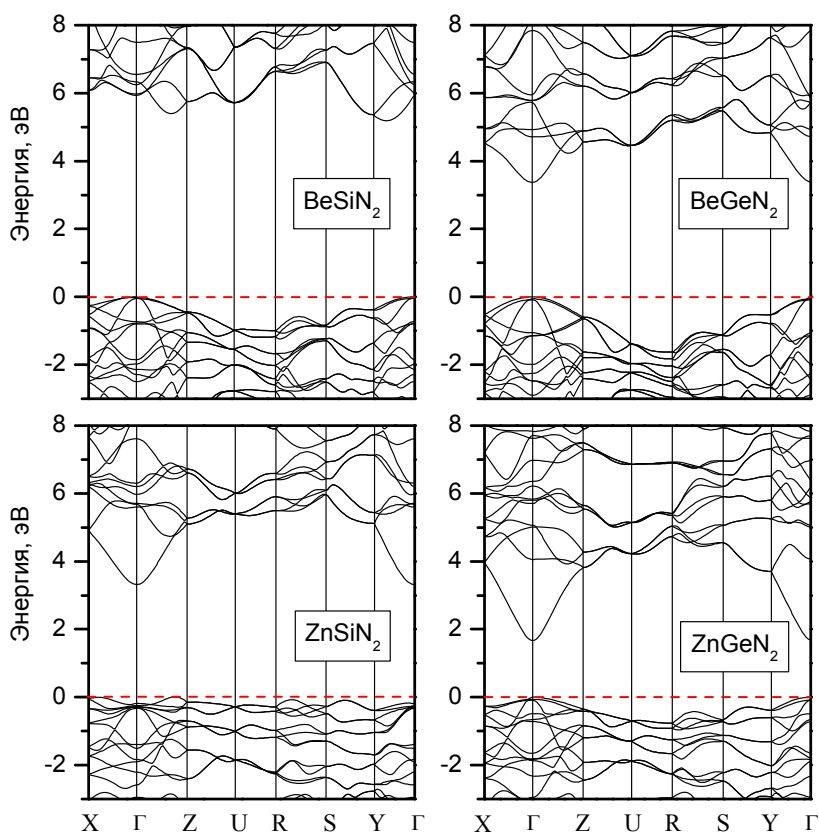
ПМ = Mn, Fe, Co; примесь находится в подрешётке элементов $A^{II}-A^{II}$ и $B^{IV}-B^{IV}$

Рисунок 3. – Магнитные моменты $CdGeAs_2$, легированного атомами ПМ, $x = 0,125$ (а), $0,25$ (б) (ФМ-состояние) и разность полной энергии $\Delta E_{полн}$ между ФМ и АФМ состояниями в легированном $CdGeAs_2$ для $x = 0,125$ и $0,25$ (в)

Материалы, легированные атомами Mn в позициях $A^{II}-A^{II}$, стабильны в АФМ-фазе, в то время как легированные Cr материалы стабильны в ФМ-фазе. Замещение позиций $A^{II}-B^{IV}$ и $B^{IV}-B^{IV}$ приводит преимущественным образом к возникновению ФМ-фазы для различных концентраций, однако эти позиции являются энергетически менее выгодными по сравнению с позициями $A^{II}-A^{II}$, когда только примесь атомов Cr приводит к стабильному ФМ-состоянию. Ферромагнетизм в исследованных легированных соединениях может быть

вызван дырками, сгенерированными атомами Cr в подрешётке A^{II} и B^{IV} или атомами Mn в подрешётке B^{IV}.

Рассмотрены особенности электронной энергетической зонной структуры и диэлектрической функции нитридных соединений A^{II}B^{IV}N₂ (A = Be, Zn; B = Ge) с орторомбической кристаллической решёткой. Электронные зонные структуры тройных нитридных соединений в простой орторомбической зоне Бриллюэна, показанные на рисунке 4, подтверждают, что исследуемые соединения являются полупроводниками. BeGeN₂ и ZnGeN₂ представляют собой прямозонные полупроводники с одним хорошо выраженным максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости, расположенными в точке Г. Энергетические переходы, рассчитанные в рамках обобщённого градиентного приближения (ОГП), составляют 3,37 и 1,67 эВ для BeGeN₂ и ZnGeN₂ соответственно и обусловлены *s*-состояниями атомов Be, Ge, N и *p*-состояниями атомов N в случае BeGeN₂, и *s*-состояниями атомов Zn, Ge, N с примесью *d*-состояний Zn и *p*-состояний N в случае ZnGeN₂.



Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Рисунок 4. – Зонные структуры соединений A^{II}B^{IV}N₂ вдоль основных направлений высокой симметрии орторомбической зоны Бриллюэна, рассчитанные методом присоединённых плоских волн в рамках ОГП

Непрямой переход в запрещённой зоне полупроводникового BeSiN_2 характеризуется почти такой же топологией валентных зон вблизи уровня Ферми, как и в случае BeGeN_2 и ZnGeN_2 , с минимумом зоны проводимости, расположенным в точке Γ , в то время как максимум валентной зоны сдвигается из точки Γ в направлении $\Gamma-Z$ ($0,7 \times \Gamma Z$). Таким образом, самым малым значением ширины запрещённой зоны является 5,19 эВ, в то время как прямой переход в точке Γ составляет 5,93 эВ для расчётов в рамках ОГП.

Из анализа действительных и мнимых частей диэлектрической функции, рассчитанных в рамках ОГП в области энергий 0–20 эВ вдоль трёх основных кристаллографических направлений, очевидно, что для BeSiN_2 явно прослеживаются некоторые эффекты анизотропии оптических свойств. Соединение характеризуется почти аналогичной формой кривых ϵ_2 для $E||a$ и $E||b$, тогда как в случае $E||c$ можно наблюдать некоторые отличия. Область роста ϵ_2 можно проследить от 5,7 эВ. ZnSiN_2 имеет сходное поведение диэлектрической функции, но более выраженную анизотропию вдоль всех трёх направлений поляризации света. Тем не менее можно наблюдать быстрый рост ϵ_2 при 3,5 эВ, который объясняется большим значением квадрата дипольного матричного элемента первого прямого перехода в точке Γ .

Оба Ge-содержащих материала являются прямозонными полупроводниками со схожей формой оптических спектров. Наблюдается анизотропия кривых ϵ_2 для $E||a$ и $E||b$ по сравнению с $E||c$, свидетельствующая о различном расположении основных пиков. Спектры ϵ_2 BeGeN_2 и ZnGeN_2 характеризуются резким стартом и сильным ростом кривых ϵ_2 для всех направлений поляризации света на 3,45 и 1,74 эВ соответственно. Это происходит из-за больших (сравнимых со значением GaN) значений квадратов дипольных матричных элементов межзонных прямых переходов между тремя верхними валентными зонами в нижнюю зону проводимости в точке Γ . Это объясняет практически равные значения начала роста кривых ϵ_2 для различных направлений поляризации света. Значения квадрата дипольного матричного элемента 0,164 (BeGeN_2) и 0,155 (ZnGeN_2), сопоставимые с максимальным значением 0,178 для GaN, свидетельствуют о возможности применения полупроводников $A^{\text{II}}\text{GeN}_2$ в оптоэлектронике как самостоятельно, так и в гетероструктурах с другими нитридными полупроводниками.

В выводах по главе обобщены сведения по установленным электронным и оптическим свойствам и даны рекомендации по использованию полупроводников $A^{\text{II}}\text{GeN}_2$ для создания МОП-транзисторов и светодиодов, излучающих свет в синей и ультрафиолетовой области спектра, а также других соединений $A^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$ в спинтронике.

Отмечено, что наиболее перспективными для практического использования являются полупроводниковые соединения BeSiAs_2 и BeGeAs_2 ,

когда атомы II группы замещены атомами Cr, поскольку материалы в таком случае становятся полуметаллами преимущественно в ФМ-состоянии с достаточно большими значениями магнитных моментов. Кроме того, параметр решётки a соединения BeGeAs_2 хорошо согласуется с параметром решётки кремния. Большое значение спиновой поляризации (до 90 %) также имеют соединения ZnGeP_2 (хорошее согласование с кремниевой подложкой) и ZnGeAs_2 (лучше всего подходит для германиевой подложки) при замещении цинка атомами хрома. Использование таких материалов возможно в различных приборах, таких как биполярные транзисторы на гетеропереходах, инжекторы спин-поляризованных электронов, интегральные элементы магнитной памяти. Существует также возможность использования устойчивых в антиферромагнитном состоянии материалов в новом поколении устройств хранения информации, функционирующих за счёт перехода ферромагнетик – антиферромагнетик.

В четвертой главе представлены структурные, электронные и оптические свойства соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ ($A = \text{Sn}, B = \text{S}$) и $A^{\text{I}}_2B^{\text{IV}}C^{\text{VI}}_3$ ($A = \text{Cu}; B = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; C = \text{S}$). Рассмотрение этих материалов в одной главе продиктовано близостью их фотоэлектрических свойств и необходимостью их сопоставления.

Все фазы сульфида олова (SnS_x) являются непрямозонными полупроводниками. Отличительной особенностью электронной структуры является то, что максимум валентной зоны расположен не в точке Γ , как это обычно бывает у полупроводников.

Мнимые части (ϵ_2) комплексной диэлектрической функции для низко- и высокотемпературных фаз SnS свидетельствуют о том, что непрямозонный полупроводниковый сульфид олова SnS характеризуется сильной анизотропией диэлектрической функции для поляризации света вдоль осей кристаллической решётки a (c) и b . Для α - SnS фазы кривая ϵ_2 ($E||c$) начинает расти с 1,4 эВ, тогда как ширина запрещённой зоны, по оценкам, составляет 1,2–1,6 эВ. Для β - SnS фазы рост кривой ϵ_2 ($E||c$) начинается с 1,15 эВ, а ширина запрещённой зоны для этой фазы составляет только 0,57 эВ.

Рассчитанные коэффициенты поглощения в сравнении со значением для GaAs приведены на рисунке 5. Ширина запрещённой зоны 1,58 эВ в орторомбической α -фазе и усреднённый коэффициент поглощения более 10^5 см^{-1} в видимой области спектра, сопоставимый со значением для GaAs , свидетельствуют о возможности использования SnS в фотоэлектрических устройствах.

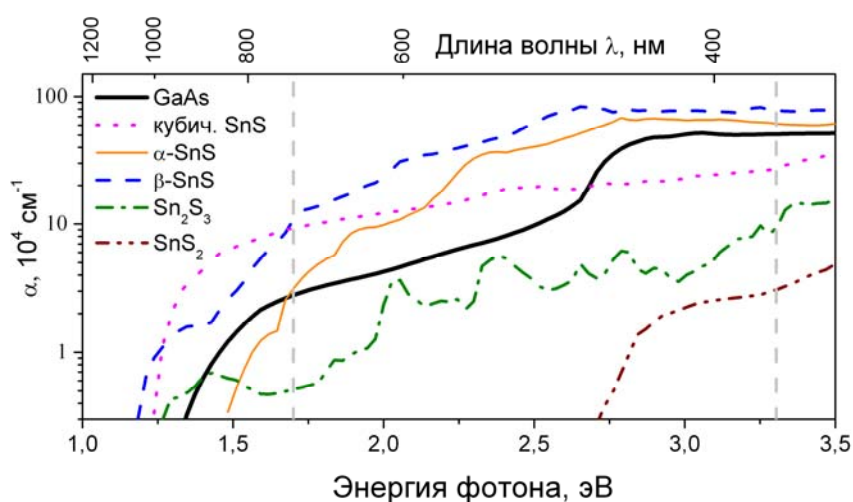
Установлено, что соединения Cu_2XS_3 являются полупроводниками как в моноклинной, так и в орторомбических фазах, а Cu_2SnS_3 является практически бесщелевым. Гексагональная и тригональная фазы имеют металлический характер, за исключением тригональной фазы для Cu_2SiS_3 .

Все соединения Cu_2XS_3 в моноклинной фазе характеризуются прямым переходом в точке Г. Cu_2GeS_3 и Cu_2SnS_3 в фазе $\text{Cmc}2_1$ сохраняют прямой переход, тогда как Cu_2SiS_3 имеет непрямой переход. В фазе $\text{Imm}2$ верхняя валентная зона становится практически плоской в направлении Г–Z.

Полупроводниковые соединения Cu_2SiS_3 , Cu_2GeS_3 и Cu_2SnS_3 с моноклинной кристаллической решёткой имеют первый прямой переход в Г-точке, сужающийся в последовательности 1,73, 0,47, 0,09 эВ по мере увеличения атомного радиуса элементов IV группы (Si, Ge, Sn) и характеризуемый силой осцилляторов, достигающей 30–50 % от силы осцилляторов в GaAs.

Мнимые и действительные части диэлектрической функции демонстрируют сильную анизотропию для различных направлений поляризации света. Соединения Cu_2XS_3 имеют коэффициенты поглощения более 10^5 см^{-1} , которые сопоставимы со значениями коэффициентов поглощения света в GaAs и Si, широко использующихся в солнечных элементах. Таким образом, твёрдые растворы Cu_2SiS_3 и $\text{Cu}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ являются многообещающими для фотовольтаических применений.

В пятой главе представлены результаты расчётов электронных состояний и оптических свойств двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}^{\text{VI}}_2$ ($\text{A} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{B} = \text{S}, \text{Se}$), являющихся прямозонными полупроводниками при мономолекулярной толщине и непрямозонными полупроводниками при больших толщинах. Показано влияние вакансионных дефектов и атомов кислорода на электронные и оптические свойства таких кристаллов и выявлены основные отличия в их свойствах по сравнению с идеальной структурой.



Вертикальные штриховые линии отмечают границы видимого спектра

Рисунок 5. – Усреднённые коэффициенты поглощения сульфидов олова и арсенида галлия

Монослойный MoS_2 имеет прямой энергетический переход в точке Γ величиной 1,84 эВ, MoSe_2 – непрямым переходом величиной 1,60 эВ между точкой Γ и точкой, лежащей в направлении $M-K$, WS_2 – прямой переходом величиной 1,97 эВ, и WSe_2 – непрямым переходом величиной 1,66 эВ между точкой Γ и точкой в направлении $\Gamma-M$.

Из анализа парциальных плотностей электронных состояний для каждого соединения можно заключить, что основной вклад в формирование энергетического зазора дают d -состояния атомов Mo (W), гибридные с p -состояниями S (Se) атомов.

Наличие вакансии по атому халькогена приводит к появлению новых дефектных уровней в запрещённой зоне соединений, в то время как остальная часть зон сохраняет практически ту же дисперсию за исключением верхней валентной зоны. Такие уровни в основном сформированы $4d$ -состояниями атомов молибдена (вольфрама) вместе с $3p$ -состояниями атомов S (Se).

Зонные структуры материалов, в которых атом кислорода замещает атом серы, свидетельствуют о незначительном увеличении зазора по сравнению с нелегированным материалом. Также наблюдается превращение непрямозонного MoSe_2 в прямозонный полупроводник. Значения ширины запрещённой зоны соединений, легированных кислородом, выглядят следующим образом: MoS_2 – 1,85 эВ (прямой переход), MoSe_2 – 1,65 эВ (прямой переход), WS_2 – 2,03 эВ (прямой переход) и WSe_2 – 1,75 эВ (непрямой переход, расположен между точками Γ и M).

В отличие от случая легирования дихалькогенидов тугоплавких металлов кислородом значения ширины запрещённой зоны при его адсорбции уменьшаются и имеют следующие значения: MoS_2 – 1,78 эВ (прямой переход), MoSe_2 – 1,55 эВ (непрямой переход, расположен между точкой Γ и точкой в направлении $M-K$), WS_2 – 1,90 эВ (прямой переход), WSe_2 – 1,63 эВ (непрямой переход, расположен между точкой Γ и точкой в направлении $M-K$). Изменения в зонных структурах в случае расположения атомов кислорода над атомами S или Se незначительны и обусловлены влиянием $2p$ -состояний кислорода, появляющихся преимущественно в валентной зоне.

Обобщённые закономерности изменения ширины запрещённой зоны в двумерных дихалькогенидах в зависимости от наличия вакансий и атомов кислорода в материале представлены на рисунке 6.

Свойства двумерных дихалькогенидов могут быть изменены за счёт введения вакансий на месте атомов халькогена, а также замещения атомов халькогена меньшими по размеру атомами кислорода и адсорбции атомов кислорода на поверхностных атомах халькогена. Вакансии на месте атома халькогена приводят к появлению дополнительных энергетических уровней,

определяемых *d*-состояниями соседних к вакансиям атомов металла и *p*-состояниями атомов халькогена.

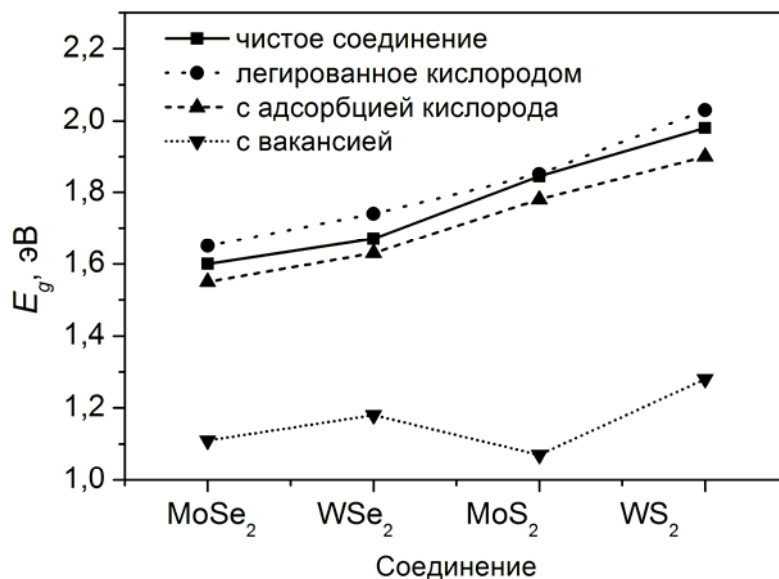


Рисунок 6. – Ширина запрещённой зоны в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов в зависимости от наличия в материале вакансий и атомов кислорода

Замещение атомов серы и селена атомами кислорода приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, тогда как адсорбция атомов кислорода на поверхностных атомах халькогена приводит к незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны, что может быть использовано для прецизионного управления электронными и оптическими свойствами таких двумерных кристаллов.

Результаты расчётов и анализ полученных характеристик полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{VI}B^{VI}_2$ обобщены в таблице 2, где выбраны материалы, подходящие для использования в оптоэлектронике; в таблице 3 представлены соединения, подходящие для фотовольтаических приложений и проектирования солнечных элементов; в таблице 4 указаны материалы, представляющие наибольший интерес для применения в спинтронике.

В выводах по главе обобщены сведения о рассчитанных электронных свойствах двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов $A^{VI}B^{VI}_2$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$; $B = \text{S}, \text{Se}$) и даны рекомендации по созданию гомо- и гетероструктур для оптоэлектроники на их основе за счёт комбинирования слоёв с различной шириной запрещенной зоны, а также рекомендации по практическому применению исследованных в диссертационной работе материалов и структур в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике.

Таблица 2. – Характеристики и предполагаемые 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 запрещённой зоны

Материал	Свойства	Применение
$A^{II}B^{IV}C^V_2$		
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 тяжёлых металлов. Могут использоваться в качестве замены Pb(Se,Te) и Hg(Zn)CdTe, а также в композиционных сверхрешётках	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
$A^{VI}B^{VI}_2$		
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 Возможность создания гомо- и гетероструктур из полупроводниковых прямозонных монослоёв. Возможность управления шириной запрещённой зоны посредством приложения внешнего магнитного поля, легирования примесями и комбинации монослоёв	Оптоэлектронные устройства, фотоэлектрохимические ячейки, светоизлучающие диоды
*Значения даны для простой орторомбической решетки		

Таблица 3. – Характеристики и предполагаемые области использования исследованных полупроводниковых материалов и структур в фотовольтаике

Материал	Свойства	Применение
$A^{II}B^{IV}C^V_2$		
MgSiP ₂ ZnSiP ₂ ZnSiAs ₂ CdSiP ₂ CdSiAs ₂ CdGeP ₂	$E_g = 1,83$ эВ $E_g = 1,92$ эВ $E_g = 1,94$ эВ $E_g = 1,91$ эВ $E_g = 1,29$ эВ $E_g = 1,61$ эВ Хорошее согласование постоянных решёток с решётками Si, Ge и GaAs. Прямозонные полупроводники с шириной запрещённой зоны, подходящей 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 $\alpha > 10^5$ см ⁻¹ и сопоставим со значениями для GaAs или Si Состоит из недорогих, нетоксичных и распространённых химических элементов по сравнению с используемыми для производства солнечных батарей на основе тонких плёнок CuInGaSe ₂ или CdTe	Фотовольтаические устройства, солнечные элементы
$A^{IV}B^{VI}$		
SnS _x	$E_g = 1,2-1,6$ эВ Усреднённый коэффициент поглощения $\alpha > 10^5$ см ⁻¹ Получают из дешёвых 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

Таблица 4. – Характеристики и предполагаемые области использования исследованных полупроводниковых материалов и структур в спинтронике

Материал	Свойства	Применение
$A^{II}B^{IV}C^V_2$		
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, датчики магнитного поля, инжекторы спин-поляризованных электронов, интегральные элементы магнитной памяти
BeGeA ₂ :Cr	P = 100 %; M _{Si} = 0,45 %, $E_g = 1,07$ эВ (непрямозонный)	
ZnGeAs ₂ :Cr	P = 90 %; M _{Ge} = 0,17 %, M _{GaAs} = 0,12 %, $E_g = 0,8$ эВ (прямозонный)	
ZnGeP ₂ :Cr	P = 90 %; M _{Si} = 0,69 %, $E_g = 2,25$ эВ (прямозонный)	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Предложена и апробирована на объемных материалах и низкоразмерных структурах методика моделирования деформации кристаллической решётки, заключающаяся в изменении с постоянным шагом параметров решётки относительно их равновесного значения с сохранением (анизотропная деформация) либо без сохранения (изотропная деформация) объёма решётки, а также методика моделирования границ раздела реконструированных полупроводниковых поверхностей в виде конечных пластин, разделённых слоем вакуума, с применением пассивации водородом одной из поверхностей в случае присутствия на поверхности оборванных связей. Преимуществом методики является возможность применения стандартных методов расчёта зонной структуры в рамках приближения электронной плотности, а также устранение проблемы отсутствия периодичности при рассмотрении поверхностей [1, 2, 3, 5, 8, 9, 16, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 31].

2. В ряду полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ с кристаллической решёткой халькопирита ($A = Be, Mg, Zn, Cd$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = P, As$), являющихся прямозонными полупроводниками, величина первого прямого перехода уменьшается с 2,25 до 1,07 эВ по мере увеличения атомного номера элемента в каждой группе. Значения квадрата дипольного матричного элемента в диапазоне 0,106–0,277 для данного ряда соединений, сравнимые по величине с квадратом дипольного матричного элемента GaAs (0,104), указывают на перспективы их использования в светоизлучающих структурах [10, 11, 21, 34].

3. В полупроводниковых соединениях $ZnSiAs_2$, $ZnSnAs_2$ и их промежуточных твёрдых растворах ширина запрещённой зоны варьируется в диапазоне 0,6–1,8 эВ, а величина коэффициента поглощения света достигает $5,5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о пригодности этих материалов для создания на их основе эффективных фотодатчиков и солнечных элементов [10, 11].

4. Рассчитанные магнитные свойства соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ со структурой халькопирита, легированных $3d$ -металлами, свидетельствуют о том, что материалы, в которых атомы Mn замещают атомы в позициях элементов A^{II} - A^{II} , стабильны в антиферромагнитной фазе вследствие сохранения локальной электронной нейтральности такой атомарной конфигурации при локализации ионов Mn^{2+} только в подрешётке атомов A, в то время как материалы, легированные Cr, стабильны в ферромагнитном состоянии. Замещение атомов в позициях A^{II} - B^{IV} и B^{IV} - B^{IV} приводит преимущественным образом к возникновению ферромагнитной фазы при различных концентрациях магнитной примеси, что обусловлено косвенным обменным взаимодействием между ионами Mn^{2+} в

подрешётке атомов А и Mn^{3+} в подрешётке атомов В, однако эти позиции являются менее энергетически выгодными по сравнению с $A^{II}-A^{II}$ позициями, когда только примесь атомов Cr приводит к стабильному ферромагнитному состоянию вследствие взаимодействия между ионами Cr^{+} , нарушающими локальную электронейтральность атомарной системы. Замещение необходимых позиций может быть достигнуто за счёт изменения соответствующих условий роста [4, 7, 12, 21, 32, 33].

5. Легирование полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ атомами 3d-металлов приводит к возникновению в них магнитного упорядочения и появлению металлических и полуметаллических свойств. На магнитные свойства легированных соединений в основном влияет тип и замещаемая позиция примесных атомов. Легирование полупроводника $BeGeAs_2$ атомами V, Cr, Mn и Fe превращает его в металлическое (V, Fe) или полуметаллическое (Cr, Mn) соединение и приводит к появлению ферромагнетизма за исключением случая нахождения марганца в подрешётке элемента A^{II} и ванадия в подрешётке элемента B^{IV} , когда антиферромагнитное состояние является более предпочтительным. Легирование соединений на основе Zn атомами Cr приводит к появлению стабильного ферромагнитного состояния [4, 7, 12, 21, 32, 33].

6. Анализ энтальпии образования соединений $BeB^{IV}C^V_2$ свидетельствует о термодинамической стабильности и, следовательно, возможности экспериментального получения таких систем. Из класса соединений $BeB^{IV}C^V_2$ наиболее привлекательными материалами с точки зрения использования в спинтронике представляются полупроводники $BeSiAs_2$ и $BeGeAs_2$ в случае замещения атомами Cr атомов A^{II} . Системы $BeSiAs_2:Cr$ и $BeGeAs_2:Cr$ являются полуметаллами с величиной магнитного момента 3,4 и 3,3 μ_B соответственно [7, 12, 21, 33].

7. Значение спиновой поляризации в системах $ZnGeP_2:Cr$ и $ZnGeAs_2:Cr$ при замещении 50 % атомов Zn достигает 90 %, что позволяет рекомендовать эти материалы для использования в качестве инжекторов спин-поляризованных электронов, в интегральных элементах магнитной памяти и других устройствах спинтроники, работающих при комнатной температуре [4, 12, 21, 32].

8. В тройных соединениях $A^{II}B^{IV}N_2$ ($II = Be, Zn$; $IV = Si, Ge$) энергетически выгодной является орторомбическая структура, при которой $BeGeN_2$ и $ZnGeN_2$ являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны 3,37 и 1,67 эВ соответственно и с большими значениями квадрата дипольного матричного элемента (0,206 для $BeGeN_2$ и 0,181 для $ZnGeN_2$) первого прямого перехода в точке Г, сопоставимыми со значением 0,206 для GaN. Этот переход обусловлен s-состояниями атомов Be, Ge, N и p-состояниями атомов N в случае $BeGeN_2$, и s-состояниями атомов Zn, Ge, N с примесью d-состояний Zn и p-состояний атомов N в случае $ZnGeN_2$. Соединения $BeSiN_2$ и $ZnSiN_2$ являются

непрямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны 5,19 и 3,32 эВ соответственно. Анизотропия оптических функций для различных направлений поляризации света вместе с большой силой осцилляторов, сопоставимой с GaN, открывает возможности для применения $A^{II}GeN_2$ материалов в оптоэлектронике [6, 21].

9. Показано, что SnS_x во всех рассмотренных фазах проявляет полупроводниковые свойства. Сульфид олова SnS является непрямозонным полупроводником с сильной анизотропией диэлектрической функции для обеих α - и β -фаз при поляризации света вдоль осей кристаллической решётки a (c) и b , шириной запрещённой зоны порядка 1,6 эВ в орторомбической α -фазе и усреднённым коэффициентом поглощения более 10^5 см^{-1} в видимой области спектра, сопоставимым со значением для GaAs, что свидетельствует о возможности использования α -фазы SnS в фотоэлектрических устройствах [15, 17, 19, 21, 28, 35, 37].

10. Показано, что тройные соединения Cu_2XS_3 ($X = Si, Ge, Sn$) являются полупроводниками как в моноклинной, так и в орторомбической кристаллической решётке, тогда как гексагональная и тригональная фазы имеют металлический характер электронных энергетических зон, за исключением тригональной фазы для Cu_2SiS_3 . Наиболее стабильной является моноклинная фаза с первым прямым переходом в точке Γ , сужающимся в последовательности 1,73, 0,47, 0,09 эВ по мере увеличения атомного радиуса X элементов IV группы (Si, Ge, Sn). Первый прямой переход характеризуется силой осцилляторов, достигающей 30–50 % от силы осцилляторов в GaAs, и коэффициентами поглощения света больше 10^5 см^{-1} , что позволяет рекомендовать эти материалы и твёрдые растворы $Cu_2Si_{1-x}Ge_xS_3$ для фотовольтаических применений [21, 23, 29, 35].

11. Полупроводниковый дихалькогенид молибдена MoS_2 , являющийся непрямозонным полупроводником с энергетическим зазором 0,9 эВ в объёмном состоянии, в структуре двумерного кристалла становится квазипрямозонным полупроводником с величиной энергетического перехода 1,84 эВ и максимумом валентной зоны в точках Γ и K [13, 14, 18, 21, 22, 27, 30, 36, 38].

12. Замещение атомов серы атомами кислорода в мономолекулярном слое MoS_2 не нарушает стабильность кристаллической структуры и приводит к возможности формирования соединения $MoS_{2-x}O_x$, ширина запрещённой зоны при этом увеличивается незначительно относительно нелегированного материала [13, 14, 21, 38].

13. Адсорбция атомов кислорода на поверхности MoS_2 уменьшает ширину запрещённой зоны материала примерно на 4 %, в то время как расположение атомов кислорода в междоузлиях кристаллической решётки ведёт к более выраженному сужению ширины запрещённой зоны, приводя к перекрытию зон

и превращению материала в вырожденный полупроводник при высоких концентрациях. В качестве способа модификации запрещённой зоны MoS_2 эффективным инструментом может служить его обработка в кислородной плазме [14, 21, 38].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Анализ полученных данных показывает, что наиболее интересными материалами с точки зрения применения в спинтронике являются тройные соединения BeSiAs_2 , BeGeA_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, 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 основе последних за счёт комбинирования слоёв с различной шириной запрещённой зоны возможно создание гомо- и гетероструктур для оптоэлектроники, таких как светоизлучающие диоды. Аналогичным образом в оптоэлектронике могут найти применение материалы $A^{II}B^{IV}C^V_2$.

Результаты проведённого исследования представленных классов материалов целесообразно использовать для разработки новых оптоэлектронных, фотовольтаических и спинтронных структур с целью развития современной микро-, нано- и оптоэлектроники [21].

1. Предложенная в работе методика моделирования точечных дефектов на поверхности и в объёме низкоразмерных полупроводников может быть использована для моделирования влияния вакансий и примесей замещения на электронные, оптические и магнитные свойства двумерных структур при проектировании полупроводниковых приборов.

2. Проведённые расчёты тройных соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ показали, что наибольшей спиновой поляризацией обладают соединения BeSiAs_2 , BeGeA_2 , ZnGeAs_2 и ZnGeP_2 , легированные атомами хрома, что позволяет рекомендовать их к использованию в таких приборах, как биполярные транзисторы на гетеропереходах, датчики магнитного поля, инжекторы спин-поляризованных электронов, интегральные элементы магнитной памяти.

3. Большая ширина запрещённой зоны (3,37 и 1,67 эВ), анизотропия оптических функций для различных направлений поляризации света, сила осцилляторов, сопоставимая с характеристиками GaN, и спектры поглощения,

лежащие в УФ-области, тройных соединений в ПО фазе BeGeN_2 и ZnGeN_2 соответственно свидетельствует о возможности их применения в высокочастотных мощных МОП-транзисторах, а также светоизлучающих диодах синего и УФ-диапазона.

4. Прямозонный характер соединений MgSiP_2 , ZnSiP_2 , ZnSiAs_2 , CdSiP_2 , CdSiAs_2 и CdGeP_2 , хорошее согласование постоянных решёток с решётками Si, Ge и GaAs и ширина запрещённой зоны более 1 эВ позволяют рекомендовать их для создания солнечных элементов на гетероструктурах.

5. Большое значение квадрата дипольного матричного элемента первого прямого перехода у соединений ZnSiAs_2 , CdSiAs_2 , CdGeP_2 , ZnGeP_2 , ZnSnP_2 , MgGeAs_2 , MgSnP_2 , MgSnAs_2 свидетельствует о возможности их использования в светоизлучающих диодах видимого диапазона.

6. Результаты, полученные для соединения Cu_2SiS_3 в моноклинной фазе, свидетельствующие о том, что данный материал является прямозонным, формируется из недорогих, нетоксичных и распространённых химических элементов, имеет ширину запрещённой зоны 1,73 эВ и коэффициент поглощения света более 10^5 см^{-1} , сопоставимый со значениями для GaAs или Si, могут быть использованы при расчётах параметров и конструировании фотовольтаических устройств и солнечных элементов на основе данного соединения, представляющих альтернативу используемым для производства солнечных батарей CuInGaSe_2 или CdTe.

7. Ширина запрещённой зоны в диапазоне 1,2–1,6 эВ и усреднённый коэффициент поглощения света более 10^5 см^{-1} у сульфидов олова ряда SnS_x , получаемых из дешёвых нетоксичных материалов, позволяют рекомендовать такие соединения для конструирования фотовольтаических устройств и солнечных элементов на их основе.

8. Результаты моделирования свойств двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , имеющих ширину запрещённой зоны более 1 эВ, свидетельствуют о возможности управления шириной запрещённой зоны посредством легирования примесями и комбинирования слоёв с различной шириной запрещённой зоны и могут быть использованы для проектирования гомо- и гетероструктур для оптоэлектроники, таких как светоизлучающие диоды, оптоэлектронные пары и фотоэлектрохимические ячейки на основе этих соединений.

9. Результаты моделирования структурных, электронных, оптических и магнитных свойств полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}^{\text{VI}}_2$ целесообразно использовать при разработке новых интегрированных с кремнием оптоэлектронных и спинтронных структур, а также в ходе подготовки специалистов с высшим образованием в области современной микро-, нано- и оптоэлектроники.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Structural, electronic and optical properties of semiconducting rhenium silicide / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, L. I. Ivanenko, A. B. Filonov, V. E. Borisenko, M. Rebien, W. Henrion, D. B. Migas, L. Miglio, G. Behr, J. Schumann // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2004. – Vol. 16. – P. 303–312.
2. Structural, electronic and optical properties of a new binary phase - ruthenium disilicide / V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, A. V. Krivosheeva, L. I. Ivanenko, V. E. Borisenko // *Physica Status Solidi. B.* – 2005. – Vol. 242, № 14. – P. 2864–2871.
3. Reconstruction of quasi-one-dimensional In/Si(111) systems: Charge- and spin-density waves versus bonding / X. López-Lozano, A. Krivosheeva, A. A. Stekolnikov, L. Meza-Montes, C. Noguez, J. Furthmüller, F. Bechstedt // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 035430 (1-12).
4. Prospects on Mn-doped ZnGeP₂ for spintronics / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. V. Lyskouski, V. E. Borisenko, F. A. d'Avitaya, J.-L. Lazzari // *Microelectronics and Reliability.* – 2006. – Vol. 46, № 9–11. – P. 1747–1749.
5. Многокристальный квантовый вычислительный модуль / А. В. Королёв, А. В. Андреев, А. В. Кривошеева, А. Л. Данилюк, В. Е. Борисенко // *Доклады БГУИР.* – 2007. – № 3 (19). – С. 88–93.
6. Structural, electronic and optical properties of II–IV–N₂ compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge) / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, F. A. d'Avitaya, J.-L. Lazzari, V. E. Borisenko // *Physica Status Solidi. B.* – 2008. – Vol. 245, № 1. – P. 142–148.
7. Electronic and magnetic properties of Mn-doped BeSiAs₂ and BeGeAs₂ compounds / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, F. A. d'Avitaya, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2009. – Vol. 21. – P. 045507 (1-6).
8. Krivosheeva, A. V. *Ab initio* investigation of CO adsorption on self-assembled Pt nanowires on Ge(001) / A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko // *Доклады БГУИР.* – 2009. – № 1 (39). – С. 42–44.
9. Krivosheeva, A. V. First-principles investigation of CO adsorption on Pt/Ge(001)-(4×2) / A. V. Krivosheeva, S. Sanna, W. G. Schmidt // *Computational Materials Science.* – 2010. – Vol. 49, № 4. – P. 895–898.
10. Alternative II-IV-V₂ and Zn-III-IV-As₃ compounds for photovoltaic applications / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // *AJP Fizika.* – 2010. – Vol. XVI. – P. 33–36.

11. *Ab initio* modeling of the structural, electronic and optical properties of $A^{II}B^{IV}C^V_2$ semiconductors / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari, F. A. d'Avitaya // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 205201 (1–9).

12. Magnetic properties of $A^{II}-B^{IV}-C^V_2$ chalcopyrite semiconductors doped with 3d-elements / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // *Physica Status Solidi. B.* – 2014. – Vol. 251, № 5. – P. 1007–1019.

13. Band gap modifications of two-dimensional defected MoS_2 / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari, N. V. Skorodumova, B. K. Tay // *Int. J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 12, № 8-9. – P. 654–662.

14. Theoretical study of defect impact on two-dimensional MoS_2 / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari, C. Waileong, J. Gusakova, B. K. Tay // *J. Semicond.* – 2015. – Vol. 36, № 12. – P. 122002 (1–6).

15. Шапошников, В. Л. Расчет электронных энергетических зон и оптических параметров сульфидов олова / В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко // *Вестці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук.* – 2016. – № 3. – С. 89–95.

16. Расчет фоновых спектров двумерных кристаллов дисульфида и дителлурида молибдена / А. Ю. Алексеев, А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2016. – Т. 83, № 6. – С. 989–992.

17. Шапошников, В. Л. Электронная структура и оптические свойства двумерных кристаллов SnS / В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко // *Доклады НАНБ.* – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 50–55.

18. Кривошеева, А. В. Зонная структура и оптические свойства дихалькогенидов молибдена и вольфрама / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // *Вестник фонда фундаментальных исследований.* – 2016. – Т. 77, № 3 (16). – С. 41–48.

19. Шапошников, В. Л. Компьютерное моделирование энергетических зон и оптических параметров дихалькогенидов олова / В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко // *Вестці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук.* – 2016. – № 4. – С. 90–97.

20. Кривошеева, А. В. Влияние вакансионных дефектов и примесей на электронную структуру двумерных кристаллов MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 и WSe_2 / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // *Доклады НАНБ.* – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 48–53.

21. Кривошеева, А. В. Перспективные полупроводниковые соединения и наноструктуры для оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники / А. В. Кривошеева // *Доклады БГУИР.* – 2016. – № 3 (97). – С. 12–17.

22. Кривошеева, А. В. Влияние дефектов на электронные свойства структур из слоистых дихалькогенидов тугоплавких металлов / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, А. Ю. Алексеев // Доклады БГУИР. – 2016. – № 8 (102). – С. 76–81.

23. Кривошеева, А. В. Методика моделирования электронных свойств объемных полупроводниковых соединений / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // Доклады БГУИР. – 2017. – № 4 (106). – С. 70–76.

24. Кривошеева, А. В. Магнитное упорядочение в гетероструктурах на основе двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов, легированных марганцем / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников // Вестник фонда фундаментальных исследований. – 2017. – Т. 80, № 2 (17). – С. 106–112.

25. Shaposhnikov, V. L. Effect of pressure on electronic and optical properties of magnesium silicide and germanide / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko // J. Belarus. State Univ. Phys. – 2017. – No. 1. – P. 73–81.

26. Electronic properties of thin BaSi₂ films with different orientations / D. B. Migas, V. O. Bogorodz, A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, V. E. Borisenko // Jpn. J. Appl. Phys. – 2017. – Vol. 56. – P. 05DA03 (1–7).

27. Моделирование спектра фононов в трехкомпонентных двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов / А. Ю. Алексеев, А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84, № 4. – С. 554–560.

Статьи в других научных изданиях

28. Structure, electronic and optical properties of tin sulfide / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // ScienceJet. – 2012. – Vol. 1. – P. 16 (1–4).

29. Electronic and optical properties of Cu₂XS₃ (X = Si, Ge, Sn): prospects for photovoltaics / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // ScienceJet. – 2012. – Vol. 1. – P. 15 (1–5).

30. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS₂ / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // Доклады БГУИР. – 2014. – № 5 (83). – С. 34–37.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

31. Quantum computing cluster using indium atomic wires on (111) silicon / A. V. Korolev, A. V. Krivosheeva, A. M. Giro, A. L. Danilyuk // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2005,

Minsk, 24-27 May 2005 / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – Singapore, 2005. – P. 327–330.

32. The effect of impurity on magnetic properties of ZnGeP_2 and ZnGeAs_2 / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. V. Lyskouski, F. A. d'Avitaya, J.-L. Lazzari // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2007, Minsk, 22-25 May 2007 / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – Singapore, 2007. – P. 66–69.

33. Magnetic properties of BeGeAs_2 doped with $3d$ -elements / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, F. A. d'Avitaya, J.-L. Lazzari // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2009, Minsk, 26-29 May 2009 / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – Singapore, 2009. – P. 303–306.

34. Properties of novel chalcopyrite semiconductors for optoelectronics / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, F. A. d'Avitaya, J.-L. Lazzari // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2011, Minsk, 24-27 May 2011 / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam. – Singapore, 2011. – P. 620–623.

35. First-principle calculations of band-structures and optical properties of SnS , Cu_2SnS_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for photovoltaics / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Proceedings, Frankfurt, 24–28 September 2012. – Frankfurt, 2012. – P. 2364–2367.

36. Electronic and optical properties of two-dimensional MoS_2 , WS_2 , and $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{S}_2$ from first-principles / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, R. Gh. Khameneh, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2013, Minsk, 28-31 May 2013. / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam. – Singapore, 2013. – P. 32–36.

37. Shaposhnikov, V. L. First-principles study of electronic properties of SnS thin films / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015, Minsk, 26-29 May 2015 / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam. – Singapore, 2015. – P. 39–42.

38. Krivosheeva, A. V. Possibilities of band gap engineering in two-dimensional hexagonal dichalcogenides / A. V. Krivosheeva // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015, Minsk, 26-29 May 2015 / World Scientific; ed.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – Singapore, 2015. – P. 161–168.

РЭЗІЮМЭ

Кривашэва Ганна Уладзіміраўна

Электронная структура, аптычныя і магнітныя ўласцівасці паўправадніковых злучэнняў $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{VI}B^{VI}_2$

Ключавыя словы: паўправадніковыя злучэнні, атамарная структура, электронная зонная структура, дыэлектрычная функцыя, каэфіцыент аптычнага паглынання, дыпольны матрычны элемент, магнітны момант.

Мэтай работы з'яўляецца устанавленне метадамі мадэлявання з першых прынцыпаў электроннай структуры, аптычных і магнітных уласцівасцяў паўправадніковых злучэнняў $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Mg, Zn, Cd$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = P, As$), $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = Cu, B = Si, Ge, Sn, C = S$), $A^{IV}B^{VI}$ ($A = Sn, B = S$), $A^{VI}B^{VI}_2$ ($A = Mo, W, B = S, Se$) і заканамернасцяў іх змянення ў залежнасці ад атамарнага складу і крышталічнай структуры для вызначэння перспектывы іх выкарыстання ў оптаэлектроніке, фотавальтаіке і спінтроніке.

Метадамі з першых прынцыпаў устаноўлены структурныя асаблівасці, структура энергетычных зон, і яе змяненне ў залежнасці ад складу, легіравальных прымесяў і іншых дэфектаў, а таксама аптычныя і магнітныя ўласцівасці аб'ёмных паўправадніковых злучэнняў $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ і двухмерных крышталяў $A^{VI}B^{VI}_2$. Упершыню для злучэнняў $BeSiAs_2$, $BeGeAs_2$, $ZnB^{III}C^{IV}As_3$ атрыманы значэнні шырыні забароненай зоны, квадрата дыпольнага матрычнага элемента, каэфіцыента паглынання святла і паказана іх прыдатнасць для фотадатчыкаў і сонечных элементаў. Вызначаны ўмовы з'яўлення ферамагнетызму, максімальных значэнняў магнітнага моманту і спінавай палярызацыі электронаў у легіраваных злучэннях $A^{II}B^{IV}C^V_2$. Паказана, што $BeGeN_2$ і $ZnGeN_2$ з артарамбічнай крышталічнай рашоткай з'яўляюцца прамазоннымі паўправаднікамі. Усталявана, што SnS_x ва ўсіх разгледжаных фазах выяўляе паўправадніковыя ўласцівасці, а SnS з'яўляецца непрамазонным паўправадніком, упершыню разлічаны аптычныя уласцівасці двухмерных крышталяў SnS . Злучэнні $Cu_2B^{IV}S_3$ стабільны ў манакліннай фазе і маюць першыя прамы пераход у кропцы Г. Усталявана магчымасць змянення шырыні забароненай зоны ў двухмерных крышталяў дыхалькагенідаў тугаплаўкіх металаў увядзеннем вакансій і прымесяў. Дадзены рэкамендацыі па выкарыстанні даследаваных матэрыялаў у элементах оптаэлектронікі, фотавальтаікі і спінтронікі. Вобласцю выкарыстання вынікаў з'яўляюцца фізіка паўправаднікоў, паўправадніковае матэрыялазнаўства, оптаэлектроніка, фотавальтаіка, спінтроніка.

РЕЗЮМЕ

Кривошеева Анна Владимировна

Электронная структура, оптические и магнитные свойства полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{VI}B^{VI}_2$

Ключевые слова: полупроводниковые соединения, атомарная структура, электронная зонная структура, диэлектрическая функция, коэффициент оптического поглощения, дипольный матричный элемент, магнитный момент.

Целью работы является установление методами моделирования из первых принципов электронной структуры, оптических и магнитных свойств полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = Be, Mg, Zn, Cd$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = P, As$), $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = Cu$; $B = Si, Ge, Sn$; $C = S$), $A^{IV}B^{VI}$ ($A = Sn, B = S$), $A^{VI}B^{VI}_2$ ($A = Mo, W$; $B = S, Se$) и закономерностей их изменения в зависимости от атомарного состава и кристаллической структуры для определения перспектив использования этих материалов в оптоэлектронике, фотовольтаике и спинтронике.

Методами из первых принципов установлены структурные особенности, структура энергетических зон и ее изменение в зависимости от состава, легирующих примесей и других дефектов, а также оптические и магнитные свойства объёмных полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ и двумерных кристаллов $A^{VI}B^{VI}_2$. Впервые для соединений $BeSiAs_2$, $BeGeAs_2$, $ZnB^{III}C^{IV}As_3$ получены значения ширины запрещённой зоны, квадрата дипольного матричного элемента, коэффициента поглощения света и показана их перспективность для фотодатчиков и солнечных элементов. Определены условия появления ферромагнетизма, максимальных значений магнитного момента и спиновой поляризации электронов в легированных соединениях $A^{II}B^{IV}C^V_2$. Показано, что $BeGeN_2$ и $ZnGeN_2$ с орторомбической кристаллической решёткой являются прямозонными полупроводниками. Установлено, что SnS_x во всех рассмотренных фазах проявляет полупроводниковые свойства, а SnS является непрямозонным полупроводником, впервые рассчитаны оптические свойства двумерных кристаллов SnS . Соединения $Cu_2B^{IV}S_3$ стабильны в моноклинной фазе и имеют первый прямой переход в точке Г. Установлена возможность изменения ширины запрещённой зоны в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов введением вакансий и примесей. Даны рекомендации по использованию исследованных материалов в элементах оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники. Областью применения результатов являются физика полупроводников, полупроводниковое материаловедение, оптоэлектроника, фотовольтаика, спинтроника.

SUMMARY

Krivosheeva Anna Vladimirovna

Electronic structure, optical and magnetic properties of $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{VI}B^{VI}_2$ semiconducting compounds

Keywords: semiconducting compounds, atomic structure, electronic band structure, dielectric function, optical absorption coefficient, dipole matrix element, magnetic moment.

The work is aimed to determination by means of first-principles simulation of electronic structure, optical and magnetic properties and tendencies of their changing in the dependence on the atomic composition and crystal structure of semiconducting compounds $A^{II}B^{IV}C^V_2$ ($A = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$; $B = \text{Si, Ge, Sn}$; $C = \text{P, As}$), $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$ ($A = \text{Cu}$, $B = \text{Si, Ge, Sn}$, $C = \text{S}$), $A^{IV}B^{VI}$ ($A = \text{Sn}$, $B = \text{S}$) and $A^{VI}B^{VI}_2$ ($A = \text{Mo, W}$, $B = \text{S, Se}$) in order to implement the latter ones in optoelectronics, photovoltaics and spintronics.

The structural peculiarities, electronic structure and its changes in dependence to composition, dopants and other defects, as well as optical and magnetic properties of $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$ bulk semiconducting compounds and $A^{VI}B^{VI}_2$ two-dimensional crystals are determined by means of first-principles methods. For the first time the values of band gap, squared dipole matrix element, light absorption coefficient for BeSiAs_2 , BeGeAs_2 , and $\text{ZnB}^{III}C^{IV}\text{As}_3$ compounds are determined and applicability of materials for solar cells and photodetectors on their basis is evaluated. The conditions of appearance of ferromagnetism, maximal values of magnetic moment and spin polarization in doped $A^{II}B^{IV}C^V_2$ compounds are determined. It is shown that BeGeN_2 and ZnGeN_2 compounds with orthorhombic crystal lattice are direct-gap semiconductors. It is established that SnS_x in all phases considered exhibits stable semiconductor behavior and SnS is an indirect semiconductor. Optical properties of two-dimensional SnS crystals are calculated for the first time. $\text{Cu}_2B^{IV}S_3$ compounds are stable in monoclinic phase and have a first direct transition at the Γ -point. The possibility of band gap variation in two-dimensional crystals of refractory metals dichalcogenides by introduction of vacancies and impurities is established. The recommendations on the application of investigated materials for elements of optoelectronics, photovoltaics and spintronics are given. The fields of applications of the results are semiconducting physics, material science, optoelectronics, photovoltaics and spintronics.

Научное издание

Кривошеева Анна Владимировна

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{VI}B^{VI}_2$**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников