

# Зонная структура полупроводниковых соединений $Mg_2Si$ и $Mg_2Ge$ с напряженной кристаллической решеткой

© А.В. Кривошеева<sup>¶</sup>, А.Н. Холод, В.Л. Шапошников, А.Е. Кривошеев, В.Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
22013 Минск, Белоруссия

(Получена 19 сентября 2001 г. Принята к печати 18 октября 2001 г.)

Теоретическим моделированием с помощью метода линейных присоединенных плоских волн исследовано изменение зонной структуры непрямозонных полупроводников  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  при изотропной и одноосной деформации их кристаллических решеток. Обнаружено, что уменьшение постоянной решетки до 95% приводит к линейному увеличению энергетического зазора для прямого перехода в силициде магния на 48%, в то время как величина энергетического зазора для непрямого перехода уменьшается вплоть до перекрытия, характерного для бесщелевых полупроводников. Напряжения, возникающие вследствие одноосных деформаций, не только смещают зоны, но и приводят к расщеплению вырожденных состояний. Изменения величин межзонных переходов в этом случае носят нелинейный характер.

## 1. Введение

К одним из наиболее перспективных материалов, представляющих интерес для современной твердотельной электроники, относятся силициды. Это объясняется их хорошей химической и технологической совместимостью с кремнием, высокой термостабильностью, стойкостью к окислительным и агрессивным средам, химической инертностью. Преимущественное большинство силицидов проявляют металлические свойства, однако наиболее актуальным является исследование полупроводниковых соединений, к которым и относятся рассматриваемые в настоящей работе силицид магния  $Mg_2Si$  и изоструктурный ему германат  $Mg_2Ge$  [1].

Первые расчеты зонных структур этих полупроводников были выполнены в начале 60-х годов. Сейчас достоверно известно, что и  $Mg_2Si$ , и  $Mg_2Ge$  являются непрямозонными полупроводниками, хотя до сих пор в значениях, характеризующих их энергетические зазоры, имеется значительный разброс. Для  $Mg_2Si$  теоретическими расчетами получены значения ширины запрещенной зоны 0.37–1.3 эВ и первого прямого перехода в точке  $\Gamma$  1.8–2.84 эВ [2–9], в то время как оптические измерения дают 0.6–0.74 эВ и 2.17 эВ соответственно [2–4]. Значения основного энергетического зазора в  $Mg_2Ge$  по различным данным находятся в диапазоне 0.57–0.74 эВ, прямой переход, согласно проводившимся расчетам, имеет величину 1.6 эВ, в то время как измерения фотопроводимости дают значения в 1.8 эВ [2–4,8,9]. Практически все теоретические расчеты, за исключением последних исследований, проводились в рамках метода полуэмпирического псевдопотенциала. В работах [8,9] использовалась более точная методика функции Грина с учетом экранированного кулоновского взаимодействия (GW Approximation) в рамках метода проекционно-присоединенных волн («projector-augmented wave-PAW»).

Все имевшие место до настоящего времени исследования электронных свойств силицида и германата магния

ограничивались определением их зонной структуры для идеальных условий, т.е. влияние на нее внешних воздействий не учитывалось. Из-за сложности формирования пленок из силицида магния его изучению уделялось недостаточно внимания. Тем не менее полученные не так давно результаты, представленные в работе [10], свидетельствуют о возможности выращивания методом молекулярно-лучевой эпитаксии пленок силицида магния на кремниевой подложке при совместном осаждении магния и кремния. Однако несоответствия параметров решетки материала подложки и материала выращиваемого эпитаксиального слоя неизбежно ведут к возникновению напряжений в таких структурах и, как следствие, деформаций решетки. Подобные деформации могут носить как изотропный, так и анизотропный характер, неизбежно приводя к изменению фундаментальных электронных свойств материала.

Таким образом, цель настоящей работы — теоретическое моделирование изменений в структуре электронных зон соединений  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  при изотропной и одноосной деформации их кристаллических решеток.

## 2. Детали моделирования

Расчет структуры электронных зон проводили методом линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с учетом обобщенной градиентной аппроксимации (ОГА). Это один из наиболее мощных методов в рамках функционала локальной плотности (ФЛП), используемых в настоящее время. Он позволяет достигать приемлемого совпадения экспериментальных и теоретических данных при определении не только собственных значений энергии, но и параметров кристаллической решетки и оптических функций [11]. Метод является первопринципиальным, так как не предполагает параметризации гамильтониана на основе экспериментальных данных. Он реализован в виде комплекса программ WIEN97 [12], с помощью которого проводились все необходимые вычисления.

<sup>¶</sup> E-mail: anna@nano.bsuir.edu.by

Константы эластичности для  $Mg_2Si$  [18] и  $Mg_2Ge$  [19] при комнатной температуре ( $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>)

Материал	$C_{11}$	$C_{12}$
$Mg_2Si$	$12.1 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.2$
$Mg_2Ge$	$11.79 \pm 0.15$	$2.3 \pm 0.5$

Для рассмотренных соединений магния данный метод был применен впервые. С целью проверки адекватности получаемых результатов нами также были проделаны тестовые расчеты для кремния, показавшие хорошее качественное и численное согласие с результатами других теоретических расчетов в рамках ФЛП, но некоторую недооценку энергетических значений по сравнению с экспериментальными данными [13].

Процедуру согласования осуществляли с использованием 244  $k$ -точек в неприводимой области зоны Бриллюэна. При этом радиус маффин-тин сфер  $R_{MT}$  был равен 2.0 а.е., параметр  $R_{MT}K_{max}$ , контролирующей сходимость, принимали равным 9, разложение волновых функций по гармоникам решетки для парциальных волн, используемых внутри атомных сфер, проводили до  $l = 10$ .

$Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  кристаллизуются в структурном типе антифлюорита — кубической гранецентрированной решетке с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$ . Атомы кремния или германия расположены в позициях  $(0, 0, 0)$  примитивной ячейки, два эквивалентных атома магния — в позициях  $(a/4)$   $(1, 1, 1)$  и  $(3a/4)$   $(1, 1, 1)$ , где  $a$  — постоянная решетки [14]. В расчетах использовались параметры решеток, равные 0.6338 и 0.6388 нм для  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  соответственно [15].

Моделирование эффекта изотропной деформации достигали за счет уменьшения постоянной решетки  $a_0$  на пять процентов с шагом в один процент. При этом подразумевалось сохранение кристаллической решетки. Эффект одноосной деформации в свою очередь приводит к понижению группы симметрии кристалла и соответственной трансформации кубической решетки в тетрагональную [16]. В настоящей работе исследовали влияние одноосной деформации вдоль направления  $(100)$ , наиболее перспективного с точки зрения эпитаксиального выращивания силицидных пленок на подложках из других материалов. В этом случае в плоскости  $(100)$  постоянная решетки силицида  $a_{||}$  повторяет постоянную решетки подложки, а изменение параметра решетки вдоль направления, перпендикулярного указанной плоскости,  $a_{\perp}$  может быть описано в рамках теории упругости [17]:

$$a_{\perp} = a \left( 1 - 2 \cdot \frac{C_{12}}{C_{11}} \cdot \left( \frac{a_{||}}{a} - 1 \right) \right), \quad (1)$$

где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  — константы эластичности, определяющие реакцию кристалла на прикладываемые внешние воздействия. Их экспериментально определенные значения для  $Mg_2Si$  [18] и  $Mg_2Ge$  [19] приведены в таблице. Изменение  $a_{||}$  в данной работе осуществлялось в пределах  $\pm 2\%$  от равновесного значения  $a$  также с шагом в один процент.

### 3. Результаты и их обсуждение

Обсуждение результатов следует начать с рассмотрения структуры идеальных кристаллов  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$ . Полученные полные и парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) данных материалов приведены на рис. 1 и 2. Качественно их вид соответствует

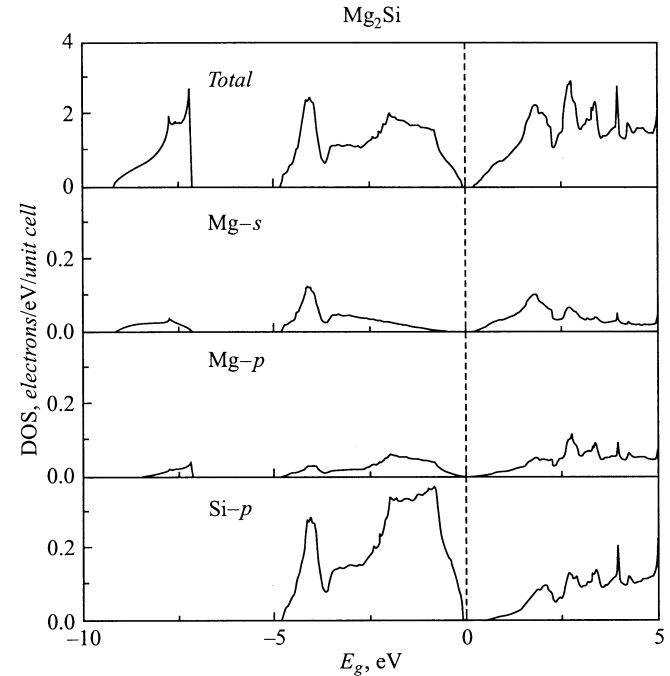


Рис. 1. Полные и парциальные плотности электронных состояний («density of states» — DOS) силицида магния.

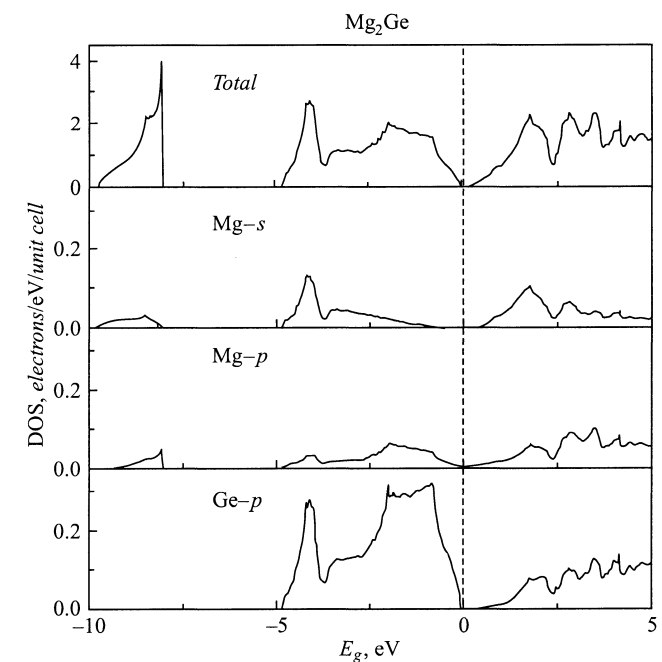
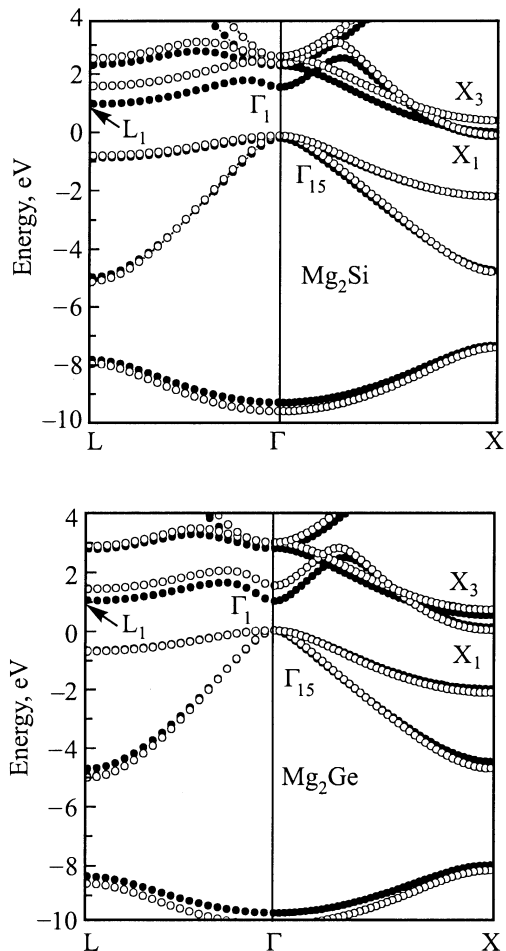


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний («density of states» — DOS) германата магния.



**Рис. 3.** Структура электронных зон в  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$ . Темные значки — ненапряженные структуры, светлые — структуры с решеткой, изотропно сжатой на 3%.

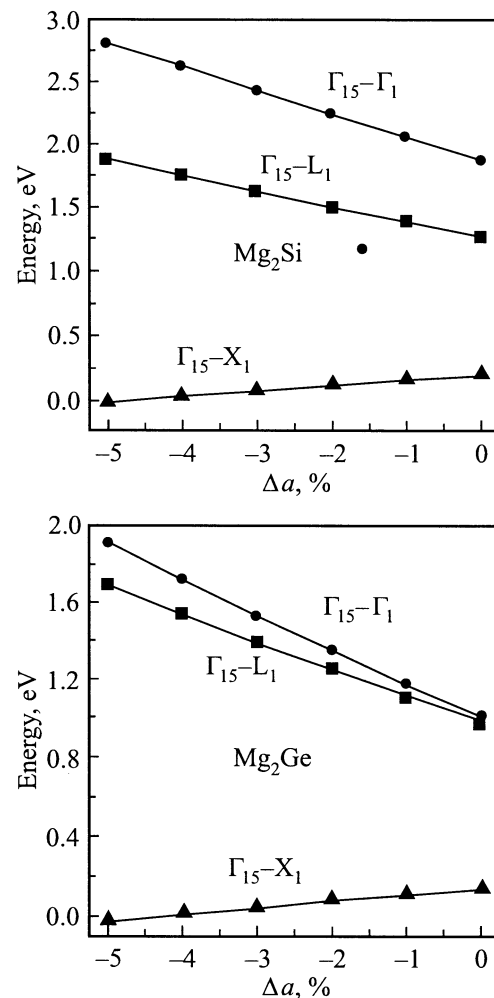
ПЭС, представленным в работе [20]. Согласно расчетам,  $s$ -составляющие кремния или германия оказывают существенное влияние лишь на первую валентную зону и незначительны вблизи уровня Ферми, поэтому их спектры исключены из рассмотрения. Можно заметить, что плотности состояний обоих материалов в целом подобны. Основной вклад в валентную зону как в одном, так и в другом соединении вносят  $s$ - и  $p$ -состояния магния, гибридные с  $p$ -состояниями кремния или германия. Для нижней зоны проводимости характерна гибридизация всех состояний кремния (германия) и магния, причем суммарный вклад состояний Mg больше, чем суммарный вклад состояний Si (Ge).

Расчитанные зонные диаграммы для  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  представлены на рис. 3, где значение потолка валентной зоны соответствует нулю на шкале энергий. Темными значками отмечено положение уровней у ненапряженных структур, светлыми — у кристаллов, подверженных изотропной деформации с уменьшенной постоянной решетки. Следует отметить качественное сходство зонных диаграмм у исследуемых полупроводников в ненапряженном состоянии. Прямой переход расположен между

четвертой и пятой зонами в центре зоны Бриллюэна (в точке  $\Gamma$ ). В этой точке находится максимум валентной зоны у рассматриваемых соединений. Энергетический минимум зоны проводимости расположен в точке X, что совпадает с результатами предшествующих расчетов [2–6], соответственно основной непрямой переход формируется между точками  $\Gamma$  и X. Особенностью структуры  $Mg_2Si$  является близкое расположение зон в точках высокой симметрии  $X_1$  и  $X_3$ , что затрудняет точное определение индекса минимума зоны проводимости для перехода  $\Gamma$ -X. Согласно нашим расчетам, данный минимум находится в точке  $X_1$ . Верхние валентные зоны соответствуют недоразобраным оболочкам  $p$ -электронов кремния с некоторой долей  $s$ - и  $p$ -электронов магния.

Нами были получены следующие значения переходов: для  $Mg_2Si$  прямой переход  $\Gamma_{15}$ - $\Gamma_1$  порядка 1.9 эВ, для  $Mg_2Ge$  — 1.02 эВ. Значения не прямых переходов  $\Gamma_{15}$ - $L_1$  и  $\Gamma_{15}$ - $X_1$  составляют 1.29 и 0.19 эВ для силицида магния, 1.0 и 0.15 эВ для германата магния соответственно.

Очевидно, что имеется расхождение между нашими результатами и данными энергетических зазоров, полученными экспериментально и с помощью полуэмпири-



**Рис. 4.** Тенденции изменения основных электронных переходов в  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  при изотропном сжатии их решеток.

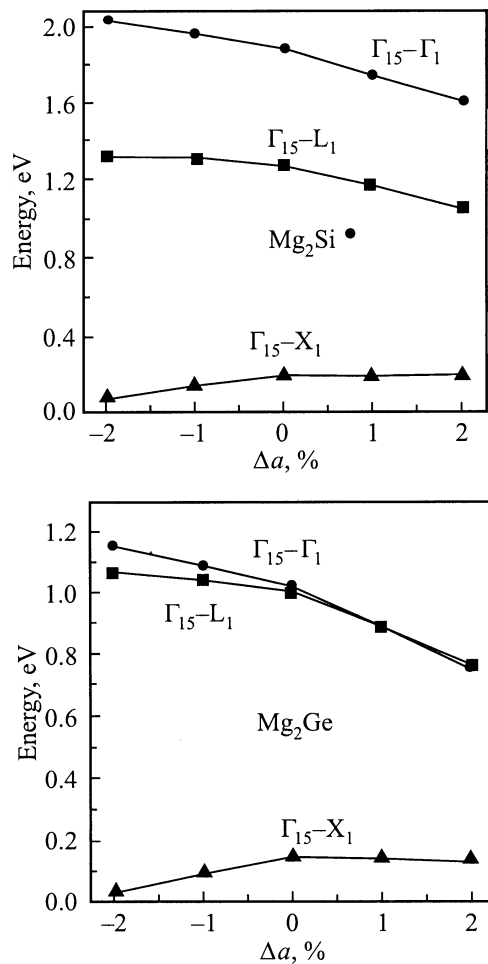


Рис. 5. Тенденции изменения основных электронных переходов в  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  при одноосном сжатии их решеток.

ческих расчетов. Это обстоятельство можно объяснить влиянием так называемых корреляционных эффектов. Хорошо известно, что методы функционала электронной плотности занижают значения энергетических зазоров в полупроводниках, у которых запрещенная зона сформирована гибридизацией  $s$ - и  $p$ -электронных состояний атомов, к которым, в частности, и относятся рассматриваемые нами соединения. При этом качественное описание характера зон не отличается от других теоретических расчетов. В то же время расчеты, проведенные в рамках ФЛП для дисилицида железа  $\beta-FeSi_2$  [21], показали довольно хорошее соответствие (разница оказалась около 40 мэВ) между экспериментально полученными и теоретически вычисленными значениями ширины запрещенной зоны. Данный эффект объясняется тем, что соответствующие волновые функции в точках экстремумов зон главным образом определены  $d$ -электронными состояниями атомов железа и подвержены практически одинаковому корреляционному сдвигу.

Изменение энергии основных переходов в зависимости от деформации решетки при изотропном сжатии представлено на рис. 4. Изотропное сжатие уменьшает

расстояние между атомами. В полупроводниках это обычно приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, что и наблюдается в нашем случае. Как для силицида, так и для германата магния с увеличением давления происходит рост прямого перехода в точке  $\Gamma$ . Зазор в направлении  $\Gamma_{15}-L_1$  также увеличивается, хотя и с несколько меньшей скоростью. Напротив, непрямой переход  $\Gamma_{15}-X_1$  уменьшается, причем скорость его уменьшения соизмерима со скоростью увеличения перехода  $\Gamma_1-\Gamma_{15}$ . Интересно, что данные закономерности для  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  качественно совпадают с результатами по изотропному сжатию кремния и германия, также имеющих кубическую гранецентрированную решетку [22,23].

Зависимости величин основных межзонных переходов в исследуемых полупроводниках от параметра решетки при их одноосном сжатии-растяжении представлены на рис. 5. Очевидно, что основные тенденции их изменения аналогичны тем, которые имеют место при изотропных деформациях, однако если при изотропном сжатии изменение переходов  $\Gamma_{15}-L_1$  и  $\Gamma_{15}-\Gamma_1$  носит практически линейный характер, то тенденцию изменения переходов вследствие тетрагональной деформации можно аппрок-

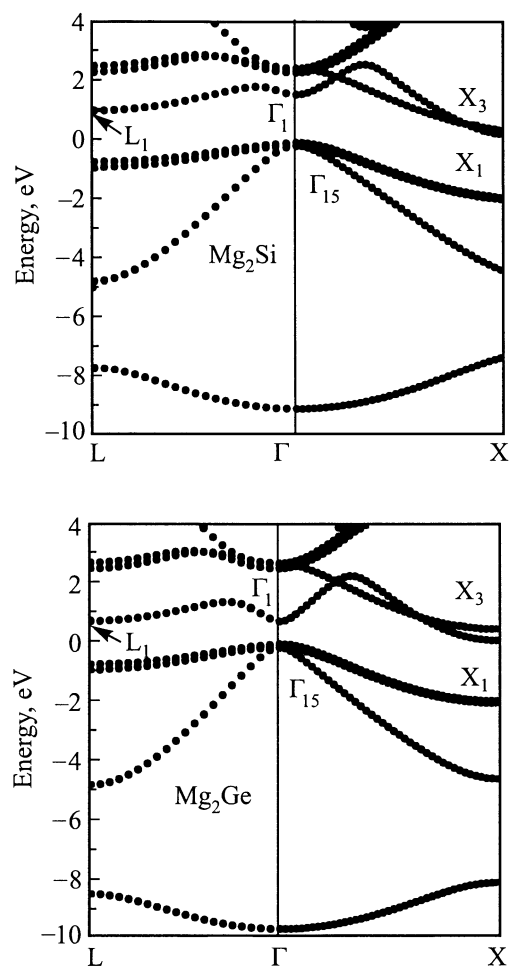


Рис. 6. Структура электронных зон в  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  при одноосном сжатии их решеток на 2%.

смиривать линейной зависимостью только на отдельных участках графика. Причиной такого поведения является одновременное существование растягивающего и сжимающего решетку напряжений. Поскольку минимумы в зоне проводимости соединений с гранецентрированной кубической решеткой расположены в нескольких долинах, то сжатие вдоль одной из осей под воздействием одноосных деформаций уменьшает ширину запрещенной зоны в данном направлении, но из-за одновременного растяжения в плоскости, перпендикулярной направлению сжатия, часть минимумов зоны проводимости смещаются в область больших энергий [24]. Помимо этого интересной особенностью эффекта одноосного сжатия является расщепление вырожденных состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Расщепление состояний для решетки, одноосно сжатой на два процента, показано на рис. 6.

#### 4. Заключение

С помощью метода линейных присоединенных плоских волн рассчитаны и проанализированы зонные структуры  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  в зависимости от изотропной и одноосной деформации их кристаллических решеток. Установлено, что характер изменения основных межзонных переходов в зависимости от деформации решетки для обоих соединений одинаков. Изотропная деформация приводит к линейному увеличению энергетического зазора в области прямого перехода  $\Gamma_{15}-\Gamma_1$  и непрямого перехода  $\Gamma_{15}-L_1$ , в то время как энергетический зазор в области непрямого перехода  $\Gamma_{15}-X_1$  уменьшается. Аналогичные тенденции имеют место и при одноосной деформации, однако их отличает нелинейная зависимость величины энергетического зазора от изменения параметра решетки. Наиболее ярко выраженным эффектом при деформациях кристаллической решетки является смещение энергетических зон. Причем если изотропное сжатие приводит только к смещению энергетических уровней как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, то одноосная деформация ведет еще и к расщеплению вырожденных состояний. Сжатие кристаллических решеток  $Mg_2Si$  и  $Mg_2Ge$  с уменьшением параметра решетки до 95% не приводит к превращению этих непрямозонных полупроводников в прямозонные. Наоборот, возможно возникновение ситуации, характерной для бесщелевых полупроводников, когда потолок валентной зоны лежит выше дна зоны проводимости. Однако при рассмотрении этого эффекта необходимо принимать во внимание коррекцию межзонных переходов, недооцененных в рамках приближения локальной плотности, используемого в расчетах.

#### Список литературы

- [1] *Semiconducting Silicides*, ed. by V.E. Borisenko (Berlin, Springer, 2000)
- [2] W.J. Scouler. Phys. Rev., **178**, 1353 (1969).

- [3] F. Vazquez, R.A. Forman, M. Cardona. Phys. Rev., **176**, 905 (1968).
- [4] Y. Au-Yang, M.L. Cohen. Phys. Rev., **178**, 1358 (1969).
- [5] P.M. Lee. Phys. Rev., **135**, A1110 (1964).
- [6] F. Aymerich, G. Mula. Phys. St. Sol., **42**, 697 (1970).
- [7] D.M. Wood, A. Zunger. Phys. Rev. B, **34**, 4105 (1986).
- [8] B. Arnaud, M. Alouani. Phys. Rev. B, **62**, 4464 (2000).
- [9] B. Arnaud, M. Alouani. Phys. Rev. B, **64**, 033202-1 (2001).
- [10] A. Vantomme, G. Langouche, J.E. Mahan, J.P. Becker. Micro-electronic Engin., **50**, 237 (2000).
- [11] L. Hsu, G.Y. Guo, J.D. Denlinger, J.W. Allen. Phys. Rev. B, **63**, 155105-1 (2001).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz. J. Luitz: WIEN **97**, Vienna Univ. of Technology, 1997. [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey. Comput. Phys. Commun., **59**, 399 (1990).]
- [13] C.S. Wang, B.M. Klein. Phys. Rev. B, **24**, 3393 (1981).
- [14] N.O. Folland. Phys. Rev., **158**, 764 (1967).
- [15] R.J. LaBotz, D.R. Mason, D.F. O'Kane. J. Electrochem. Soc., **110**, 127 (1963).
- [16] Г.Л. Бир, Г.Г. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [17] M.M. Rieger, P. Vogl. Phys. Rev. B, **48**, 14 276 (1993).
- [18] W.B. Whitten, P.L. Chung, G.C. Danielson. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 49 (1965).
- [19] P.L. Chung, W.B. Whitten, G.C. Danielson. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 1753 (1965).
- [20] А.Л. Ивановский. Неорг. матер., **26**, 1226 (1990).
- [21] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, G.V. Petrov, V.E. Borisenko, W. Henrion, H. Lange. J. Appl. Phys., **79**, 7708 (1996).
- [22] M. Alouani, J.M. Wills. Phys. Rev. B, **54**, 2480 (1996).
- [23] A.R. Goni, K. Syassen, M. Cardona. Phys. Rev. B, **41**, 10 104 (1990).
- [24] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).

Редактор Л.В. Беляков

#### Band structure of semiconductor compounds $Mg_2Si$ and $Mg_2Ge$ with the strained crystal lattice

A.V. Krivosheeva, A.N. Kholod, V.L. Shaposhnikov, A.E. Krivosheev, V.E. Borisenko

Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

**Abstract** The effect of isotropic and uniaxial deformation of the lattice on the electronic band structure of indirect band gap semiconductors  $Mg_2Si$  and  $Mg_2Ge$  has been investigated by means of the linear augmented plane wave method. The reduction of the lattice constant down to 95% results in a linear increase of the direct transition of magnesium silicide by 48%. However, the fundamental indirect band gap decreases and tends to overlap with the valence band, which is typical for gapless semiconductors. The stresses arising under uniaxial deformation split the bands and lift off their degeneracy. The dependence of the transitions on the lattice deformation is non-linear under the uniaxial strain.