

УДК 537.226

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ BaTiO₃/Si

© 2023 г. А. Э. Загидуллина¹, *, И. И. Гумарова¹, А. А. Евсеев¹, Р. Ф. Мамин¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*E-mail: zanalina060200@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Представлены *ab initio* расчеты гетероструктуры на основе титаната бария в сегнетоэлектрической фазе и кремния. Рассмотрены спектры плотности состояний для различных конфигураций гетероструктуры, из которых следует возможность создания проводящего состояния в системе, состоящей из непроводящих компонент.

DOI: 10.31857/S0367676522701009, EDN: NPGSRY

Интеграция перовскитных оксидов (ABO₃) на кремний (Si) открыла новую эру оптоэлектроники на основе оксидов [1]. В отличие от большинства полупроводников, сложная структура этих оксидов, а также наличие *d*-оболочки у некоторых В-катионов, например, Ti, придают этим материалам внутренние степени свободы, которые обеспечивают широкий спектр физических явлений. Гетероструктуры с перовскитами в качестве компонент также открывают широкие возможности для ленточной инженерии, чему способствует близкое соответствие решетки многих материалов этого класса, а также их замечательная способность выдерживать относительно высокие уровни деформации.

Основное преимущество использования сегнетоэлектриков заключается в возможности управления свойствами металлической фазы с помощью внешнего электрического поля [2, 3]. Кроме того, сегнетоэлектрики обладают рядом других выдающихся свойств, которые могут расширить сферу применения в наноразмерных электронных устройствах: спонтанное переключение поляризации, высокая диэлектрическая проницаемость, нелинейность диэлектрика, пьезо- и пироактивность, линейные и квадратичные электрооптические эффекты.

Одним из самых известных и широко изученных сегнетоэлектриков является BaTiO₃ (ВТО). Несмотря на более чем 70-летние непрерывные исследования, титанат бария по-прежнему привлекает большое внимание благодаря использованию его в качестве модели сегнетоэлектриче-

ской системы, а также в качестве компонента материалов для конденсаторов, бессвинцовых пьезоэлектрических устройств, керамики и композитов для хранения энергии [4, 5]. Причины такого успеха многообразны: (1) простой состав и структура; (2) высокая стабильность и простота адаптации свойств к конкретному применению путем легирования, образования твердых растворов с другими перовскитами; (3) относительно простая и дешевая обработка, особенно в случае керамики; (4) отсутствие эффективных конкурентов в основных приложениях [6].

BaTiO₃ (ВТО) является многообещающим материалом для изготовления электрооптических (ЭО) модуляторов из-за большого эффективного коэффициента Поккельса, особенно в эпитаксиальной форме. Недавно впервые сообщили об электрооптических свойствах эпитаксиальных пленок BaTiO₃ на SrTiO₃/Si [7]. Было показано, что BaTiO₃ демонстрирует гораздо более высокий эффективный коэффициент Поккельса, по крайней мере в пять раз больше, чем у LiNbO₃. Будучи сегнетоэлектриком, ВТО имеет уникальное кристаллографическое направление, в котором указывается сегнетоэлектрическая поляризация. Также предлагается использовать BaTiO₃ интегрированный в Si в качестве модуляторов для кремниевой фотоники, поскольку сам кремний обладает высоким энергопотреблением [8].

Методы интеграции ВТО на кремниевую подложку достаточно широко исследованы многими учеными [9–15]. Упомянуты следующие мето-

ды: молекулярно-лучевая эпитаксия, импульсное лазерное осаждение, атомно-слоевое осаждение, а также осаждение из химического раствора.

Малое количество работ в области теоретических исследований гетероструктуры BaTiO₃/Si создало цель данной работы. Рассмотрена гетероструктура с разным количеством сегнетоэлектрических слоев, с приложенной сегнетоэлектрической поляризацией, а также в присутствии кислородной вакансии в слоях TiO₂.

Настоящая работа содержит *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала плотности [16]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с помощью приближения обобщенного градиента (GGA), параметризованного Пердю, Берке и Эрнцехофом (PBE) [17].

Уравнения Кона–Шэма были решены с помощью базиса плоских волн (PAW) [18], реализованных в программе VASP [19, 20]. Ограничение по энергии составило 400 эВ, остаточные силы – 0.05 эВ/Å и сходимость по энергии – равной 10⁻⁵ эВ. Зона Бриллюэна разделена с использованием сеток 3 × 3 × 1, 5 × 5 × 1. Расчеты были выполнены с использованием метода GGA + *U*, для апробации которого был введен дополнительный параметр для 3*d* орбиталей Ti при оптимизации и расчете электронных свойств всех гетероструктур BaTiO₃/Si.

Гетероструктуры были смоделированы с различным количеством накладываемых слоев BaTiO₃ с интерфейсным слоем TiO₂ по направлению к центральной пластине и поверхностным концом BaO также с обеих сторон. Модель, используемая в настоящем исследовании, гарантирует неполярную структуру без каких-либо искусственных диполей. Кроме того, чтобы избежать нежелательного взаимодействия поверхностей с их периодическими копиями, была добавлена область вакуума.

На первом этапе были рассмотрены объемные структуры кремния и титаната бария в тетрагональной фазе. Произведены оптимизации ячеек и рассчитаны плотности состояний. Было подтверждено, что оба соединения являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной 0.615 и 2.113 эВ для Si и ВТО соответственно. Были рассмотрены и другие фазы титаната бария, однако именно тетрагональная представляет интерес, из-за наличия в ней сегнетоэлектрической поляризации при комнатной температуре, поэтому дальнейшее построение гетероструктуры было произведено с использованием этой фазы.

Для создания гетероструктуры ВТО/Si были сравнены параметры решеток данных соединений. Для титаната бария $a = 3.998 \text{ \AA}$, для кремния – 3.569 Å. Из-за существенной разницы в парамет-

рах ячейки, $\varepsilon = 27\%$, для интеграции титаната бария на кремниевую подложку, решетка ВТО была повернута на 45 градусов вокруг оси Z. Дальнейшие несоответствие решеток составило $\varepsilon = 4.2\%$, что приемлемо для моделирования эпитаксиального роста ВТО на Si. Оптимизированная гетероструктура с 5 слоями титаната бария показана на рис. 1*a*, также были созданы структуры с 2, 3, 4 слоями ВТО. Все полученные спектры плотности состояний, изображенные на рис. 1*b*, говорят о переходе в проводящее состояние при любом рассмотренном количестве слоев сегнетоэлектрика. Было получено, что основной вклад в проводимость (ненулевая плотность состояний на уровне Ферми) соответствует электронным состояниям атомов Ti, но присутствует также вклад от атомов Si и O.

На рис. 1*a* видно, что в гетероструктуре присутствуют структурные искажения, связанные со смещением атомов титана извне кислородных плоскостей. В результате этих смещений возникает сегнетоэлектрическая поляризация, направленная к поверхности гетероструктуры. Зависимость послойного смещения Ti относительно кислородной плоскости в каждой из гетероструктур представлена на рис. 2. Для гетероструктур с большим количеством слоев (толщиной пленки) смещение титана относительно кислородной плоскости возрастает. По мере приближения к интерфейсу смещение, и, как следствие, поляризация увеличивается, аналогично выводам работы [1].

При рассмотрении спектров плотности состояний послойно для гетероструктуры, содержащей 5 слоев сегнетоэлектрика, были выявлены некоторые особенности:

- в проводимости участвуют все атомарные слои сегнетоэлектрической пленки;
- для сегнетоэлектрической пленки максимальный вклад в проводимость соответствует атомам титана, причем максимальный вклад – на поверхностном слое;
- для подложки максимальный вклад в проводимость соответствует интерфейсу, далее DOS на уровне Ферми асимптотически спадает к центру гетероструктуры.

Для исключения влияния поверхности на интерфейсные свойства гетероструктуры была построена периодическая ячейка без добавления области вакуума, представленная на рис. 3*a*. Спектр плотности состояний качественно напоминает спектр, построенный для гетероструктуры с вакуумом (с поверхностью): основной вклад в проводимость вносят атомы Ti, вдвое меньший – Si, также присутствует незначительный вклад от O. Последнее – очевидно ввиду избавления от поверхности. Зависимость плотности состояний на уровне Ферми

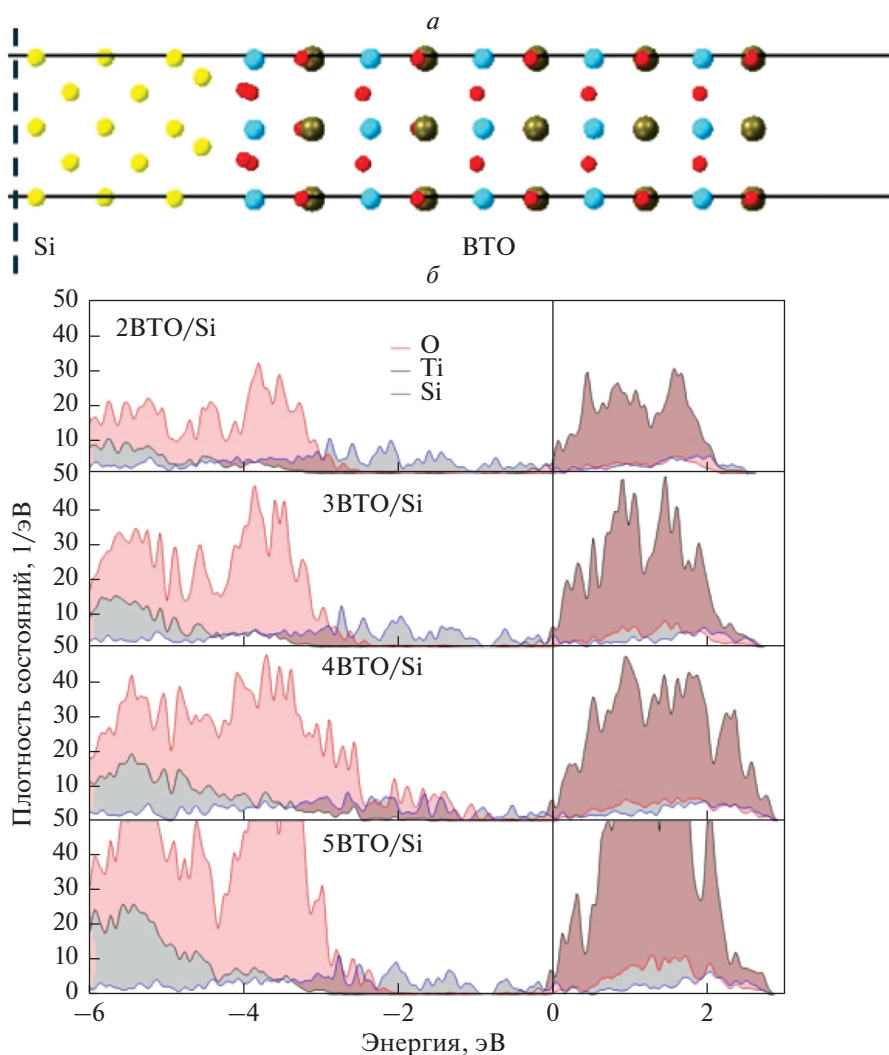


Рис. 1. Половина суперячейки гетероструктуры BaTiO_3/Si , использованной в расчетах, содержащей 5 слоев сегнетоэлектрика. Пунктирной линией обозначена середина ячейки. Вторая половина является зеркальной копией. Желтые сферы обозначают атомы кремния, голубые – титана, красные – кислорода, коричневые – бария. Ниже, спектры плотности состояний для гетероструктуры $n\text{BaTiO}_3/\text{Si}$, где n – число слоев.

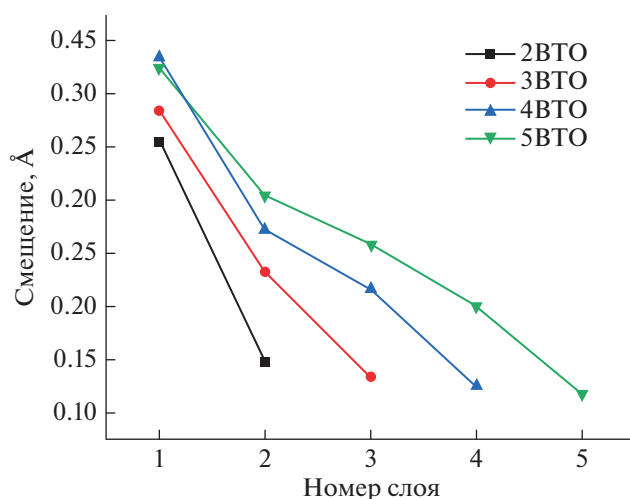


Рис. 2. Зависимость относительного смещения атомов Тi и кислородных плоскостей в слоях BaTiO_3 от номера слоя. Первый слой соответствует поверхности гетероструктуры. Зависимости представлены для гетероструктур, содержащих разное количество слоев сегнетоэлектрика $n\text{BaTiO}_3/\text{Si}$, где n – число слоев, равное 2–5.

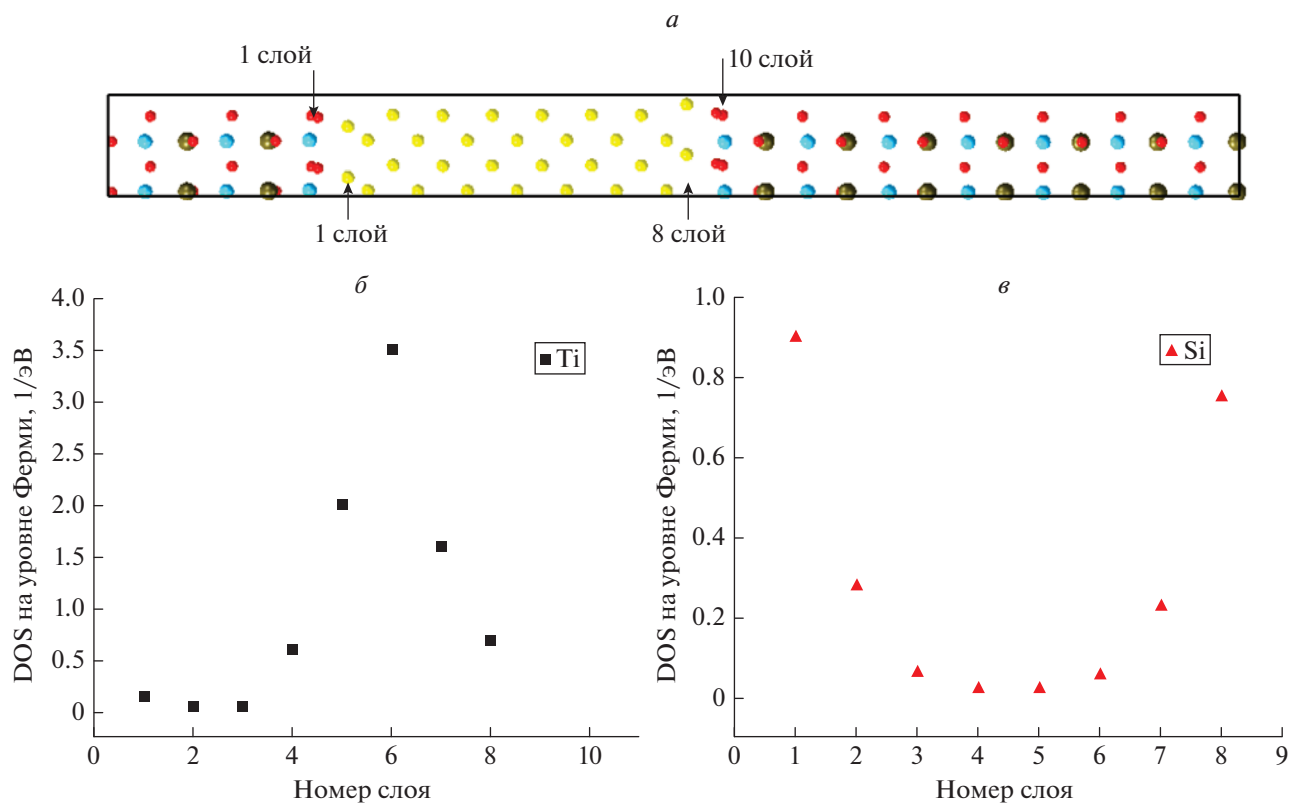


Рис. 3. Вид суперячейки без области вакуума (а). Зависимости плотности состояний на уровне Ферми для атомов Ti (б) и Si (в) от номера слоя.

от номера атомарно слоя представлена на графиках для сегнетоэлектрических слоев и подложки соответственно на рис. 3б и 4в. Для ВТО максимум проводимости приходится на центр сегнетоэлектрической пленки. Для подложки из кремния проводимость симметрично спадает при продвижении вглубь от интерфейса, к центру подложки.

В настоящей работе были проведены *ab initio* расчеты структур объемных BaTiO_3 и Si, построены модели гетероструктуры BaTiO_3/Si , содержащей различное число слоев сегнетоэлектрика. На основе расчетов зонной структуры была продемонстрирована возможность возникновения проводящего состояния в гетероструктуре ВТО/Si, изучено влияние толщины сегнетоэлектрической пленки на структурные и электронные свойства, произведен анализ вклада в проводимость от отдельных атомарных слоев.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства (“Приоритет–2030”) Казанского (Приволжского) федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demkov A., Ortmann E., Reynaud M. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2021. V. 258. Art. No. 2000497.
2. Niranjana M.K., Wang Y., Jaswal S.S., Tsymlal E.Y. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. Art. No. 016804.
3. Fredrickson K.D., Demkov A. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 115126.
4. Yao Z.H., Song Z., Hao H. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. Art. No. 1601727.
5. Palneedi H., Peddigari M., Hwang G-T. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. Art. No. 1803665.
6. Buscaglia V., Buscaglia M., Canu G. // In: Encyclopedia of materials: Technical ceramics and glasses. 2021. V. 3. P. 311.
7. Guo W., Posadas A., Demkov A., Vac J. // Sci. Technol. 2021. V. 39. Art. No. 030804.
8. Li W., Lee J., Demkov A. // Appl. Phys. 2022. V. 131. Art. No. 054101.
9. McKee R., Walker F., Chisholm M. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 3014.
10. McKee R., Walker F., Chisholm M. // Science. 2001. V. 293. P. 468.
11. Kim D., Kwok H. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1803.
12. Appleby D., Ponon N., Kwa K.S.K. et al. // Appl. Phys. 2014. V. 116. Art. No. 124105.
13. Niu G., Yin S., Saint-Girons G. et al. // Microelectron. Engin. 2011. V. 88. P. 1232.
14. McDaniel M., Ngo T.Q., Hu S. et al. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. Art. No. 041301.

15. *Edmondson B., Kwon S., Ortmann J.E. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2019. V. 103. P. 1209.
16. *Kohn W., Becke A., Parr R.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 31. Art. No. 12974.
17. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. Art. No. 18. P. 3865.
18. *Bloch P.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. Art. No. 24. Art. No. 17953.
19. *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11 169.
20. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. No. 3. Art. No. 1758.

***Ab initio* study of the heterostructure BaTiO₃/Si**

A. E. Zagidullina^a, *, I. I. Gumarova^a, A. A. Evseev^a, R. F. Mamin^a

^a *Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

**e-mail: zanalina060200@gmail.com*

We presented *ab initio* calculations of a heterostructure based on the ferroelectric phase of barium titanate and silicon. The spectra of the density of states for various configurations of the heterostructure are considered, from which it follows that a conducting state can be created in a system consisting of nonconducting components.