

# Особенности зонной структуры полупроводниковых моносилицидов железа, рутения и осмия

© В.Л. Шапошников<sup>¶</sup>, Д.Б. Мигас, В.Е. Борисенко, Н.Н. Дорожкин\*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

\* Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Беларусь

(Получена 14 января 2008 г. Принята к печати 4 марта 2008 г.)

Методом псевдопотенциала проведена оптимизация кристаллической решетки и рассчитаны энергетические зонные спектры моносилицидов железа, рутения и осмия. В результате установлено, что все исследованные соединения являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.17, 0.22 и 0.50 эВ для FeSi, RuSi и OsSi соответственно. Отличительной особенностью зонных структур исследованных материалов является „петля экстремумов“ как в валентной зоне, так и в зоне проводимости в окрестности центра кубической зоны Бриллюэна.

PACS: 72.20-b, 71.20.Nr

## 1. Введение

Долгое время полупроводниковые силициды металлов являются объектом теоретических и экспериментальных исследований. Интерес к этим материалам стимулируется их хорошей технологической совместимостью с кремнием и широким диапазоном изменения ширины запрещенной зоны (от 0.07 до  $\sim 2$  эВ), что делает их перспективными для изготовления различных полупроводниковых приборов [1]. Вместе с этим использование полупроводниковых силицидов в электронике пока ограничено экспериментами по их применению в фотоэлектрических и термоэлектрических преобразователях, светоизлучающих структурах. Одним из сдерживающих факторов является недостаточная изученность их свойств. Наряду с тем что некоторые силициды (например, CrSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) достаточно хорошо исследованы как теоретически, так и экспериментально, данные о свойствах моносилицидов металлов восьмой группы (железа, рутения и осмия) остаются достаточно противоречивыми.

Согласно экспериментальным данным, моносилициды железа (FeSi), рутения (RuSi) и осмия (OsSi) принадлежат к пространственной группе  $P2_13$  и обладают простой кубической решеткой  $B20$ . В элементарной ячейке содержатся четыре кристаллографически эквивалентные позиции для атомов металла и четыре позиции для атомов кремния с координатами  $(u, u, u)$ ,  $(1/2 + u, 1/2 - u, -u)$ ,  $(-u, 1/2 + u, 1/2 - u)$ ,  $(1/2 - u, -u, 1/2 + u)$  [2], приведенные в табл. 1. Данные об электронных свойствах соединений кремния с металлами восьмой группы неоднозначны.

Экспериментальная величина энергетического зазора для RuSi составляет 0.2–0.4 эВ [3], OsSi — больше чем 0.26 эВ [3]. В то же время теоретические расчеты дают ширину запрещенной зоны для FeSi 0.11 [4] и 0.15 эВ [5],

для RuSi 0.21 [6] и 0.48 эВ [7], для OsSi 0.41 эВ [6] и 0.74 эВ [7]. Остаются без определенного ответа и вопросы о характере запрещенной зоны и особенностях зонной структуры названных полупроводников.

Цель данной работы — изучение фундаментальных электронных свойств моносилицидов рутения, железа и осмия с помощью теоретического моделирования из первых принципов.

## 2. Методика расчета

Для полной структурной оптимизации и расчета зонных спектров мы применяли первопринципный метод псевдопотенциала (пакет VASP) [8]. Зона Бриллюэна для простой кубической решетки показана на рис. 1. Учет обменно-корреляционного взаимодействия проводился с использованием обобщенного градиентного приближения (ОГП) [9]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводили с помощью линейного метода тетраэд-

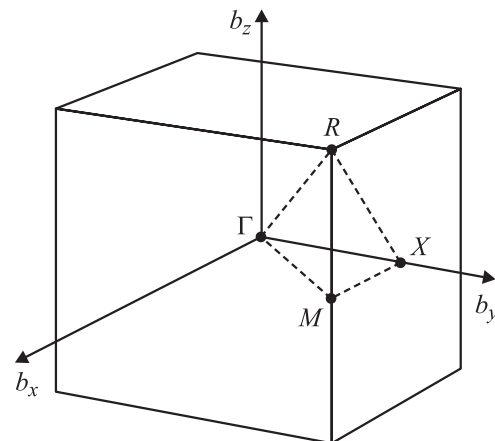
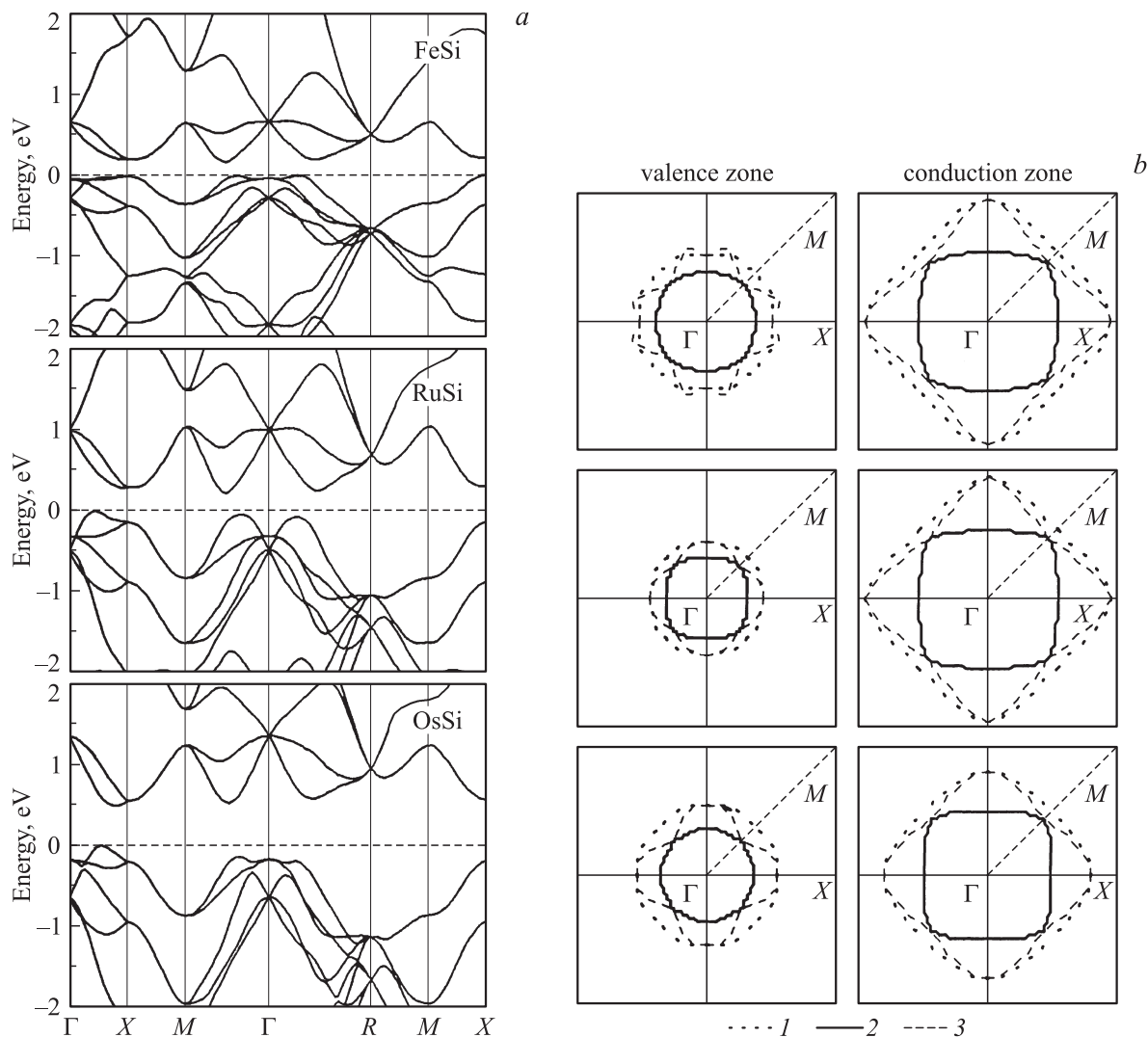


Рис. 1. Зона Бриллюэна для простой кубической решетки. Пунктиром выделена неприводимая часть.

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



**Рис. 2.** *a* — зонная структура моносилцидов железа, рутения и осмия. Нуль на шкале энергий соответствует уровню Ферми. *b* — петли экстремумов в валентной зоне и зоне проводимости в окрестности точки  $\Gamma$ : 1 — в плоскости X– $\Gamma$ –M, 2 — M– $\Gamma$ –R, 3 — R– $\Gamma$ –X.

ров на сетке точек с набором  $12 \times 12 \times 12$ . Полная оптимизация параметров решетки и релаксация атомных позиций была получена путем вычисления сил Хеллмана–Фейнмана и тензора напряжений с использованием метода сопряженного градиента. Сходимость по полной энергии в элементарной ячейке была выше чем 1 мэВ/атом. Расчет зонной структуры вдоль напряжений высокой симметрии кубической зоны Бриллюэна проводился на основе полученных самосогласованных зарядовых плотностей.

### 3. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены постоянные решеток и атомные позиции для исследуемых материалов в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Так как расчеты проводились при условиях, соответствующих

температуре абсолютного нуля, а измерения структурных параметров — при комнатной температуре, для корректного сравнения теоретических и экспериментальных данных необходимо учитывать коэффициент термического расширения исследуемых материалов. Од-

**Таблица 1.** Оптимизированные постоянные решеток (*a*) и атомные позиции (*u*) для моносилцидов железа, рутения и осмия в сравнении с экспериментом [3]

	<i>a</i> , нм		<i>u</i> (Fe, Ru, Os)		<i>u</i> (Si)	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
FeSi	0.44628	0.44890	0.13533	0.13700	0.84056	0.84200
RuSi	0.47495	0.47097	0.12949	0.12800	0.83746	0.83600
OsSi	0.47975	0.47308	0.12329	0.12700	0.83546	0.83900

**Таблица 2.** Положения максимума валентной зоны (МВЗ) и минимума зоны проводимости (МЗП), а также ширина запрещенной зоны (ШЗЗ)

	МВЗ	МЗП	ШЗЗ, эВ
FeSi	$0.5 \times \Gamma-X$	$0.5 \times M-\Gamma$	0.17
RuSi	$0.4 \times \Gamma-X$	$0.5 \times M-\Gamma$	0.22
OsSi	$0.6 \times \Gamma-X$	$0.8 \times \Gamma-X$	0.50

нако такого рода информация отсутствует. В целом проведенные расчеты показали, что ОГП достаточно хорошо описывает структурные свойства материалов. Отклонение постоянных решеток от экспериментальных значений составляет 0.6% для FeSi, 0.8% для RuSi и 1.4% для OsSi, а фракционные атомные позиции различаются только в третьем знаке после запятой.

Результаты расчетов электронных зонных структур вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна показаны на рис. 2, а. Можно отметить, что дисперсия зон возле уровня Ферми для трех соединений почти одинакова, как и в случае других изоструктурных полупроводниковых силицидов (CrSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub> [10] и Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, Os<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> [11]). Как следует из результатов расчета зонной структуры, показанных на рис. 2, а, все моносилициды являются непрямозонными полупроводниками, с экстремумами зон, расположенными вне точек высокой симметрии. Максимум валентной зоны для всех соединений находится в направлении  $\Gamma-X$ , а положение минимума зоны проводимости неодинаково: он находится в направлении  $\Gamma-M$  (FeSi, RuSi) и в  $\Gamma-X$  (OsSi), хотя минимумы в данных направлениях очень близки по энергиям.

Величины энергетических зазоров представлены в табл. 2. Имеет место увеличение ширины запрещенной зоны в ряду железо–рутений–осмий. Аналогичные тенденции наблюдались в рядах соединений  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -OsSi<sub>2</sub> [12], Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> и Os<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> [11]. Для силицида железа наши результаты хорошо качественно и количественно коррелируют как с экспериментальными, так и теоретическими данным других авторов. Для моносилицидов рутения и осмия рассчитанные зонные спектры качественно повторяют данные из работы [7], однако полученные нами величины зазоров ближе к эксперименту [3].

Отличительной особенностью исследуемых моносилицидов является то, что их зонные структуры характеризуются наличием ряда экстремумов как в валентной зоне, так и зоне проводимости в окрестности точки  $\Gamma$ . Детальный анализ дисперсии последней валентной зоны и первой зоны проводимости показал отсутствие обычного максимума (минимума) в отдельной  $k$ -точке зоны Бриллюэна. Вместо этого были выявлены „петли экстремумов“, характеризующиеся неразрывными изоэнергетическими контурами в плоскостях  $X-\Gamma-M$ ,  $M-\Gamma-R$  и  $R-\Gamma-X$  (рис. 2, б). Подобная картина ранее

наблюдалась лишь для силицида кальция Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> [13]. Для остальных полупроводниковых силицидов подобные петли не обнаружены [1].

Проведенный анализ плотностей электронных состояний показывает, что состояния вблизи дна валентной зоны практически полностью определяются  $s$ -электронами кремния, в районе уровня Ферми наблюдается гибридизация  $d$ -электронов металла с  $p$ -электронами кремния, состояния зоны проводимости вблизи уровня Ферми характеризуются гибридизацией  $d$ -электронов металла с  $s$ - и  $p$ -электронами кремния.

## 4. Заключение

Проведенные расчеты показали, что моносилициды железа, рутения и осмия являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.17, 0.22 и 0.50 эВ соответственно. Зонные структуры всех трех соединений характеризуются „петлями экстремумов“ как в валентной зоне, так и в зоне проводимости в окрестности точки  $\Gamma$ . Обнаруженные особенности дисперсии в зоне — „петли экстремумов“ — возможно окажутся существенными при анализе транспортных и термоэлектрических свойств исследованных моносилицидов.

## Список литературы

- [1] *Semiconducting Silicides*, ed. by V.E. Borisenko (Springer, Berlin, 2000).
- [2] P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985).
- [3] B. Buschinger, W. Guth, M. Weiden, C. Geibel, F. Steglich, V. Vescoli, L. Degiorgi, R.C. Wassilew. *J. Alloys Comp.*, **262–263**, 238 (1997); H. Hohl, A.P. Ramires, C. Goldmann, G. Ernst, E. Bucher. *J. Alloys Comp.*, **278**, 39 (1998); V. Vescoli, L. Degiorgi, B. Buschinger, W. Guth, C. Geibel, F. Steglich. *Sol. St. Commun.*, **105**, 367 (1998).
- [4] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **47**, 13 114 (1993).
- [5] E.G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podloucky. *Phys. Rev. B*, **59**, 12 860 (1999).
- [6] Y. Imai, A. Watanabe. *J. Alloys Comp.*, **417**, 173 (2006).
- [7] H. Guo-Min, L. Shu-Ping, H. Mei-Chun. *Chin. Phys. Lett.*, **18**, 1389 (2001).
- [8] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **49**, 14 251 (1994).
- [9] J. Perdew, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **45**, 13 244 (1992).
- [10] 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. Status Solidi B*, **186**, 209 (1994).
- [11] D.B. Migas, L. Miglio, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko. *Phys. Status Solidi B*, **231**, 171 (2002).
- [12] D.B. Migas, L. Miglio, W. Henrion, M. Rebien, F. Marabelli, B.A. Cook, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko. *Phys. Rev. B*, **64**, 075 208 (2001).
- [13] D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, A.B. Filonov, N.N. Dorozhkin, V.E. Borisenko. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 346 207 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

## **Band structure peculiarities of semiconducting iron, ruthenium and osmium monosilicides**

*V.L. Shaposhnikov, D.B. Migas, V.E. Borisenko,  
N.N. Dorozhkin\**

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

\* Belarusian State University,  
220050 Minsk, Belarus

**Abstract** Crystal lattice optimization as well as energetic band spectra calculation of iron, ruthenium and osmium monosilicides has been performed by pseudopotential method. As a result all compounds were found to be indirect-gap semiconductors with energy gaps of 0.17, 0.22 and 0.50 eV for FeSi, RuSi and OsSi respectively. The special feature of the band structures of investigated materials is the „loop of extrema“ both in the valence and conduction bands near the center of the cubic Brillouin zone.