

Полупроводниковые свойства CrSi_2 с деформированной решеткой

© А.В. Кривошеева[¶], В.Л. Шапошников, А.Е. Кривошеев, А.Б. Филонов, В.Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
22013 Минск, Белоруссия

(Получена 2 сентября 2002 г. Принята к печати 6 сентября 2002 г.)

Методом линейных присоединенных плоских волн исследовано влияние изотропных и анизотропных деформаций на электронные и оптические свойства полупроводникового дисилицида хрома CrSi_2 . Установлено, что соединение является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 0.3 эВ. Обнаружено, что тенденции изменения переходов под действием деформаций аналогичны, однако в случае анизотропной деформации носят выраженный нелинейный характер, при этом растяжение решетки до 106% вдоль оси a приводит к появлению прямого перехода.

1. Введение

В последнее время все возрастающее внимание к силицидам переходных металлов обусловлено возможностью их использования в кремниевой технологии. Большинство подобных соединений имеют металлические свойства, и лишь незначительная часть из них являются полупроводниками. В основном это обогащенные кремнием силициды металлов VI и VIII групп Периодической таблицы. Данные материалы привлекают хорошей совместимостью с кремниевой технологией, высокой термической и химической стабильностью. Наиболее исследованным среди полупроводниковых силицидов является дисилицид хрома CrSi_2 [1]. Потенциальная возможность его применения для создания оптоэлектронных элементов инфракрасного (ИК) диапазона, а также незначительное по сравнению с другими силицидами тугоплавких металлов несоответствие параметров кристаллических решеток CrSi_2 и кремния (0.14% при ориентации $\text{CrSi}_2(0001)/\text{Si}(111)$) [2,3] стимулировали попытки эпитаксиального выращивания тонких пленок этого силицида на кремниевой подложке, о чем свидетельствуют результаты экспериментов, представленные в работах [4,5]. Однако возникающие в процессе эпитаксиального роста напряжения могут приводить к смещению атомов от своих равновесных позиций, т.е. к деформациям решетки контактируемых материалов, что ведет в свою очередь к изменениям в зонной структуре материала.

В настоящей работе представлены результаты теоретических расчетов зонной структуры и оптических свойств полупроводникового дисилицида хрома с деформированной кристаллической решеткой. При этом рассматривалась как изотропная, т.е. равномерная по всем направлениям, так и анизотропная (одноосная) деформация.

2. Методика

Дисилицид хрома CrSi_2 относится к пространственной группе $R6_222(D_6^4)$ и обладает гексагональной структурой $C40$ с тремя формульными единицами в элементарной

ячейке, в которой содержатся 3 кристаллографически эквивалентные позиции для атомов хрома и 6 позиций для атомов кремния. Имеющийся разброс в экспериментальных значениях постоянных кристаллической решетки a и c обусловлен возможностью существования состава в диапазоне от $\text{CrSi}_{1.98}$ до $\text{CrSi}_{2.02}$. Наиболее вероятными параметрами для стехиометрического CrSi_2 являются значения $a = 0.4428$ нм и $c = 0.6369$ нм [1].

В данной работе исследование электронных и оптических свойств CrSi_2 проводилось в рамках теории функционала локальной плотности (ФЛП), а именно первопринципным самосогласованным методом линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с использованием обобщенной градиентной аппроксимации (ОГА) [6]. Как правило, методы ФЛП занижают энергии зазоров в полупроводниках. Величина ошибки зависит от сдвига собственных значений энергии вследствие так называемых корреляционных эффектов. Однако для случаев, когда экстремумы в зоне проводимости и в валентной зоне образованы одинаковыми орбитальными составляющими, как это имеет место у большинства силицидов переходных d -металлов, данная методика показывает не только хорошее качественное, но и приемлемое количественное согласие с экспериментальными данными. Этот факт подтверждают результаты расчетов электронных свойств силицидов, представленные в работах [7–11].

Процедуру согласования в настоящей работе осуществляли с использованием 198 k -точек, равномерно распределенных в неприводимой части зоны Бриллюэна (2000 k -точек во всей ячейке). Расчет плотности электронных состояний (DOS) и оптических функций проводился на сетке из 280 k -точек. При расчете зонной структуры количество k -точек варьировалось от 10 до 20 вдоль каждого из направлений высокой симметрии. Радиус „маффин-тин“ сфер R_{MT} в расчетах выбирался равным 2.0 а.е., параметр, контролирующий сходимость, $R_{MT}K_{\max}$ был равен 8 (K_{\max}^2 — граничное условие выбора плоских волн для расчета псевдопотенциалов, plane-wave cutoff parameter), разложение волновых функций по гармоникам решетки для парциальных волн, используемых внутри атомных сфер, проводили до $l = 10$. Циклы самосогласования заканчивали, когда разность полной энергии системы для двух последовательных итераций составляла менее 0.0001 Ry/атом.

[¶] E-mail: anna@nano.bsuir.edu.by

Основной характеристикой при теоретическом моделировании оптических свойств соединений является комплексная диэлектрическая функция, состоящая из действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей. Расчет начинают с определения мнимой части диэлектрической функции ϵ_2 [12]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{n \neq n'} \sum_{n'} \int_{\Omega} |P_{nn'}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_n^k - E_{n'}^k - \hbar\omega) \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1)$$

Расчет межзонных вкладов в мнимую часть диэлектрической функции проводился в приближении хаотических фаз на основе матричного элемента вероятности переходов. Интегрирование проводилось по всем состояниям зоны Бриллюэна Ω , где $P_{nn'}(\mathbf{k})$ — проекция дипольного матричного элемента на декартовы направления электрического поля. Переходы имеют место между валентной зоной n и зоной проводимости n' . Действительная часть диэлектрической функции (ϵ_1) вычислялась с помощью соотношения Крамерса–Кронига:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

где P — главное значение интеграла, $P \int_0^{\infty} = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-a} + \int_{\omega+a}^{\infty} \right)$.

Изотропное и одноосное растяжение и сжатие структуры моделировали путем изменения параметров кристаллической решетки. Вначале осуществляли расчет зонной структуры дисилицида хрома с недеформированной решеткой. Далее изучали влияние растяжения и сжатия решетки дисилицида хрома на его электронные и оптические свойства при изотропных и одноосных деформациях.

Для исследования изотропного растяжения и сжатия параметры решетки a и c соответственно равномер-

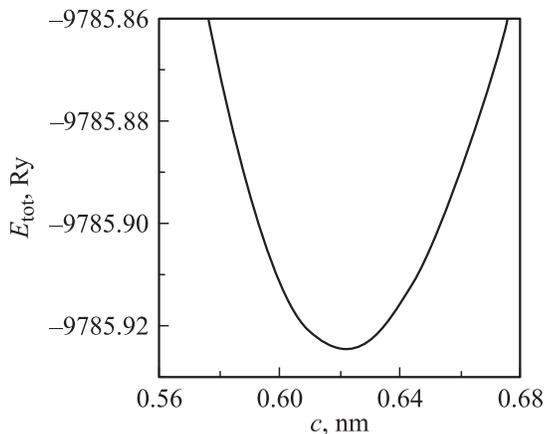


Рис. 1. Зависимость полной энергии системы E_{tot} от вариаций значения c .

Оптимизированные значения постоянных решетки для случая одноосной деформации

$a/a_0, \%$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$
94	0.4165	0.6525
95	0.4209	0.6769
96	0.4254	0.6537
97	0.4298	0.6482
98	0.4342	0.6424
99	0.4387	0.6363
100	0.4431	0.6364
101	0.4475	0.6301
102	0.4520	0.6297
103	0.4564	0.6227
104	0.4608	0.6237
105	0.4653	0.6321
106	0.4697	0.6230

но увеличивали и уменьшали в диапазоне 94–106% от их первоначального состояния (a_0 и c_0) с шагом в 1%. В данной работе исследовали влияние одноосной деформации вдоль направления (0001), наиболее перспективного с точки зрения эпитаксиального выращивания пленок CrSi₂ на подложке кремния с ориентацией в плоскости (111) [4]. В отличие от изотропной, одноосная деформация приводит к изменению пропорций элементарной ячейки, поэтому для ее моделирования требуются сведения об упругих свойствах деформируемого материала. Ввиду отсутствия в литературе экспериментальных значений констант эластичности для CrSi₂ параметры решетки деформированного материала определяли путем нахождения минимума полной энергии системы. Для этого постоянную решетку a изменяли с тем же шагом, что и для изотропной деформации, а величину постоянной c для каждого случая варьировали и находили такое ее значение, которому соответствует минимум полной энергии системы. На рис. 1 показано изменение полной энергии системы E_{tot} в зависимости от величины c . Численные значения оптимизированных параметров решетки a и c , использовавшиеся для дальнейших расчетов и соответствующие минимуму полной энергии исследуемой структуры, представлены в таблице.

3. Результаты

На рис. 2 приведена зонная диаграмма для CrSi₂ с недеформированной и одноосно-деформированной кристаллической решеткой. Зонная структура дисилицида хрома при изотропной деформации качественно повторяет особенности зонной структуры недеформированного соединения. Поэтому ее вид детально анализироваться не будет. Более подробно рассматри-

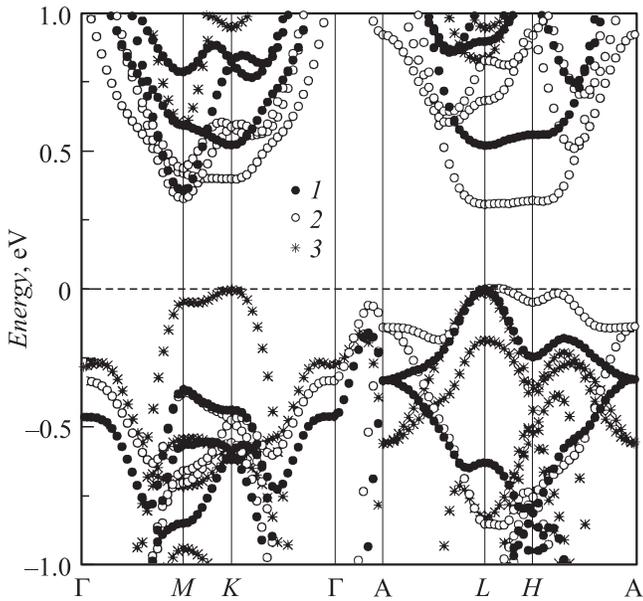


Рис. 2. Зонная структура одноосно-деформированного дисилида хрома в сравнении со структурой недеформированного материала: 1 — недеформированная решетка, 2 — одноосно-растянутая вдоль оси a до 106% решетки, 3 — одноосно-сжатая вдоль оси a до 94% решетки.

вается случай анизотропной деформации, при котором свойства материала претерпевают существенные изменения.

3.1. Свойства недеформированного материала

В данном разделе вначале будут анализироваться электронные свойства недеформированного материала. Точки 1 на рис. 2 соответствуют материалу с недеформированной решеткой. Дисилид хрома является непрямозонным полупроводником с величиной энергетического зазора ~ 0.35 эВ, который образуется между экстремумами 21-й и 22-й зон в точках L и M зоны Бриллюэна. Уровень Ферми совмещен с потолком валентной зоны. В точке L соединение имеет прямой зазор с энергией ~ 0.52 эВ. Полученные данные для материала, не подвергнутого деформации, хорошо согласуются с результатами других теоретических расчетов и экспериментальных исследований [11–13]. Это дает основания полагать, что моделирование напряженной структуры CrSi_2 будет корректно отображать реальное поведение свойств данного полупроводника.

Анализ плотности состояний (рис. 3) показывает, что низкоэнергетическая часть валентной зоны характеризуется главным образом s -состояниями кремния, а вблизи уровня Ферми имеет место гибридизация p -состояний кремния с d -состояниями хрома, тогда как зона проводимости сформирована в основном за счет d -состояний хрома. Именно благодаря тому, что экстремумы валентной зоны и зоны проводимости практически полностью (на 97%) образованы d -состояниями хрома,

получено хорошее согласие значений энергетических зазоров с экспериментом. Как следствие, при оценке величин переходов нет необходимости во введении корреляционных поправок для согласования с экспериментальными данными, поскольку собственные значения функций в точках экстремума претерпевают практически одинаковый корреляционный сдвиг [7,9]. Вклад d -орбиталей кремния, а также s - и p -орбиталей хрома в рассматриваемом диапазоне энергий незначителен, поэтому на рис. 3 их плотности распределения не приводятся.

3.2. Свойства деформированного материала

Полученные для изотропной деформации значения энергий зазоров в зависимости от изменения параметра решетки представлены на рис. 4. Одновременное рас-

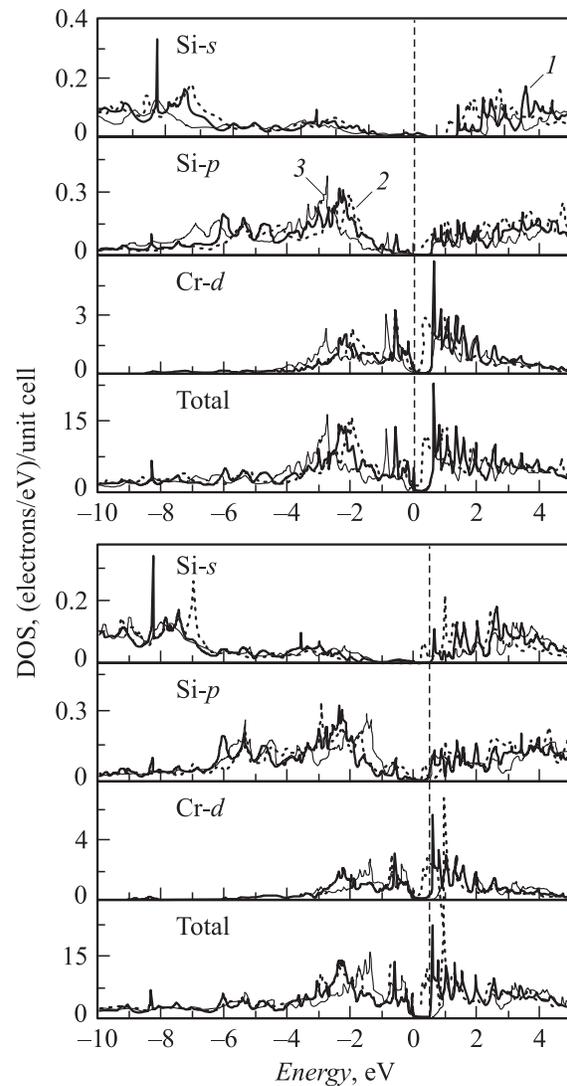


Рис. 3. Плотность состояний (DOS) CrSi_2 при изотропной (вверху) и анизотропной (внизу) деформации: 1 — недеформированная решетка, 2 — растянутая до 106% решетки, 3 — сжатая до 94% решетки.

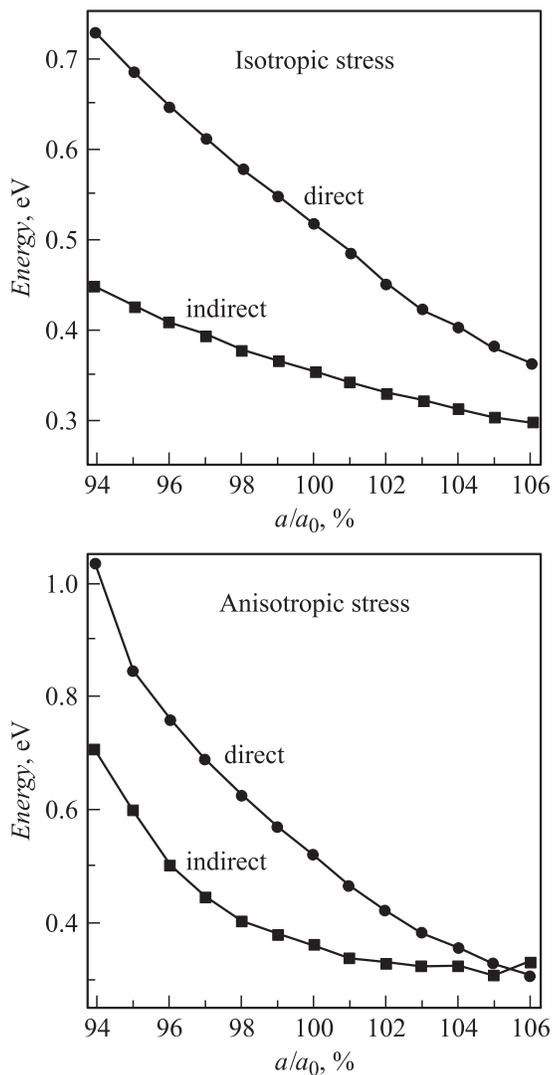


Рис. 4. Тенденции изменения энергии основных прямых и не прямых электронных переходов под воздействием изотропных и анизотропных деформаций.

тяжение решетки CrSi_2 по всем направлениям влияет на дисперсию зон и приводит к уменьшению энергии как непрямого перехода $L-M$, так и прямого перехода $L-L$. При этом верхняя валентная зона и нижняя зона проводимости становятся более пологими, а экстремумы зон менее выраженными. При таком „сглаживании“ зон энергия прямого перехода $L-L$ становится практически равна энергии близлежащего непрямого перехода $L-H$, т. е. в зоне проводимости между точками L и H появляется плоский участок. Изотропное сжатие элементарной ячейки дисилицида хрома в свою очередь ведет к росту значений энергий переходов.

Из рис. 3 очевидно, что по сравнению с недеформированным материалом сжатие решетки ведет к смещению основных пиков плотности состояний в валентную зону, а растяжение — в зону проводимости. Это свидетельствует об уменьшении вероятности перехода электронов

в зону проводимости при сжатии и об увеличении этой вероятности при растяжении, что проявляется в соответственном увеличении и уменьшении значений основных переходов. Важно отметить, что зависимости, отображающие влияние изотропной деформации на величину рассматриваемых переходов, носят практически линейный характер.

При одноосной деформации решетки значительные изменения претерпевают как валентная зона, так и зона проводимости, что особенно заметно в случае сжатия, причем энергия уровня Ферми возрастает с увеличением давления, возникающего при сжатии, и уменьшается при растяжении. Из-за смены положения уровня Ферми наблюдается значительное смещение зон относительно их положения в недеформированном материале. При сжатии решетки до 95% потолок валентной зоны смещается из точки L в точку K , т. е. непрямыми и прямыми будут уже соответственно переходы $K-M$ и $K-K$. Растяжение же решетки более чем на 5% от первоначального состояния приводит к тому, что переходы $L-L$ начинают преобладать над переходами $L-M$, т. е. CrSi_2 становится прямозонным полупроводником с энергией зазора ~ 0.31 эВ. При этом первая зона проводимости и в меньшей степени верхняя валентная зона становятся практически плоскими в направлении $L-H$. Зависимости энергий прямых и не прямых переходов от параметра a при анизотропной деформации представлены на рис. 4. Очевидно, что тенденции поведения зазоров подобны тому, что имеет место при изотропной деформации, однако зависимости носят ярко выраженный нелинейный характер. Такое поведение вызвано более сложным характером деформации, при котором имеет место увеличение межатомного расстояния в плоскости (0001) и его одновременное уменьшение в перпендикулярном направлении. Подобные тенденции поведения энергий переходов отмечены также и для силицида магния Mg_2Si в работе [14], где было показано, что изотропное сжатие решетки приводит к линейному росту энергий прямых и не прямых переходов, тогда как при анизотропных воздействиях зависимости носят нелинейный характер.

Изменения зонной структуры отражаются и на спектрах полной и парциальных DOS (рис. 3). Одноосная деформация приводит к тому, что происходит сдвиг основных пиков в зависимости от кристаллографического направления. В данном случае можно заметить, что сжатие решетки в большей степени оказывает влияние на состояния валентной зоны, в то время как ее растяжение — на состояния зоны проводимости. При этом сдвиг основных пиков отображает изменения величин энергетических зазоров, а изменение их формы связано с разной дисперсией зон. Анализ орбитального состава волновых функций в экстремумах зон показал, что он не претерпевает значительных изменений при анизотропной деформации решетки. Как потолок валентной зоны, так и дно зоны проводимости по-прежнему практически полностью образуются d -электронами хрома.

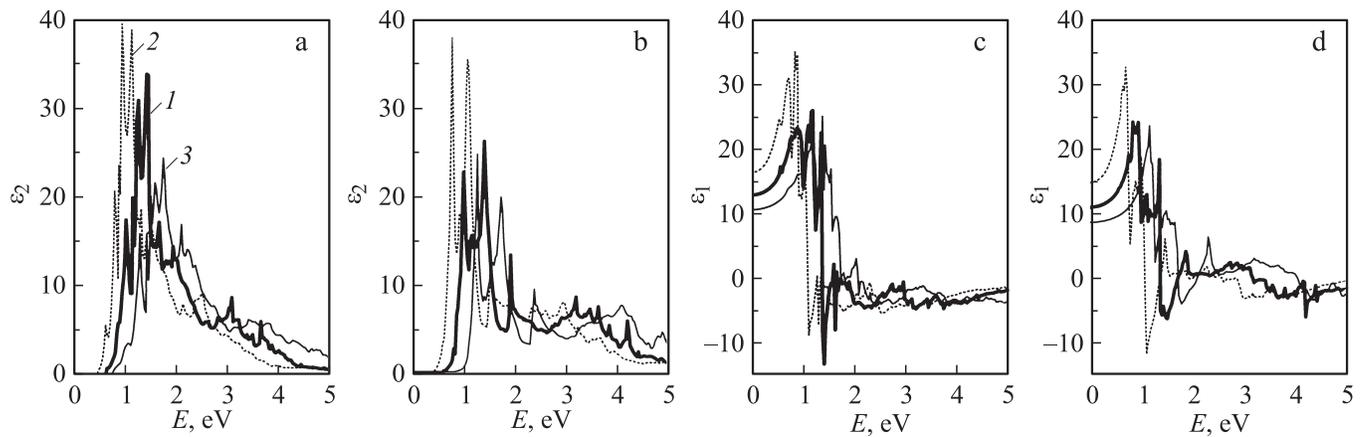


Рис. 5. Мнимая (а, б) и действительная (с, д) части диэлектрической функции CrSi_2 вдоль оси a (а, с) и вдоль оси c (б, д) при изотропной деформации кристаллической решетки: 1 — недеформированная решетка, 2 — растянутая до 106% решетки, 3 — сжатая до 94% решетки.

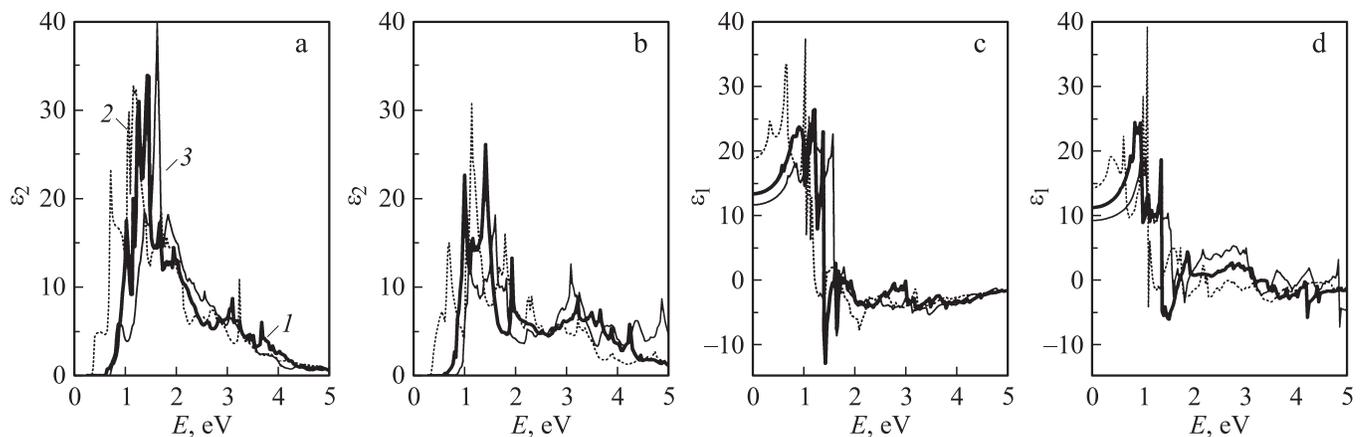


Рис. 6. Мнимая (а, б) и действительная (с, д) части диэлектрической функции CrSi_2 вдоль оси a (а, с) и вдоль оси c (б, д) при одноосной деформации кристаллической решетки: 1 — недеформированная решетка, 2 — растянутая до 106% решетки, 3 — сжатая до 94% решетки.

Оптические свойства CrSi_2 , представленные мнимой (ϵ_2) и действительной (ϵ_1) частями диэлектрической функции на шкале энергий фотонов E для двух направлений поляризации света, показаны на рис. 5 и 6. Хорошая корреляция между экспериментальными данными [12] и теоретическими данными, полученными в настоящей работе, очевидна из рис. 7. Как уже отмечалось, с точки зрения применения в оптоэлектронике наибольший интерес представляет одноосное растяжение, при котором дисилицид хрома превращается в прямозонный полупроводник. В этом случае участок, с которого начинается рост мнимой части диэлектрической функции (ϵ_2), соответствует первому прямому переходу в точке L . Первый пик формируется переходами из верхней валентной зоны в первую зону проводимости в направлении $L-H$. Пики вблизи 0.8 эВ образованы за счет переходов в направлении $M-K$ с большей интенсивностью. Анализ оптического матричного элемента позволяет сделать вывод, что вероятность

первого прямого перехода в точке L крайне мала (на 2 порядка меньше вероятности переходов в направлении $M-K$) и не увеличивается ни при изотропной, ни при одноосной деформации решетки CrSi_2 . Этот факт подтверждается анализом орбитального состава волновых функций в экстремумах зон, согласно которому переход, образованный в основном d -электронами хрома (на 95%), должен быть запрещен в дипольном приближении. Первый интенсивный пик на уровне 0.35 эВ в случае прямозонного материала, по-видимому, образуется за счет увеличения плотности состояний в данном энергетическом диапазоне. Растяжение решетки приводит к увеличению амплитуды основного пика мнимой части диэлектрической функции при направлении поляризации света вдоль оси c и к уменьшению как при изотропном, так и при анизотропном сжатии. Зависимость ϵ_2 в направлении вдоль оси a носит несколько более сложный характер: при изотропном сжатии и анизотропном растяжении амплитуда основного пика умень-

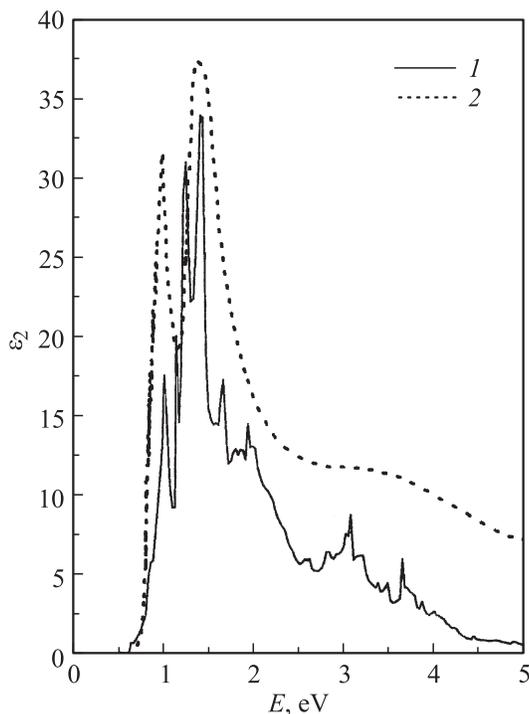


Рис. 7. Рассчитанный (1) и экспериментальный (2) спектры мнимой части диэлектрической функции вдоль оси a ненапряженного CrSi_2 .

шается, при изотропном растяжении и анизотропном сжатии — увеличивается. По-видимому, эти различия вызваны тем, что при анизотропной деформации сжатие решетки вдоль одного из направлений приводит к ее растяжению в другом.

4. Заключение

Характер изменения энергетических электронных зон в полупроводниковом дисилициде хрома контролируется типом деформации его кристаллической решетки: при изотропных деформациях решетки имеет место линейный характер изменения энергий переходов, причем дисилицид хрома остается непрямозонным; одноосная деформация ведет к более сложным трансформациям: при растяжении решетки вдоль оси a до 106% доминирующим становится прямой переход. Анализ оптических свойств свидетельствует о низкой интенсивности прямого перехода и малой вероятности ее увеличения при деформации решетки материала.

Список литературы

- [1] *Semiconducting Silicides*, ed. by V.E. Borisenko (Berlin, Springer, 2000).
- [2] F.Y. Shiau, H.C. Cheng, L.J. Chen. *J. Appl. Phys.*, **59**, 2784 (1986).
- [3] H. Lange. *Phys. St. Sol. (b)*, **201**, 3 (1997).

- [4] N.G. Galkin, T.A. Velichko, S.V. Skripka, A.B. Khrustalev. *Thin Sol. Films*, **280**, 211 (1996).
- [5] N.G. Galkin, A.M. Maslov, S.I. Kosikov, A.O. Talanov, K.N. Galkin. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to NANOMEETING-2001* (Singapore, World Scientific, 2001) p. 190.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. *WIEN97* (Vienna University of Technology, 1997). [Improved and updated Unix version of the original copyright WIEN code: P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey. *Comput. Phys. Commun.*, **59**, 399 (1990)].
- [7] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, V.E. Borisenko. *Phys. Rev. B*, **60**, 16 494 (1999).
- [8] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, V.E. Borisenko, H. Lange. *Europhys. Lett.*, **46**, 376 (1999).
- [9] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, V.E. Borisenko, H. Lange. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 796 (1997).
- [10] 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).
- [11] A.B. Filonov, I.E. Tralle, N.N. Dorozhkin, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, G.V. Petrov, V.M. Anishchik, V.E. Borisenko, *Phys. St. Sol. (b)*, **186**, 209 (1994).
- [12] V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli et al. *Phys. Rev. B*, **46**, 9380 (1992).
- [13] M.C. Bost, J.E. Mahan. *J. Appl. Phys.*, **63**, 839 (1988).
- [14] A.B. Кривошеева, А.Н. Холод, В.Л. Шапошников, А.Е. Кривошеев, В.Е. Борисенко. *ФТП*, **36**, 528 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Semiconducting properties of a CrSi_2 with the strained lattice

A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, A.E. Krivosheev, A.B. Filonov, V.E. Borisenko

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

Abstract The effect of both isotropic and uniaxial deformation of the lattice on electronic and optical properties of an indirect band gap CrSi_2 semiconductor has been investigated by means of the linear plane wave method. The compound has been found to be indirect semiconductor with the energy gap of about 0.3 eV. The tendencies of transition energies change under deformation are similar, but the changes have the obviously nonlinear character in the case of anisotropic deformation; the stretching of the lattice up to 106% along an a axis in this case results in occurrence of direct transition.