

5 Полупроводниковые силициды и наноструктуры на их основе

В современной микро- и нанoeлектронике кремний является основным материалом, но он имеет существенное ограничение для применения в оптоэлектронике из-за своего непрямозонного характера запрещённой зоны. Тем не менее, можно перечислить несколько путей, которые способны привести к получению эффективного излучения в приборах электронной техники, изготовленных с использованием традиционной кремниевой технологии. Первый из них, и наиболее логичный, заключается в интегрировании прямозонных соединений $A^{III}B^V$, таких как арсенид галлия, в качестве светоизлучающего материала на подложку кремния. Второй способ подразумевает использование силицидов, которые хорошо совместимы с кремниевой технологией. И, наконец, ещё один перспективный и наиболее активно исследуемый сейчас способ – это применение наноструктур на основе кремния и полупроводниковых силицидов.

Получение плёнок арсенида галлия на подложке кремния возможно с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако большое расхождение параметров решётки (около 4 %) и коэффициентов термического расширения арсенида галлия и кремния препятствует гетероэпитаксиальному росту высококачественных слоёв арсенида галлия на кремнии. Оказалось, что плотность дислокаций в плёнках арсенида галлия достигала 10^{10} см^{-2} , а при охлаждении образовывались трещины. Таким образом, необходимо подобрать буферный слой между плёнкой арсенида галлия и кремниевой подложкой, чтобы уменьшить механическое напряжение, накопленное в плёнке арсенида галлия из-за расхождения параметров решёток, и подавить образование дефектов и трещин вследствие разницы коэффициентов термического расширения. Эти проблемы свойственны не только для арсенида галлия, но и для других соединений $A^{III}B^V$ при их гетероэпитаксиальном росте на кремнии. В диссертации этот подход рассматриваться не будет, а основное внимание сосредоточено на полупроводниковых силицидах и кремниевых наноструктурах в виде нанопроводов.

На сегодняшний день известно более чем о 180 силицидах, многие из которых обладают металлическими свойствами. Металлические силициды достаточно широко используются в микроэлектронике. В качестве примера можно указать силицид платины, который применяют для образования как омического, так и выпрямляющего контакта с кремнием. Дисициды титана и кобальта, обладая низким удельным сопротивлением, используются для локальных межсоединений. Гетероструктуры $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ обладают уникальными свойствами фокусирования электронов и дырок во время их баллистического транспорта через интерфейс.

Соединения кремния с некоторыми металлами из II, VI, VII и VIII групп периодической системы элементов Менделеева образуют полупроводниковые силициды. Все известные полупроводниковые силициды формируют следующий ряд: Mg_2Si , Ca_2Si , Ca_3Si_4 , BaSi_2 , CrSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 , MnSi_x , $\text{ReSi}_{1.75}$, FeSi , RuSi , OsSi , Ru_2Si_3 , Os_2Si_3 , $\beta\text{-FeSi}_2$, OsSi_2 и Ir_3Si_5 . Монокристаллические и поликристаллические плёнки, преципитаты и монокристаллы этих силицидов получают, используя различные методы, широко применяемые при изготовлении кремниевых полупроводниковых приборов: твёрдофазная эпитаксия, осаждение из парогазовой смеси, молекулярно-лучевая эпитаксия, ионная имплантация и их всевозможные модификации.

В данной лекции детально рассмотрены особенности зонных структур и зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической функции от энергии фотонов всех

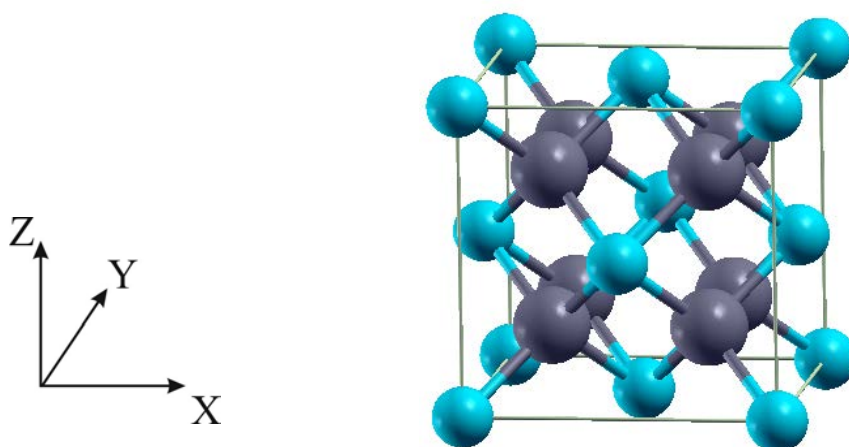
полупроводниковых силицидов. Также рассмотрены вопросы формирования наноструктур на основе полупроводниковых силицидов и их свойств.

5.1 Силициды металлов II группы

5.1.1 Mg_2Si

Проведённые оптические измерения указывают на непрямозонный характер запрещённой зоны силицида марганца (Mg_2Si). Значения непрямого перехода варьируются от 0,60 эВ до 0,66 эВ при температуре около 90 К, а при комнатной температуре они увеличиваются до 0,74 эВ. Эксперименты по измерению электросопротивления выявили схожие величины ширины запрещённой зоны: 0,65 – 0,70 эВ, 0,77 эВ и 0,78 эВ. Теоретические расчёты зонной структуры Mg_2Si проводились на протяжении 40 лет с применением различных методов, однозначно указывая на непрямозонный характер запрещённой зоны с первым непрямым переходом между точками Γ (максимум валентной зоны) и X (минимум зоны проводимости). Рассчитанные величины ширины запрещённой зоны варьируются в диапазоне 0,37 – 1,3 эВ. Недавно проведённые расчёты с помощью метода ЛППВ указали на ещё меньшее значение ширины запрещённой зоны – 0,19 эВ. Тем не менее, расчёт зонного энергетического спектра Mg_2Si с учётом многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения позволил получить значение энергетического зазора, равного 0,65 эВ, что хорошо сочетается с экспериментальными данными. При сравнении результатов расчётов, полученных с учётом и без учёта многочастичного взаимодействия, оказалось, что дисперсия зон у края валентной зоны и у края зоны проводимости практически не меняется. Расчёт диэлектрической функции в рамках GW-приближения, с учётом электронно-дырочного взаимодействия и эффектов локального поля, выявил влияние экситонов на позицию и магнитуду пиков и показал хорошее соответствие с экспериментальными данными.

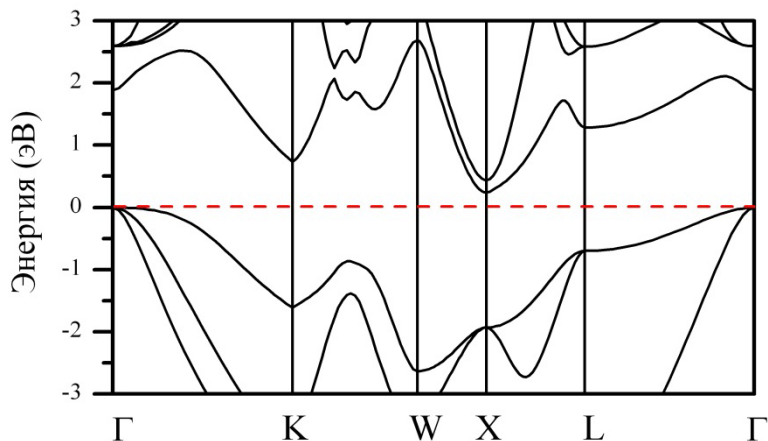
Кристаллизация Mg_2Si приводит к образованию кубической гранецентрированной решётки (структурный тип антифлюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$), а элементарная ячейка содержит одну формульную единицу. Параметр решётки a после структурной оптимизации оказался равным 6,360 Å и близким к экспериментальным значениям – 6,391 Å. Для наглядности, на рисунке 5.1 представлена элементарная ячейка в прямоугольных основных векторах.



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Серые и большие шары обозначают атомы магния

Рисунок 5.1 – Элементарная ячейка Mg_2Si

Зонная структура Mg_2Si показана на рисунке 5.2. Она рассчитывалась вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей кубической гранецентрированной решётке, и имеет непрямой переход между максимумом валентной зоны в точке Γ и минимумом зоны проводимости в точке X . Значение ширины запрещённой зоны оказалось равным 0,24 эВ, что меньше экспериментальных значений, хотя сопоставимо с результатами других расчётов.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны
Рисунок 5.2 – Зонная структура Mg_2Si

Зависимость ϵ_2 и ϵ_1 от энергии фотонов показана на рисунке 5.3.

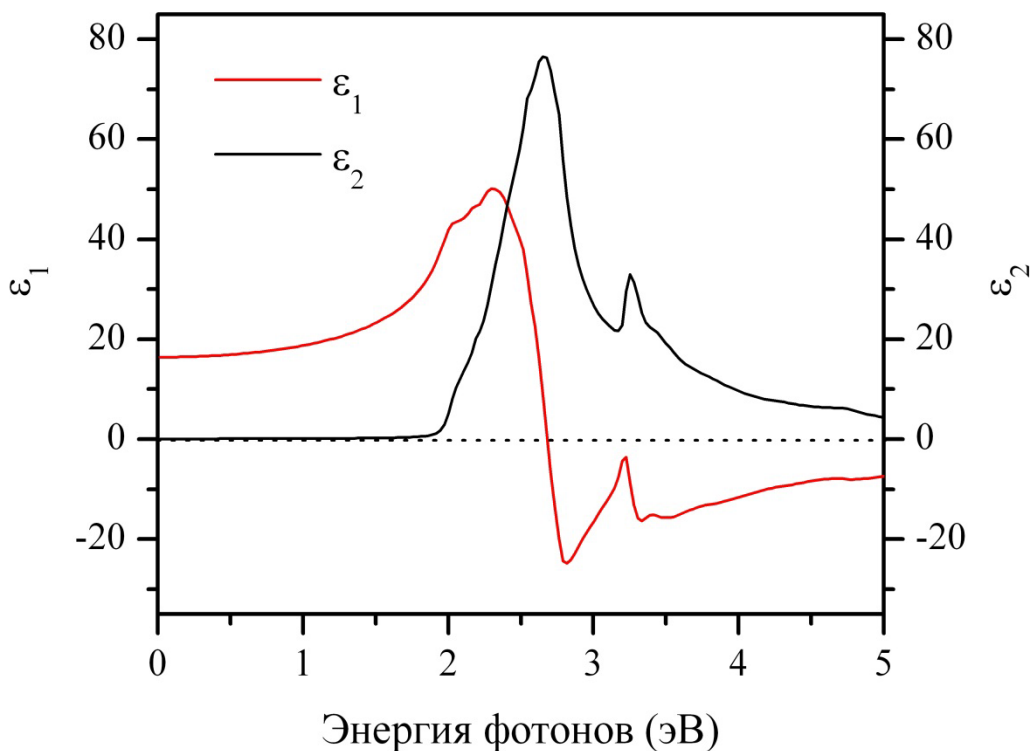
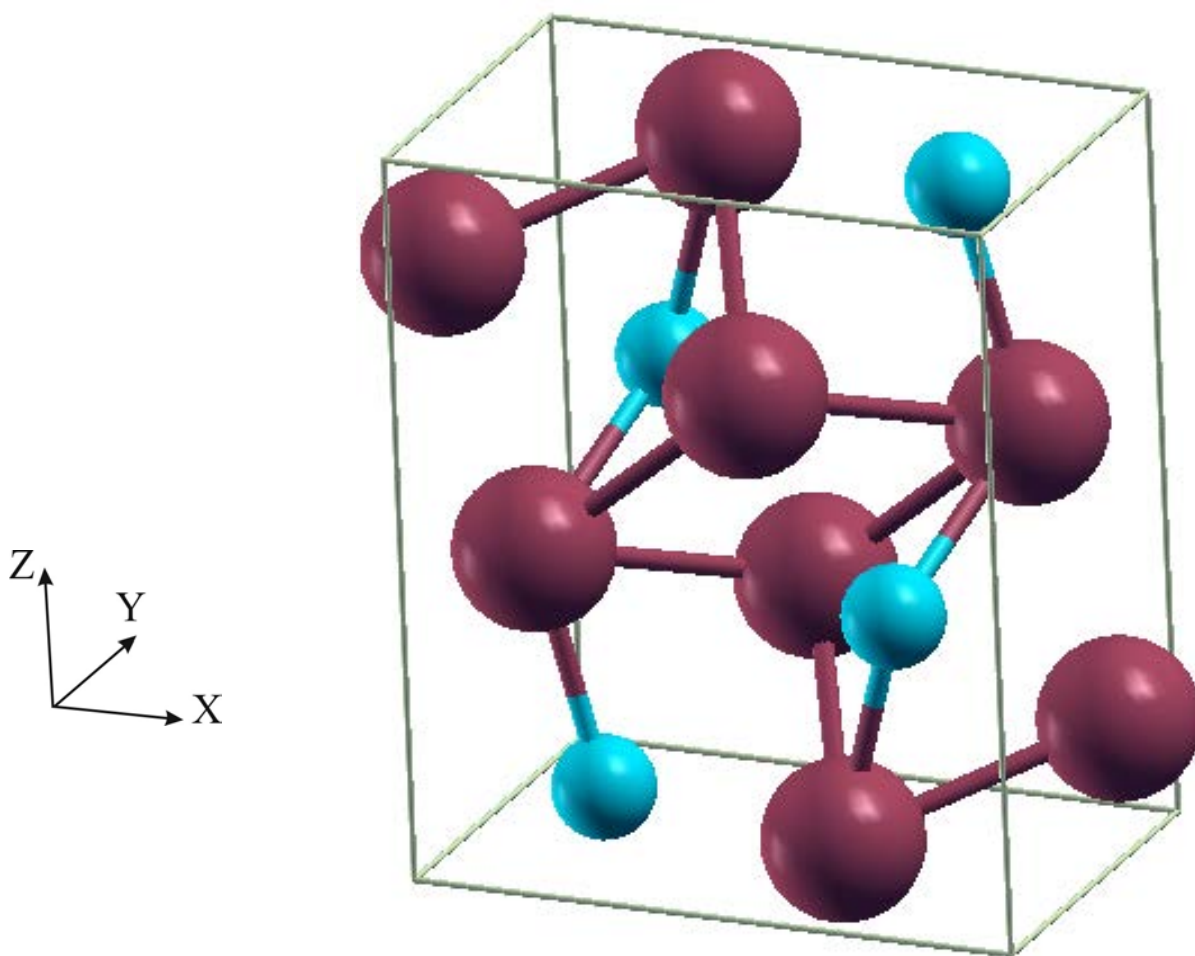


Рисунок 5.3 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 Mg_2Si от энергии фотонов

5.1.2 Ca₂Si

Данные о Ca₂Si разрозненны и противоречивы. На основании расчётов, выполненных методом ЛМТО, Ca₂Si считался полуметаллом, что не подтверждалось результатами фотоэмиссионных экспериментов. С другой стороны, измерения электросопротивления показали наличие запрещённой зоны с шириной около 1,9 эВ, но кристаллическая структура этого силицида точно не установлена. Расчёт зонной структуры Ca₂Si с помощью метода ПП предсказал наличие запрещённой зоны, характеризующейся прямым переходом 0,36 эВ в точке Г. Учёт многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения позволил дать более точную оценку ширины запрещённой зоны, которая составила 1,02 эВ. Расчёт диэлектрической функции с использованием энергетического спектра, полученного в рамках GW-приближения, и с учётом эффектов локального поля выявил значительную анизотропию.

Ca₂Si характеризуется простой орторомбической структурой (пространственная группа *Pnma*), а не кубической, как у Mg₂Si. Экспериментальные параметры решётки указаны в таблице 5.1, где также приведены значения, полученные после полной структурной оптимизации. Элементарная ячейка, показанная на рисунке 5.4, имеет 4 формульных единицы, где 12 атомов сгруппированы в 3 химически неэквивалентные позиции по 4 атома в каждой (Ca1, Ca2 и Si соответственно).



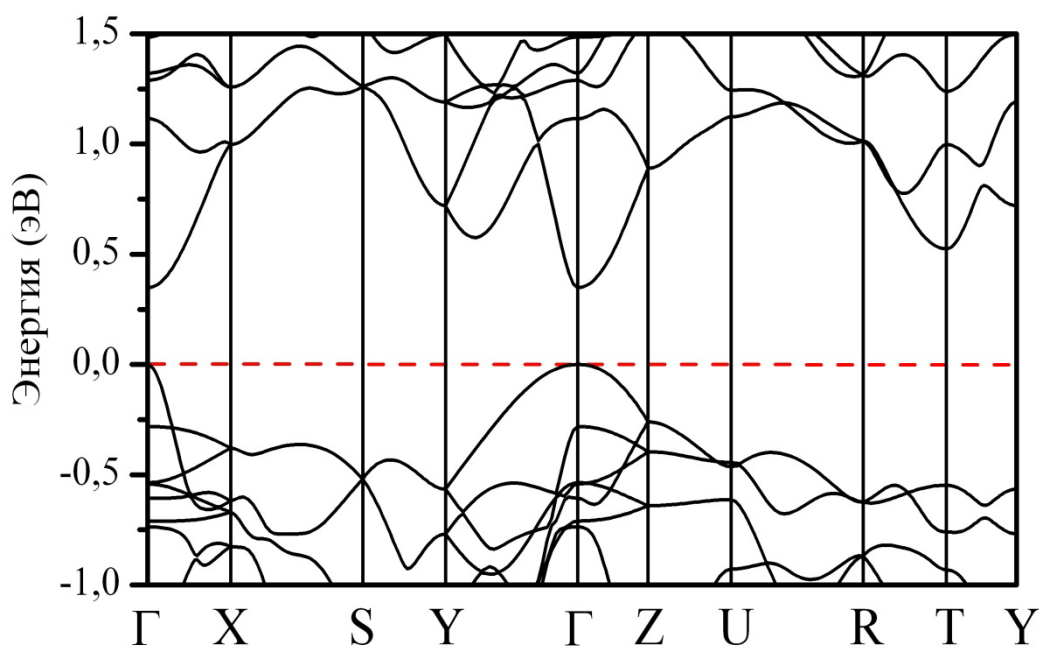
Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Бордовые и бóльшие шары обозначают атомы кальция

Рисунок 5.4 – Элементарная ячейка Ca₂Si

Таблица 5.1 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a , b и c , Å) Ca_2Si

	a	b	c
Эксперимент [57]	7,667	4,799	9,002
Эксперимент [58]	7,691	4,816	9,035
Теория	7,618	4,793	9,001

Зонная структура Ca_2Si , рассчитанная вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей простой орторомбической решётке, представлена на рисунке 5.5. Количество валентных электронов в системе оказалось равным 32, что привело к формированию запрещённой зоны между 16-ой и 17-ой зонами. Зонная структура обладает прямым переходом в точке Γ , а ширина запрещённой зоны составляет 0,35 эВ. Следует отметить, что нижняя по энергии зона проводимости имеет два локальных минимума в точках Γ и $0,2 \times Y-\Gamma$, которые на несколько мэВ лежат выше по энергии. Анализ электронных состояний показал, что d -состояния атомов кальция и p -состояния атомов кремния доминируют в максимуме валентной зоны, а d -состояния атомов кальция и кремния характеризуют минимум зоны проводимости.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.5 – Зонная структура Ca_2Si

Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 от энергии фотонов для Ca_2Si , приведённые на рисунке 5.6, сигнализируют о существенной оптической анизотропии этого силицида. Легко заметить, что форма спектров ϵ_2 и ϵ_1 для $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$ и $\mathbf{E}||\mathbf{zz}$ поляризаций света подобна в отличие, от соответствующих спектров для $\mathbf{E}||\mathbf{yy}$. В последнем случае резкий рост значений ϵ_2 в виде порога и пик на ϵ_1 проявляются при энергии фотонов 0,65 эВ и указывают на наличие активного поглощения на прямом переходе, который обладает большой силой осцилляторов. Для $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$ и $\mathbf{E}||\mathbf{zz}$ резкий рост значений ϵ_2 происходит при энергии фотонов более 1 эВ и ассоциируется с формой комбинированной плотности состояний. Так как

первый прямой переход в точке Г имеет энергию 0,35 эВ, а при этой энергии фотонов не наблюдается никаких особенностей на кривых ε_2 и ε_1 , то он, скорее всего, обладает очень малой силой осцилляторов. Последнее предположение подтвердилось практически нулевым значением дипольного матричного элемента. Представленные зависимости и особенности диэлектрической функции близки к тем, которые получены на основе расчёта энергетического спектра в рамках GW-приближения и с учётом эффектов локального поля.

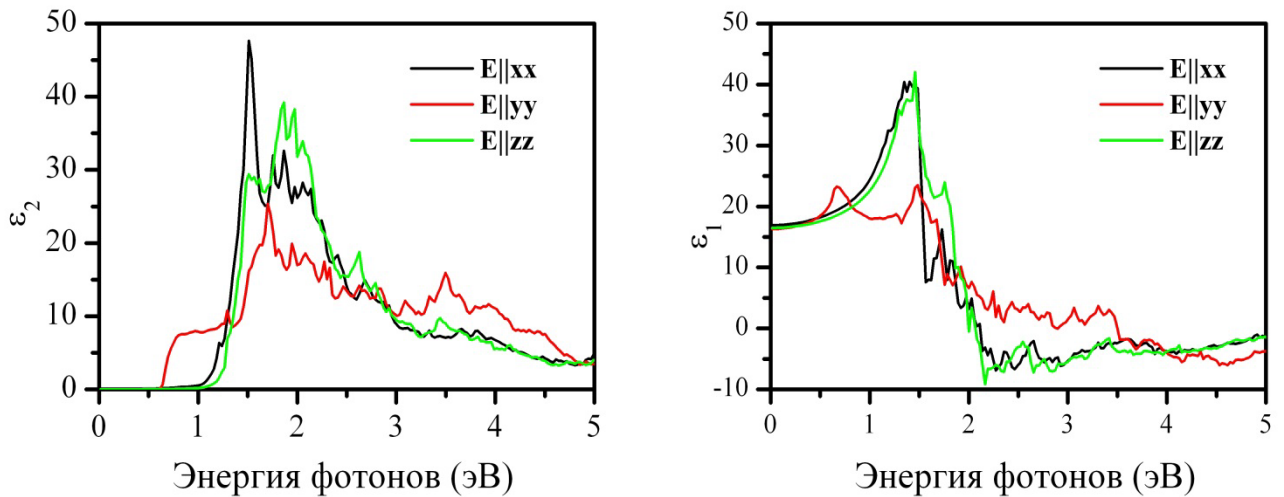


Рисунок 5.6 – Зависимости ε_2 и ε_1 Ca_2Si от энергии фотонов для различной поляризации света

Рассмотрим подробно, почему первый прямой переход в точке Г характеризуется малой силой осцилляторов, и идентифицируем переход, ответственный за особенности в спектрах ε_2 и ε_1 при энергии фотонов 0,65 эВ. В таблице 5.2 представлен орбитальный характер электронных состояний для некоторых переходов в точке Г. Проведем исследование дипольных матричных элементов для переходов между различными зонами. Переход между 16-ой и 17-ой зонами имеет основные вклады от следующих матричных элементов: $\langle 3z^2 - r^2 | z | z \rangle$, $\langle xz | z | z \rangle$ для атомов кальция в позиции Ca1, $\langle x | x | x^2 - y^2 \rangle$, $\langle x | z | xz \rangle$ для атомов кальция в позиции Ca2 и $\langle y | y | x^2 - y^2 \rangle$ для атомов кремния. Численные оценки указанных выше дипольных матричных элементов показали их незначительные значения. В то время как матричные элементы $\langle y | y | x^2 - y^2 \rangle$ от атомов кальция в позициях Ca1 и Ca2 для перехода между 15-ой и 17-ой зонами в точке Г оказались существенными. Это привело к сильному поглощению излучения при 0,65 эВ и к появлению порога на ε_2 кривой и пика ε_1 кривой для $\mathbf{E}||yy$ (рисунок 5.6). Значительная разница интенсивностей переходов между 16-ой и 17-ой зонами и между 15-ой и 17-ой зонами в точке Г обусловлена недостатком *p*-состояний атомов кальция в 16-ой зоне по сравнению с 15-ой зоной (таблица 5.2).

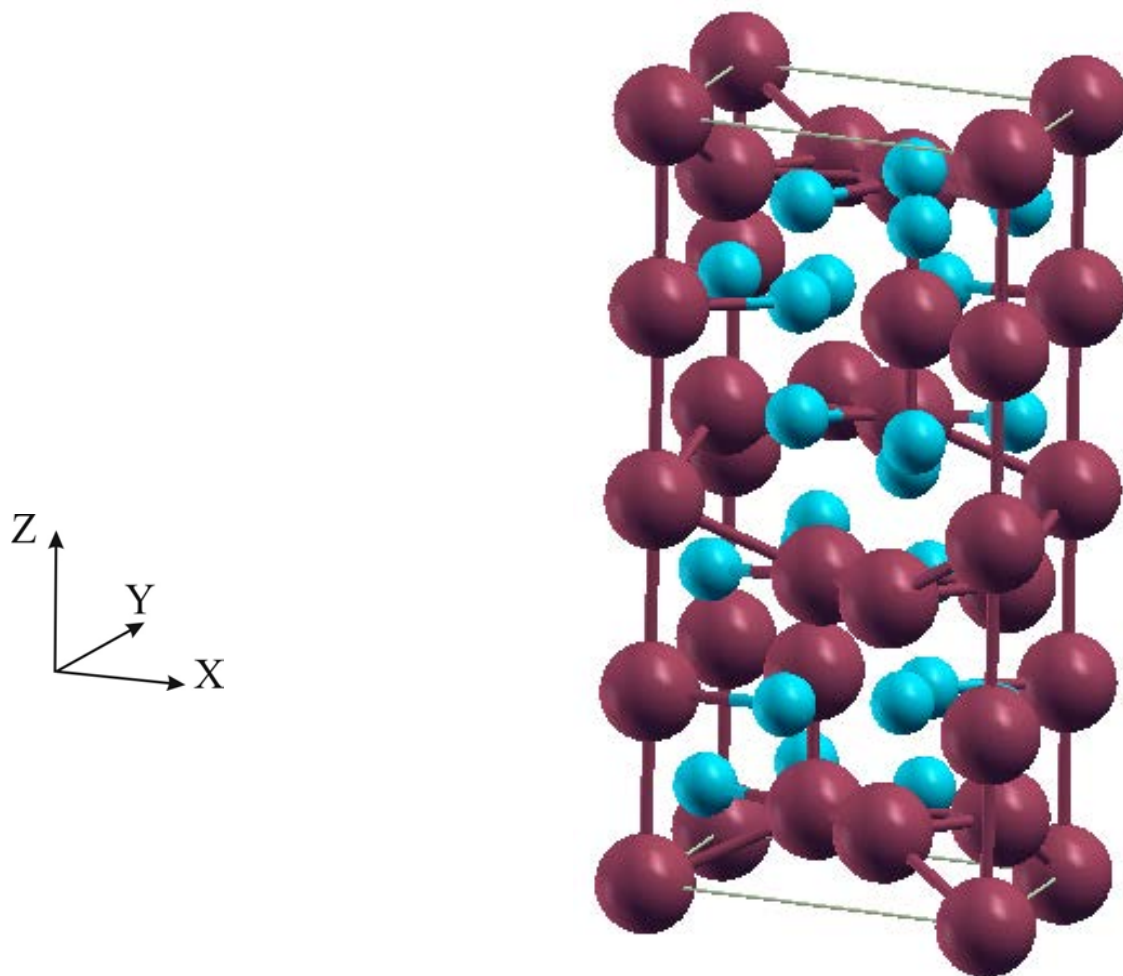
Таблица 5.2 – Орбитальный характер и заселённости (%) состояний в точке Г. Собственные значения (эВ) зон также указаны. Более 50 % заряда перетекло из маффин-тин сфер в межсферное пространство

		Валентная зона		Зона проводимости	
Номер зоны		15	16	17	18
Позиция \ Энергия		-0,28	0,00	0,35	1,12
Ca1	<i>s</i>		(0,1)	(4,8)	(2,9)
	<i>p</i>	<i>y</i> (8,1)	<i>x</i> (0,3) <i>z</i> (0,1)	<i>x</i> (0,6) <i>z</i> (0,7)	<i>x</i> (0,1) <i>z</i> (4,2)
	<i>d</i>	<i>xy</i> (0,4) <i>yz</i> (2,4)	$3z^2-r^2$ (12,2) x^2-y^2 (1,7) <i>xz</i> (1,4)	$3z^2-r^2$ (0,5) x^2-y^2 (10,4) <i>xz</i> (0,6)	$3z^2-r^2$ (0,3) x^2-y^2 (3,7) <i>xz</i> (0,3)
Ca2	<i>s</i>		(0,1)	(3,1)	(2,6)
	<i>p</i>	<i>y</i> (8,2)	<i>x</i> (1,9) <i>z</i> (0,1)	<i>x</i> (0,6) <i>z</i> (0,3)	<i>x</i> (2,3) <i>z</i> (1,2)
	<i>d</i>	<i>xy</i> (0,4) <i>yz</i> (0,3)	$3z^2-r^2$ (3,8) x^2-y^2 (1,4) <i>xz</i> (1,1)	$3z^2-r^2$ (0,3) x^2-y^2 (20,8) <i>xz</i> (4,1)	$3z^2-r^2$ (9,7) x^2-y^2 (1,6) <i>xz</i> (15,8)
Si	<i>s</i>		(0,1)	(0,1)	(1,4)
	<i>p</i>	<i>y</i> (31,2)	<i>x</i> (30,3) <i>z</i> (0,1)	<i>x</i> (0,1) <i>z</i> (0,6)	<i>x</i> (0,5) <i>z</i> (3,7)
	<i>d</i>	<i>xy</i> (0,1) <i>yz</i> (0,2)	$3z^2-r^2$ (0,2) x^2-y^2 (0,1) <i>xz</i> (0,1)	$3z^2-r^2$ (0,1) x^2-y^2 (2,3) <i>xz</i> (0,2)	$3z^2-r^2$ (0,6) x^2-y^2 (0,1) <i>xz</i> (0,9)

5.1.3 Ca₃Si₄

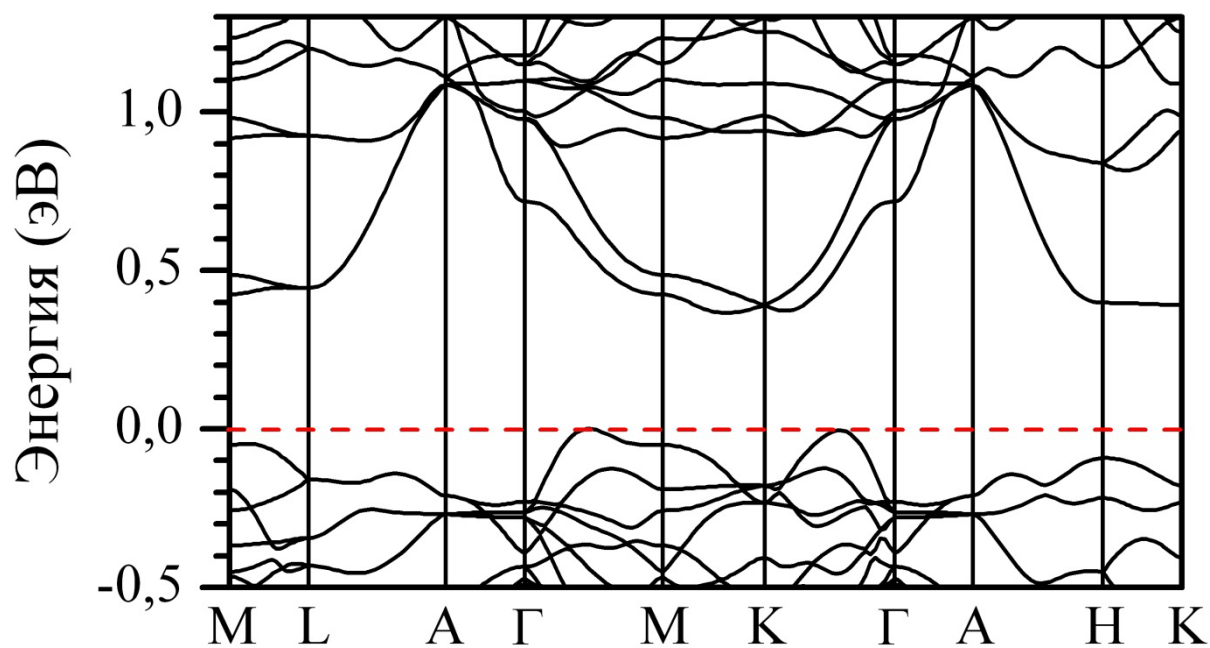
Совсем недавно фазовая диаграмма системы Ca–Si дополнилась новым соединением – Ca₃Si₄ – ранее неизвестным. Ca₃Si₄ обладает гексагональной структурой (пространственная группа P6₃/m). Элементарная ячейка, представленная на рисунке 5.7, состоит из 6 формульных единиц, где атомы кальция и кремния имеют соответственно 4 химически неэквивалентные позиции. Параметры решётки экспериментально определены как: $a=8,541 \text{ \AA}$ и $c=14,906 \text{ \AA}$. После полной структурной оптимизации они оказались равны $a=8,534 \text{ \AA}$, $c=14,881 \text{ \AA}$ и очень близки к экспериментальным данным. Никаких деталей о зонной структуре и оптических свойствах Ca₃Si₄ не известно.

Зонная структура Ca₃Si₄, построенная вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей гексагональной решётке, показана на рисунке 5.8. Данный силицид оказался непрямозонным полупроводником, причём ширина запрещённой зоны составила 0,37 эВ. Максимум валентной зоны находится в точке 0,4×Г–М, а минимум зоны проводимости в точке 0,7×М–К. Следует отметить, что верхняя по энергии валентная зона обладает двумя максимумами в точках 0,4×Г–М и 0,6×К–Г, которые очень близки по энергии. Нижняя по энергии зона проводимости также характеризуется двумя ярко выраженными минимумами в точках 0,7×М–К и 0,2×К–Г, которые разделены всего несколькими мэВ. Более того, нижняя по энергии зона проводимости имеет сегменты, вдоль которых наблюдается незначительная дисперсия (М–L, М–К и Н–К) и вдоль которых дисперсия значительна (L–A, A–Г, Г–М, К–Г и A–Н).



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Бордовые и бóльшие шары обозначают атомы кальция

Рисунок 5.7 – Элементарная ячейка Ca_3Si_4



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.8 – Зонная структура Ca_3Si_4

На рисунке 5.9 представлены зависимости ϵ_2 и ϵ_1 от энергии фотонов. В отличие от Ca_2Si (рисунок 5.6) диэлектрическая функция Ca_3Si_4 не проявляет существенной анизотропии для $\mathbf{E}_\perp\mathbf{zz}$ и $\mathbf{E}\parallel\mathbf{zz}$ поляризации света. Например, ϵ_2 зависимости для $\mathbf{E}_\perp\mathbf{zz}$ и $\mathbf{E}\parallel\mathbf{zz}$ очень схожи: быстрый старт значений начинается около 0,5 эВ, при 1,1 эВ наблюдается основной максимум, за которым следует наклон к меньшим значениям. Быстрый старт значений ϵ_2 при энергии фотонов около 0,5 эВ обусловлен прямыми переходами в точках L и K, обладающими существенной силой осцилляторов. Последнее утверждение основывается на том факте, что в этих точках верхняя по энергии валентная зона и нижняя по энергии зона проводимости характеризуется p - и d -состояниями атомов кальция и s -, p - и d -состояниями атомов кремния соответственно.

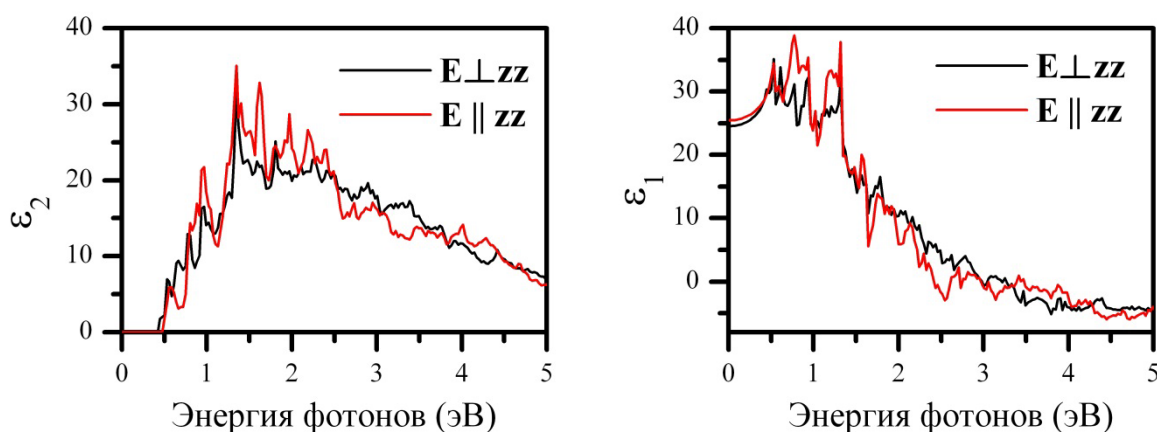
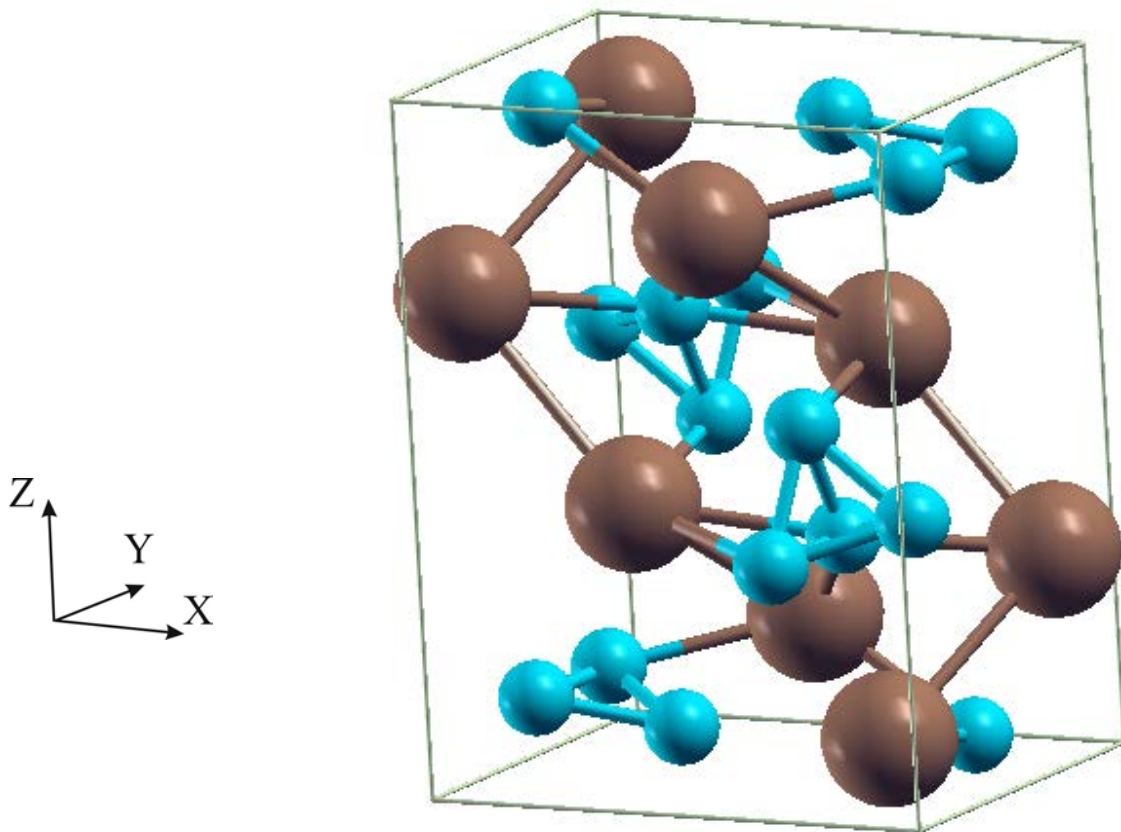


Рисунок 5.9 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 Ca_3Si_4 от энергии фотонов для различной поляризации света

5.1.4 BaSi_2

В соответствии с измерениями электросопротивления было обнаружено, что силицид бария (BaSi_2) обладает шириной запрещённой зоны около 1,3 эВ. Измерения коэффициента оптического поглощения указали на непрямозонный характер запрещённой зоны, где первый непрямой переход оказался равным 1,15 эВ, а первый прямой переход – 1,25 эВ. Ещё одно исследование оптических свойств BaSi_2 предсказало первый непрямой переход с величиной 1,3 эВ.

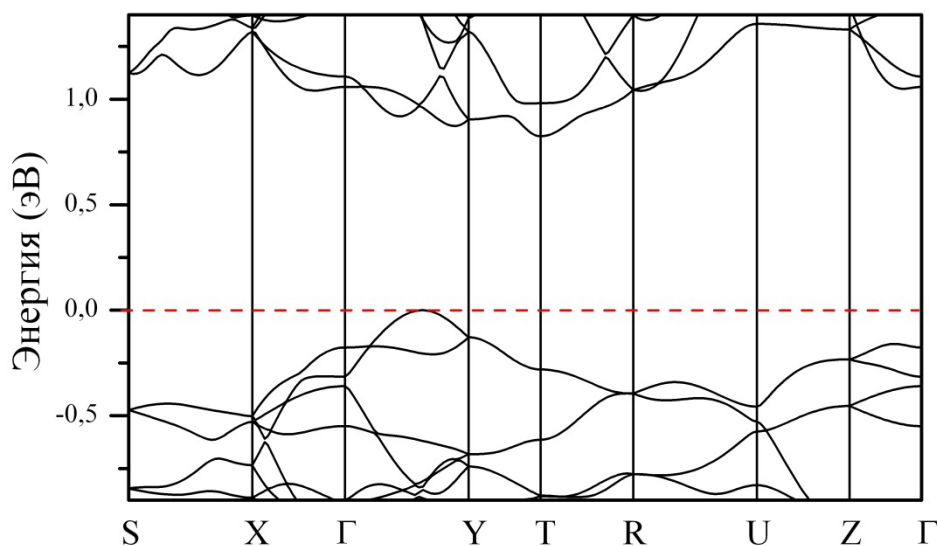
BaSi_2 обладает простой орторомбической структурой (пространственная группа $Pnma$). На рисунке 5.10 показана элементарная ячейка, которая содержит 8 формульных единиц, а атомы бария и кремния сгруппированы соответственно в 2 и в 3 химически неэквивалентных типа. Параметры решётки оказались равными $a=8,942 \text{ \AA}$, $b=6,733 \text{ \AA}$ и $c=11,555 \text{ \AA}$ и $a=8,92 \text{ \AA}$, $b=6,80 \text{ \AA}$ и $c=11,58 \text{ \AA}$. После полной оптимизации кристаллической структуры параметры решётки ($a=9,077 \text{ \AA}$, $b=6,786 \text{ \AA}$ и $c=11,644 \text{ \AA}$) претерпели лишь незначительные изменения по отношению к экспериментальным значениям.



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Коричневые и бóльшие шары обозначают атомы бария

Рисунок 5.10 – Элементарная ячейка BaSi_2

Зонная структура BaSi_2 , построенная вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей простой орторомбической решётке, представлена на рисунке 5.11. Очевидно, что BaSi_2 является непрямозонным полупроводником, где максимум валентной зоны находится в точке $0,7 \times \Gamma - Y$, а минимум зоны проводимости – в точке T. Значение ширины запрещённой зоны оказалось равным 0,83 эВ. К особенностям зонной структуры следует отнести второй локальный минимум зоны проводимости в окрестности точки Y, который на 0,05 эВ лежит выше по энергии, чем основной минимум в точке T. Прямые переходы в точках $0,7 \times \Gamma - Y$, Γ , Y и T равны соответственно 0,95 эВ, 1,23 эВ, 1,04 эВ и 1,10 эВ. Недооценка ширины запрещённой зоны по сравнению с экспериментальными значениями составляет около 30 %, что типично для первопринципных методов без учёта многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения. Тем не менее, разница между переходами обычно близка к экспериментальным значениям. Экспериментально показано, что энергетическая разница между прямым и непрямым переходами составляет 0,10 эВ, а в нашем случае прямой переход в точке $0,7 \times \Gamma - Y$ всего на 0,12 эВ больше первого непрямого перехода.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.11 – Зонная структура BaSi₂

Вычисленные зависимости ϵ_2 и ϵ_1 от энергии фотонов для BaSi₂ показаны на рисунке 5.12. Они не характеризуются существенной анизотропией, что было свойственно CaSi₂ (рисунок 5.6). Более того, было идентифицировано множество прямых переходов между верхней по энергии валентной зоной и нижней по энергии зоной проводимости в различных точках, которые обладали большой силой осцилляторов. В частности, быстрое увеличение значений ϵ_2 при 0,95 эВ для $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$ соответствует первому прямому переходу в точке $0,7 \times \Gamma - Y$. Наличие множества прямых переходов с существенной силой осцилляторов обусловлено тем, что состояния у края валентной зоны и у края зоны проводимости имеют смешанный характер (p - и d - состояния атомов бария и s -, p - и d - состояния атомов кремния), что уже обсуждалось для Ca₃Si₄ (подпункт 5.1.3).

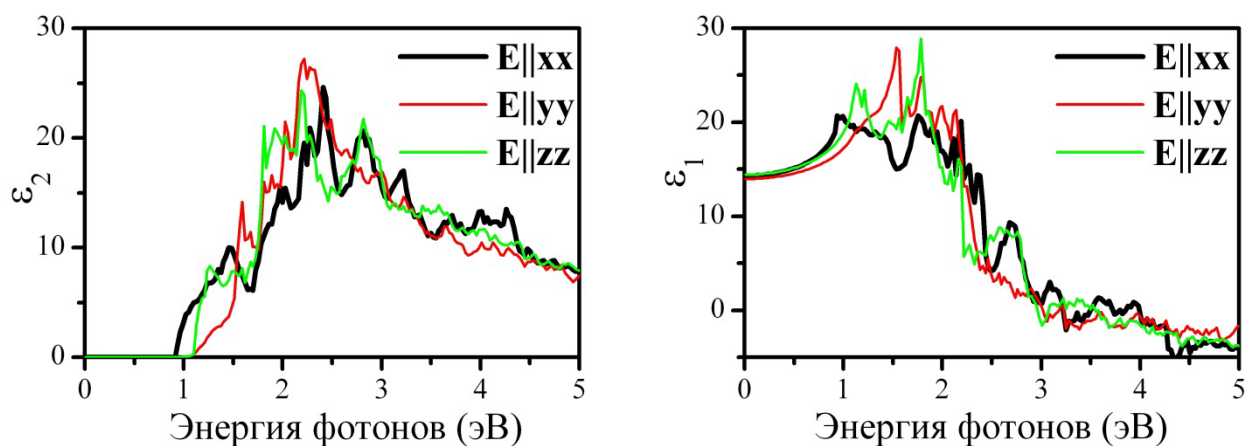


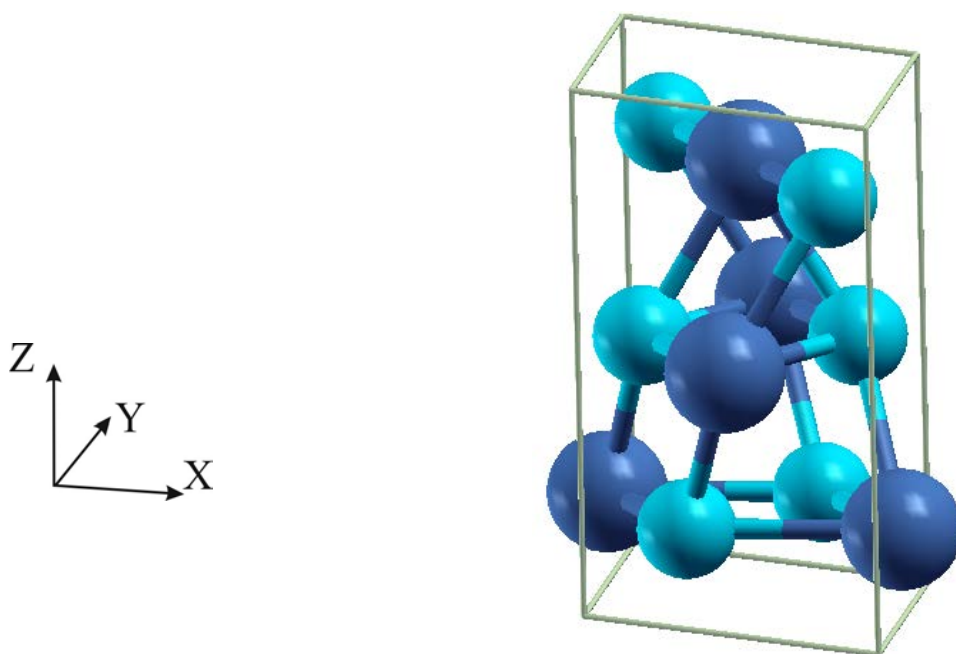
Рисунок 5.12 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 BaSi₂ от энергии фотонов для различной поляризации света

5.2 Силициды металлов VI группы

Изоструктурные дисилициды хрома, молибдена и вольфрама (CrSi₂, MoSi₂ и WSi₂) имеют гексагональную структуру (пространственная группа $P6_222$) с 3 формульными единицами. Элементарная ячейка показана на рисунке 5.13. Однако гексагональная фаза является

стабильной только для CrSi_2 , в то время как MoSi_2 и WSi_2 кристаллизуются в тетрагональной фазе, а в гексагональной фазе они могут быть стабилизированы только в виде тонких плёнок. Это подтверждается теоретическими термодинамическими моделями фазовых переходов для случая MoSi_2 .

Среди CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 только CrSi_2 очень интенсивно изучался как экспериментально, так и теоретически. Отметим, что CrSi_2 характеризуется непрямым переходом около 0,35 эВ в соответствии с различными оптическими измерениями, а измерения электросопротивления указывают на ширину запрещённой зоны около 0,30 – 0,35 эВ. Первопринципные расчёты различными методами также подтверждают, что CrSi_2 является непрямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 0,21 – 0,38 эВ. Расчёт диэлектрической функции не выявил существенной анизотропии диэлектрической функции. Для гексагональных фаз MoSi_2 и WSi_2 теоретические исследования показали значительное уменьшение ширины запрещённой зоны вплоть до 0 эВ (бесщелевой полупроводник), причём сохранялась почти одинаковая дисперсия зон у края валентной зоны и у края зоны проводимости по сравнению с CrSi_2 .



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Тёмно-синие и бóльшие шары обозначают атомы металла (хрома, молибдена или вольфрама)

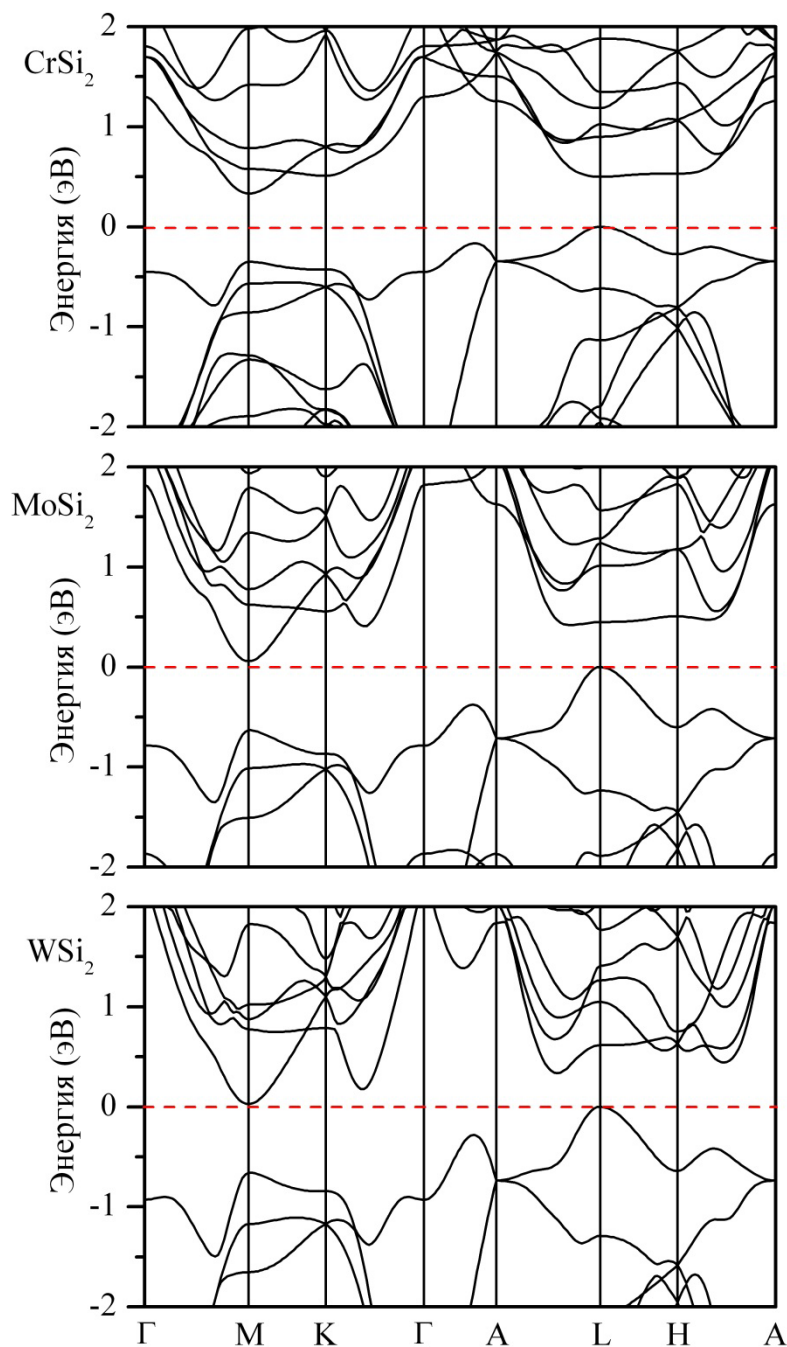
Рисунок 5.13 – Элементарная ячейка CrSi_2 (MoSi_2 или WSi_2)

После полной структурной оптимизации параметры решётки CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 в сравнении с экспериментальными данными обобщены в таблице 5.3. Легко заметить, что теоретические предсказания очень близки к экспериментальным значениям.

Таблица 5.3 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a и c , Å) CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2

	CrSi_2		MoSi_2		WSi_2	
	a	c	a	c	a	c
Эксперимент	4,397	6,374	4,622	6,646	4,618	6,674
Теория	4,421	6,368	4,641	6,630	4,618	6,638

Зонные структуры CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 , которые рассчитывались вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна для гексагональной решётки, показаны на рисунке 5.14. Подтверждён непрямозонный характер запрещённой зоны CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 , где первый непрямой переход находится между максимумом валентной зоны в точке L и минимумом зоны проводимости в точке M в полном соответствии с предыдущими расчётами. Значение ширины запрещённой зоны составило 0,33 эВ, 0,06 эВ и 0,03 эВ соответственно для CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 . В случае CrSi_2 прямой переход в точке L оказался равным 0,50 эВ.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.14 – Зонные структуры CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2

Зависимости ε_2 и ε_1 от энергии фотонов для CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 представлены на рисунке 5.15 для различных направлений поляризации света. Дипольные матричные элементы для прямых переходов в точках M, L и H не показывают значений, характерных для интенсивного поглощения излучения. Обнаружено только несколько прямых переходов с существенной силой осцилляторов в диапазоне 0,7 – 0,9 эВ, в отличие от силицидов металлов II группы. Этот факт объясняется значительным присутствием *d*-состояний атомов хрома (молибдена или вольфрама) у края валентной зоны и у края зоны проводимости.

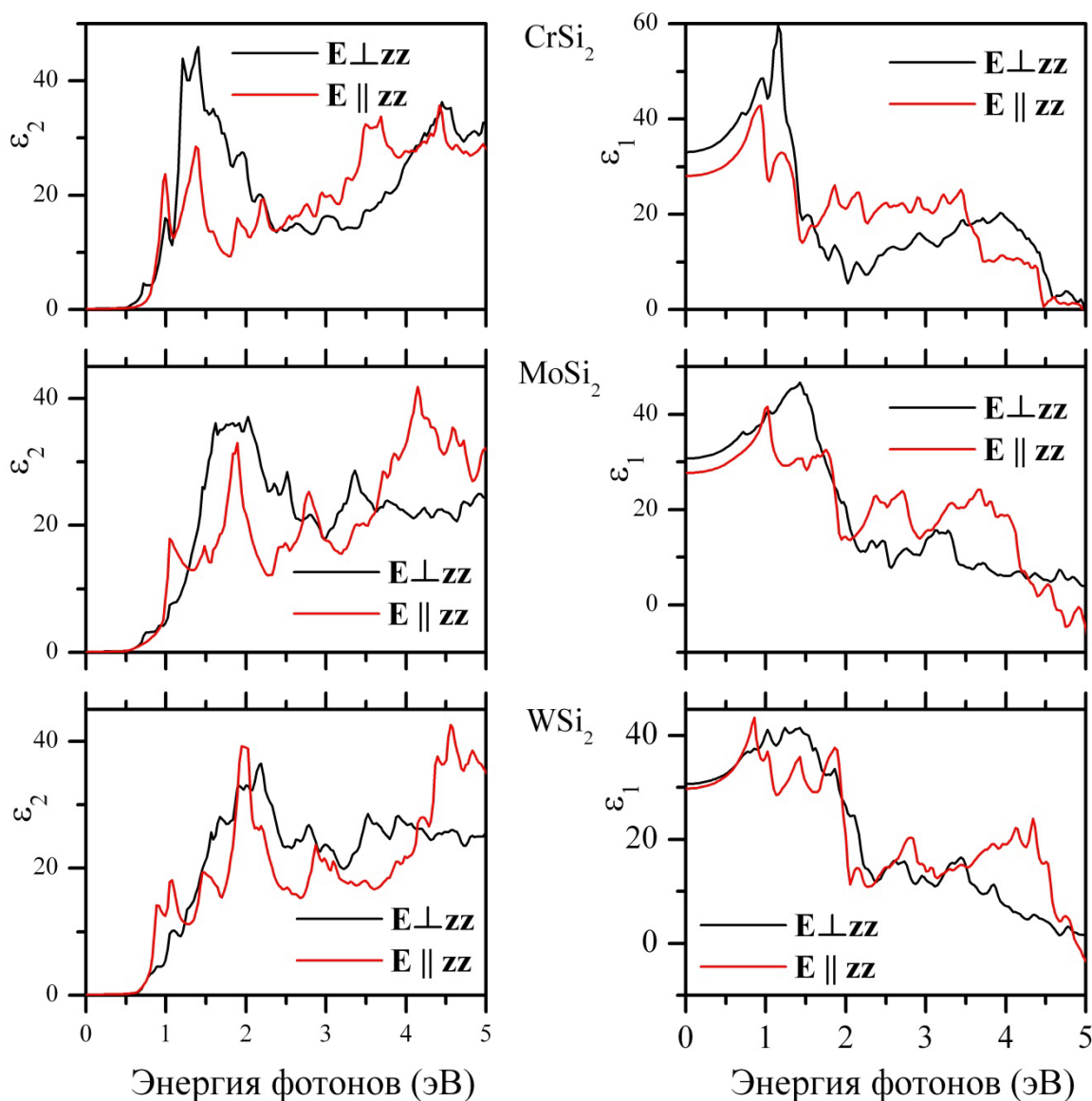


Рисунок 5.15 – Зависимости ε_2 и ε_1 CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 от энергии фотонов для различной поляризации света

5.3 Силициды металлов VII группы

5.3.1 MnSi_x

Обнаружено несколько фаз высших силицидов марганца (MnSi_x , где x изменяется в пределах от 1.73 до 1.75), которые характеризуются схожей кристаллической структурой со слегка отличающейся стехиометрией: Mn_4Si_7 ($\text{MnSi}_{1.75}$), $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ($\text{MnSi}_{1.727}$), $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ($\text{MnSi}_{1.733}$) и $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ($\text{MnSi}_{1.741}$). Они все происходят от структуры TiSi_2 и имеют

тетрагональную кристаллическую структуру с почти одинаковым параметром решётки a и необычно удлинённым c , как показано в таблице 5.4. Соответствующие элементарные ячейки представлены на рисунке 5.16. Исследование с помощью электронной микроскопии высокого разрешения выявило очень похожую атомную структуру, где атомы марганца занимали позиции атомов титана, формируя подрешётку марганца, а атомы кремния заполняли промежутки в подрешётке марганца и формировали собственную подрешётку. Для соблюдения соразмерности подрешёток марганца и кремния как раз необходим достаточно большой параметр c . Также указывалось, что точно идентифицировать фазу $MnSi_x$ очень сложно.

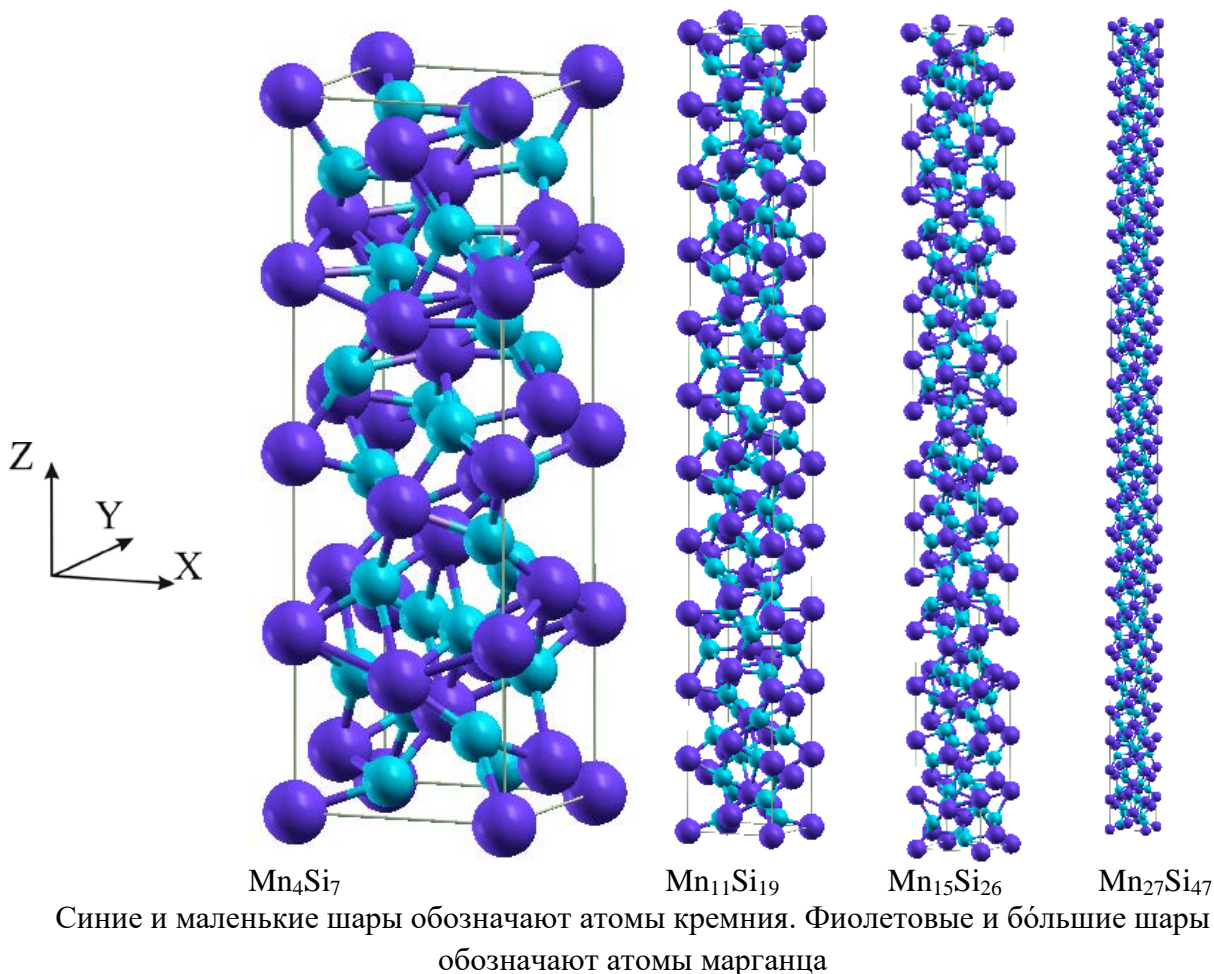


Рисунок 5.16 – Элементарные ячейки Mn_4Si_7 , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ и $Mn_{27}Si_{47}$

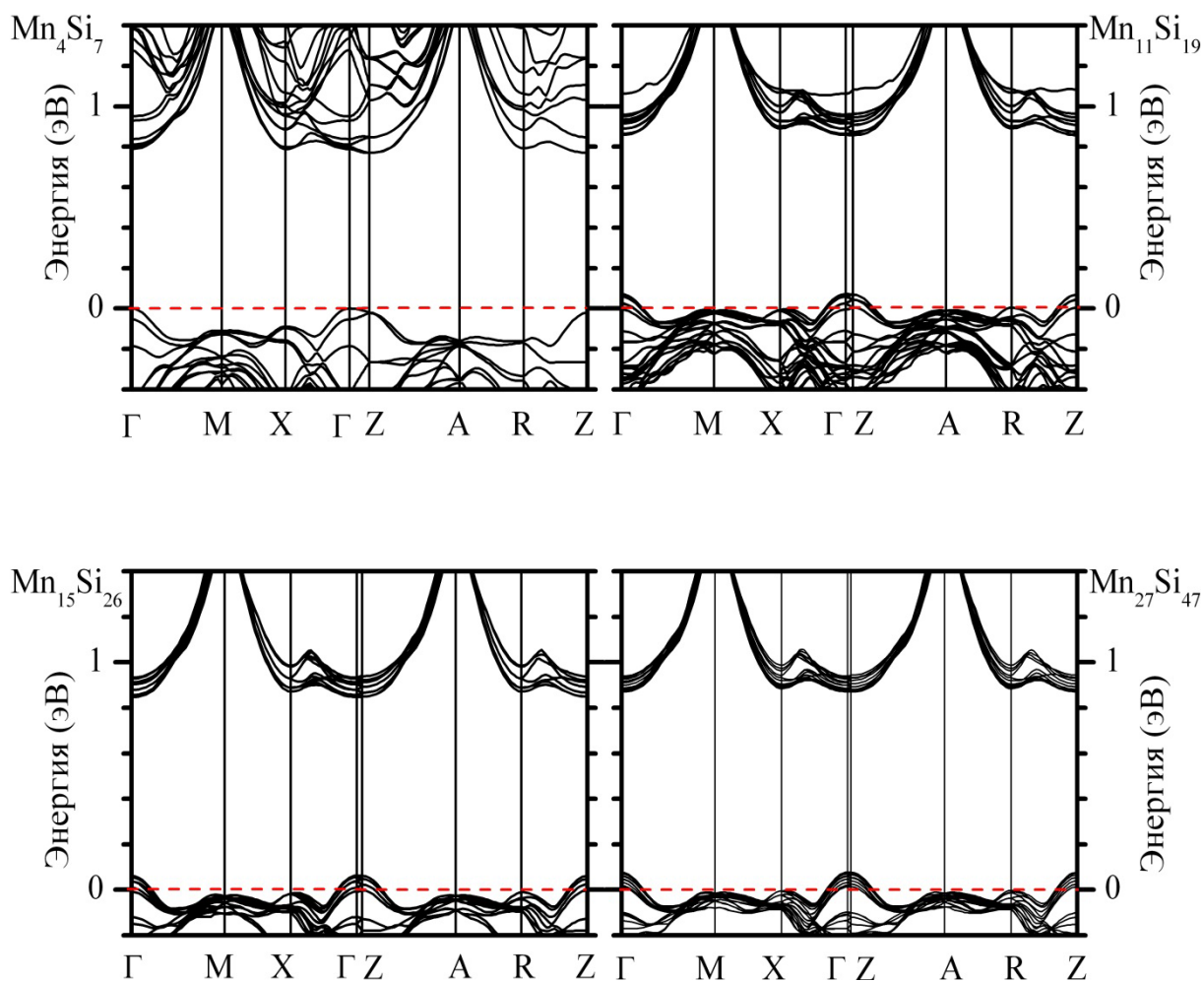
Таблица 5.4 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a и c , Å) $MnSi_x$.

	Mn_4Si_7		$Mn_{11}Si_{19}$		$Mn_{15}Si_{26}$		$Mn_{27}Si_{47}$	
	a	c	a	c	a	c	a	c
Эксперимент	5,526	17,517	5,530	47,763	5,531	65,311	5,530	117,9
Теория	5,510	17,418	5,500	47,881	5,502	65,284	5,494	117,7

Измерения электросопротивления $MnSi_x$ выявили поведение, характерное для вырожденных полупроводников: при температурах менее 500 К сопротивление увеличивалось с ростом температуры, в то время как при температурах выше 500 К наблюдалось экспоненциальное уменьшение сопротивления, указывая на значение

ширины запрещённой зоны, равное 0,4 эВ. Измерения коэффициента Холла идентифицировали дырки в качестве основных носителей во всём температурном диапазоне. Опубликованные значения энергетического зазора для кристаллов отличались большим разбросом, начиная от 0,4 эВ и заканчивая 0,7 эВ и 0,9 эВ. Более того, значения ширины запрещённой зоны для случая тонких плёнок составили 0,40 и 0,42 эВ в соответствии с экспериментами по изучению электросопротивления и эффекта Холла. Измерения коэффициента оптического поглощения показали присутствие прямого перехода 0,68 эВ у поликристаллических образцов тонких плёнок, где также наблюдалось очень сильное поглощение, вызванное свободными носителями при энергиях фотонов менее 0,2 эВ. Аналогичное значение энергетического зазора получено в результате измерения электросопротивления. Ещё одно исследование оптических свойств указало на прямой переход в районе 0,78 – 0,83 эВ. Напротив, изучение коэффициента оптического поглощения выявило наличие непрямого перехода со значением 0,46 эВ, а первый прямой переход оказался равным 0,78 эВ. Последние результаты подтверждаются измерением коэффициента оптического поглощения для монокристаллических плёнок $MnSi_x$, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией, где значения непрямого и прямого переходов были соответственно определены равными 0,40 и 0,96 эВ.

Параметры решётки после полной структурной оптимизации различных фаз $MnSi_x$ оказались близки к экспериментальным значениям (таблица 5.4). Зонные структуры Mn_4Si_7 , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ и $Mn_{27}Si_{47}$, рассчитанные вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей простой тетрагональной решётке, показаны на рисунке 5.17. Среди них только Mn_4Si_7 является полупроводниковой фазой, так как уровень Ферми находится в запрещённой зоне. Для $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ и $Mn_{27}Si_{47}$ уровень Ферми пересекает зоны у края валентной зоны при наличии энергетического зазора. Таким образом, можно трактовать эти фазы как вырожденные полупроводники р-типа вследствие того, что уровень Ферми находится частично внутри валентной зоны, разделяя её на занятую и незанятую части, и частично в энергетическом зазоре. Для $Mn_{11}Si_{19}$ число валентных электронов равно 612, указывая, что уровень Ферми должен быть между 306-ой и 307-ой зонами, в то время как энергетический зазор в зонной структуре расположен между 308-ой и 309-ой зонами. Таким образом, две верхних по энергии зоны в валентной зоне как бы «виртуально» не заполнены. Аналогичная картина с двумя «виртуально» не заполненными зонами в валентной зоне наблюдается и для $Mn_{15}Si_{26}$ и $Mn_{27}Si_{47}$, что приводит к появлению дырок в качестве основных носителей заряда. Это хорошо объясняет экспериментальные наблюдения. Аналогичная картина наблюдалась как для фаз Магнели оксидов вольфрама, так и для фаз WO_3 с вакансиями атомов кислорода.

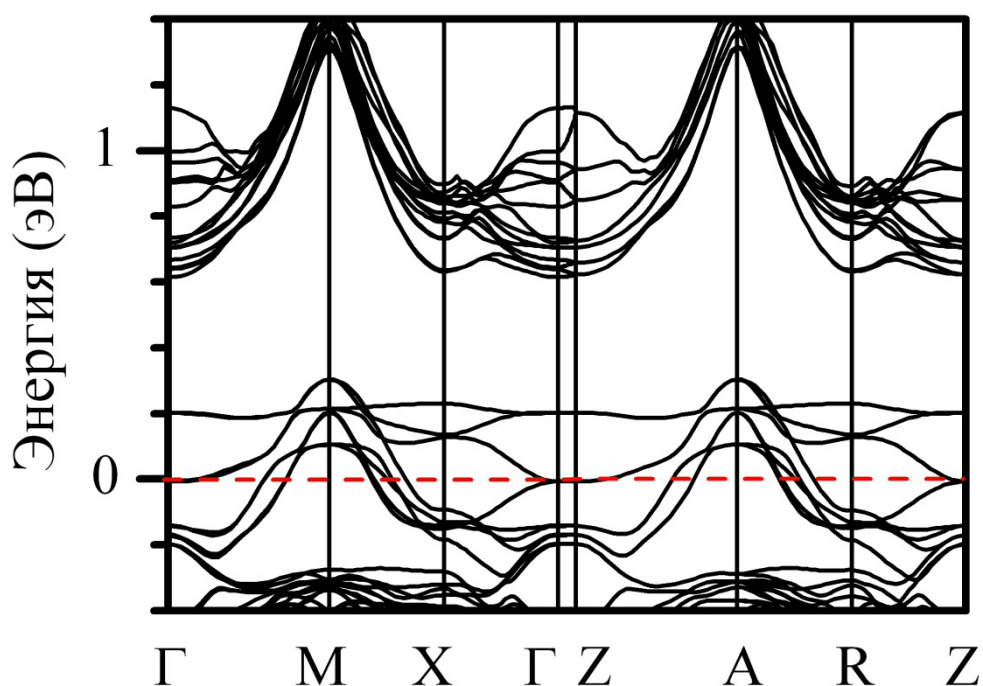


Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми. Для $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ и $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ показаны только несколько зон возле запрещённой зоны

Рисунок 5.17 – Зонные структуры Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ и $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$

Зонная структура Mn_4Si_7 характеризуется непрямым переходом 0,769 эВ между максимумом валентной зоны в точке Γ и минимумом зоны проводимости в точке Z (рисунок 5.17). Прямые переходы в точках Γ и Z равны соответственно 0,789 и 0,771 эВ. Совсем незначительная разница по энергии между ними обусловлена очень малой дисперсией на сегменте Γ – Z как для верхней по энергии валентной зоны, так и для нижней по энергии зоны проводимости. Таким образом, энергетический спектр Mn_4Si_7 обладает непрямыми и прямыми переходами, которые разделяет всего несколько мэВ, что свидетельствует о квазипрямозонном характере запрещённой зоны. Следует отметить два других локальных минимума зоны проводимости в точках X и R , которые также близки по энергии к минимумам в точках Γ и Z . Так как параметр решётки c достаточно велик, то плоскости с точками Γ , M , X и с точками Z , A , R находятся недалеко в обратном пространстве. Последнее обстоятельство приводит к ситуации, когда дисперсия зон у края валентной зоны и у края зоны проводимости для обеих плоскостей становится почти одинаковой. Это легко проследить, сравнивая сегменты Γ – M – X – Γ и Z – A – R – Z на рисунке 5.17. Также отметим, что дисперсия зон у края валентной зоны и у края зоны проводимости для $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ и $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ подобна на случай Mn_4Si_7 (рисунок 5.17), причём значения энергетического зазора также почти совпадают (0,78 эВ), а уровень Ферми находится ниже потолка валентной зоны на 0,05 – 0,07 эВ.

Так как наши расчёты проводились без учёта многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения, то можно ожидать значительной недооценки значения ширины запрещённой зоны. Однако предсказанные величины (0,78 эВ) оказались больше, чем экспериментальные значения (около 0,4 эВ). Более того, оптические измерения на монокристаллических плёнках указали наличие непрямого перехода 0,40 эВ и первого прямого перехода 0,96 эВ, а наши расчёты показывают несколько не прямых и прямых переходов в пределах мэВ. Для того, чтобы объяснить появление непрямого перехода 0,40 эВ в экспериментальных работах, было проведено исследование зонной структуры $MnSi_x$, имеющей дефекты упаковки. Дефекты упаковки, такие как смещение или поворот элементарных ячеек друг относительно друга на 90° вдоль оси z , что возможно для тетрагональной симметрии, достаточно распространены для $TiSi_2$. Энергетический спектр Mn_4Si_7 с удвоенной элементарной ячейкой вдоль оси z и дефектом упаковки показан на рисунке 5.18. Очевидно, что дефект упаковки приводит к металлическому характеру зонной структуры наряду со значительным уменьшением энергетического зазора (0,31 эВ). Концентрация дефектов упаковки в наших расчётах очень большая, что сложно ожидать даже в поликристаллических образцах, но, тем не менее, наше исследование показало возможность локального уменьшения энергетического зазора. Таким образом, дефекты упаковки можно рассматривать как возможную причину появления не прямых переходов около 0,40 эВ.



Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми
 Рисунок 5.18 – Зонная структура Mn_4Si_7 с дефектом упаковки

На рисунке 5.19 представлены зависимости ϵ_2 и ϵ_1 Mn_4Si_7 от энергии фотонов, из которых следует небольшая анизотропия этих спектров, связанная с магнитудой. Действительно, магнитуда основного пика ϵ_2 при 1,5 эВ почти в полтора раза больше для поляризации света $E||zz$, чем для $E_\perp zz$. Следует отметить наличие особенности в виде плеча на кривой ϵ_2 для $E||zz$, которая отсутствует для $E_\perp zz$ при энергии фотонов 2,5 эВ. В диапазоне 4 – 6

эВ зависимости ε_2 для обеих поляризаций света имеют второй максимум при 5 эВ с одинаковой магнитудой. Оценка значений дипольного матричного элемента для переходов с величинами около 1,5 эВ выявила преимущественно бóльшие значения для $E||zz$, чем для $E\perp zz$. Дипольные матричные элементы прямых переходов в точках Γ и Z (0,77 – 0,79 эВ) характеризуются почти нулевыми значениями и, как следствие, нет никаких особенностей на кривых ε_2 и ε_1 , связанных с интенсивным поглощением, при энергии фотонов менее 0,8 эВ. Быстрый старт значений ε_2 при 0,91 эВ обусловлен более высоко лежащими переходами со значительной силой осцилляторов и формой комбинированной плотности состояний. Нулевые значения дипольных матричных элементов прямых переходов в точках Γ и Z объясняются доминированием d -состояний атомов марганца в экстремумах зон.

Для фаз $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ и $Mn_{27}Si_{47}$ фаз ожидается металлический характер ε_2 и ε_1 , что и было экспериментально обнаружено, из-за наличия поглощения свободными носителями при энергиях фотонов менее 0,2 эВ вследствие частично незаселённой валентной зоны. Однако при бóльших энергиях фотонов форма ε_2 и ε_1 для этих фаз скорее всего имеет вид, описанный для Mn_4Si_7 (рисунок 5.19). Это утверждение может быть подкреплено следующими фактами. Во-первых, все фазы $MnSi_x$ характеризуются одинаковой дисперсией зон возле энергетического зазора. Во-вторых, неучтенные вклады прямых переходов, принадлежащих к незаполненной части валентной зоны, не могут быть значительными из-за того, что эта часть мала (менее 0,1 эВ) и d -электроны атомов марганца характеризуют состояния у края валентной зоны и у края зоны проводимости, приводя к незначительной силе осцилляторов этих переходов.

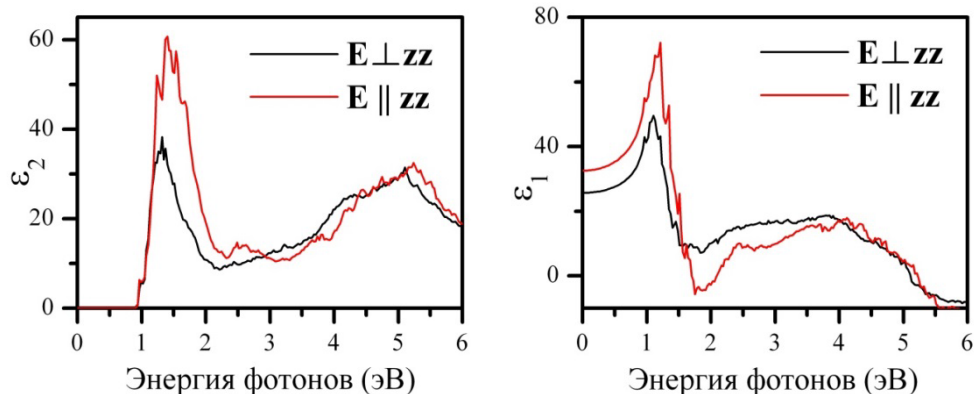


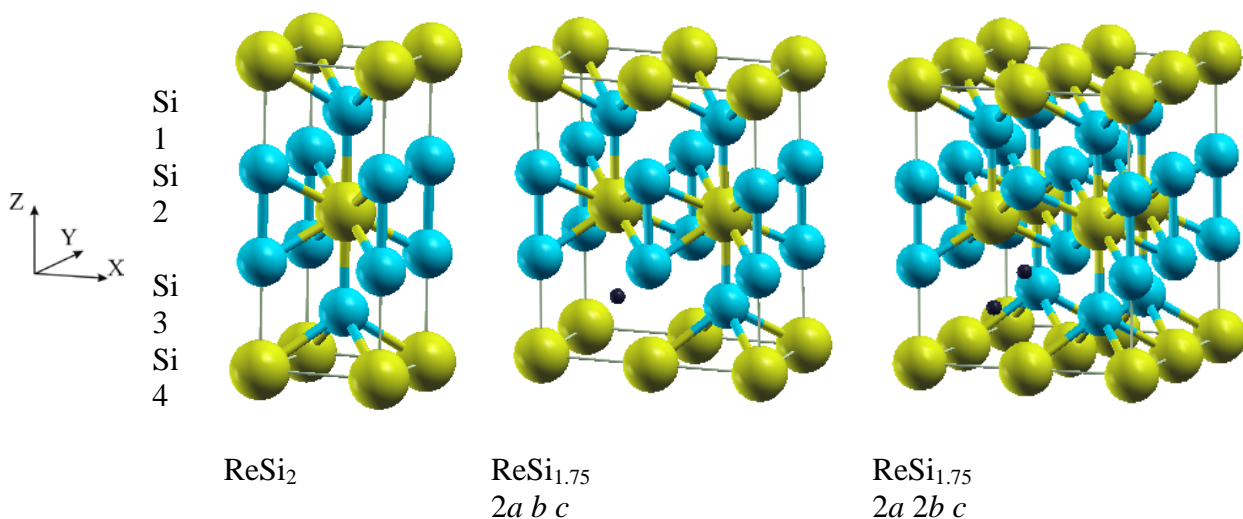
Рисунок 5.19 – Зависимости ε_2 и ε_1 Mn_4Si_7 от энергии фотонов для различной поляризации света

5.3.2 $ReSi_{1.75}$

Силицид рения ($ReSi_{1.75}$) известен как узкозонный полупроводник, обладающий шириной запрещённой зоны в районе 0,11 – 0,36 эВ. Измерения коэффициента оптического поглощения указали на непрямой переход 0,15 эВ, а исследования коэффициентов оптического пропускания и отражения показали значения непрямого и прямого переходов соответственно 0,12 и 0,36 эВ. Значение энергетического зазора, равное 0,21 эВ, было получено по результатам измерений коэффициента оптического отражения и электросопротивления. Эксперименты по изучению электросопротивления и подвижности носителей заряда на монокристаллических образцах указали на наличие двух значений

ширины запрещённой зоны – 0,16 и 0,30 эВ. Также исследовано влияние режимов формирования плёнок $\text{ReSi}_{1.75}$ на изменение энергетического зазора, значения которого менялись в диапазоне от 0,11 эВ до 0,36 эВ. Первопринципный расчёт с помощью метода ЛМТО предсказал непрямозонный характер запрещённой зоны, где величины непрямого и первого прямого переходов составили соответственно 0,16 и 0,30 эВ.

Кристаллическая структура силицида рения оказалась нестехиометрической – $\text{ReSi}_{1.75}$. Она обладает триклинной симметрией (пространственная группа $P1$) в результате искажения идеальной тетрагональной структуры, где некоторые позиции атомов кремния имели частичное заполнение. Указывалась, что существует либо одна такая позиция (фактор заполнения 0,5), либо две (фактор заполнения 0,75). Для того чтобы получить целое число атомов кремния и образовать атомную вакансию элементарная ячейка должна быть увеличена в два раза вдоль одной оси (одна вакансия) или в четыре раза вдоль двух осей (две вакансии). Примеры элементарных ячеек показаны на рисунке 5.20 в сравнении с идеальной тетрагональной структурой, имеющей стехиометрию ReSi_2 .



Синие и средние шары обозначают атомы кремния. Жёлтые и бóльшие шары обозначают атомы рения. Чёрные и маленькие шары указывают на вакансии кремния. Стехиометрия, варианты элементарных ячеек и типы позиций атомов кремния обозначены

Рисунок 5.20 – Элементарные ячейки ReSi_2 и $\text{ReSi}_{1.75}$

Были исследованы следующие варианты: $2a b c$, $a b 2c$ и $2a 2b c$. Здесь фактор 2 указывает на увеличение элементарной ячейки в два раза вдоль соответствующей оси. Следует отметить, что варианты $2a b c$ и $a b 2c$ эквивалентны и любая позиция атомов кремния может быть вакантна из-за тетрагональной основы триклинной структуры. Для случая $2a 2b c$ рассмотрены различные конфигурации атомных вакансий, а именно $\text{Si}3$ и $\text{Si}4$, $\text{Si}2$ и $\text{Si}3$, $\text{Si}2$ и $\text{Si}4$, которые эквивалентны соответственно $\text{Si}1$ и $\text{Si}2$, $\text{Si}1$ и $\text{Si}4$, $\text{Si}1$ и $\text{Si}3$ (позиции $\text{Si}1$, $\text{Si}2$, $\text{Si}3$ и $\text{Si}4$, указанные для ReSi_2 , аналогичны и для различных фаз $\text{ReSi}_{1.75}$). Параметры решётки после оптимизации в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 5.5.

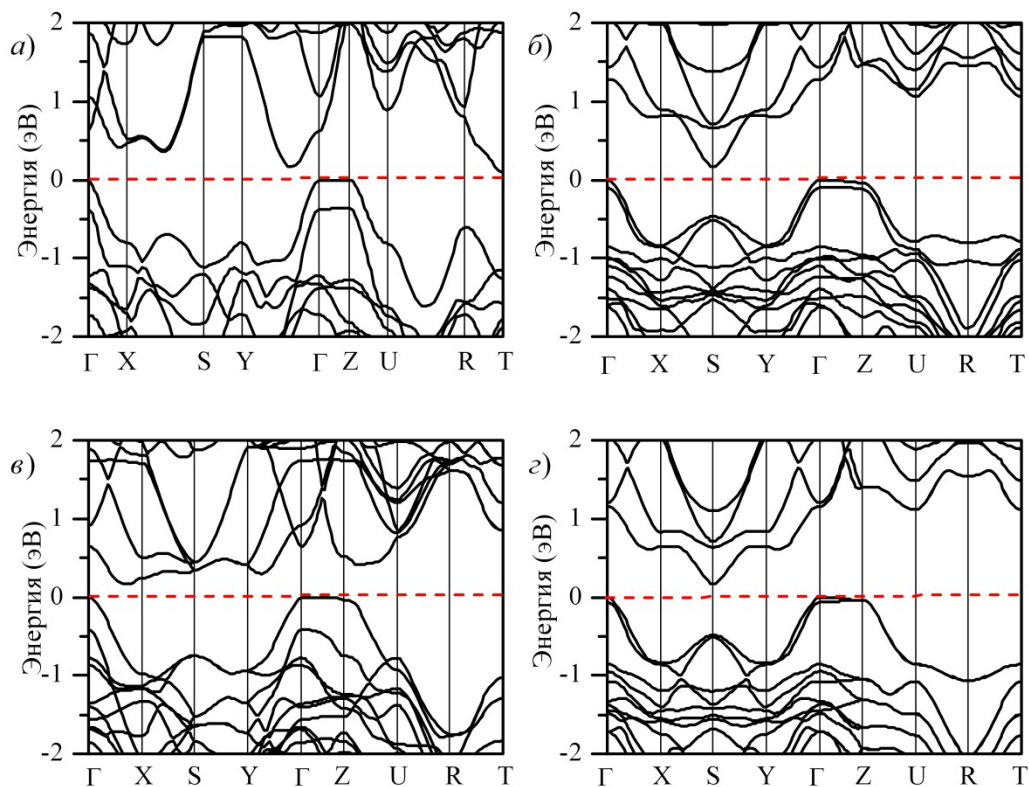
Таблица 5.5 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a , b и c , Å) для различных вариантов $\text{ReSi}_{1.75}$. $\sim 90^\circ$ указывает на отклонение углов менее $0,05^\circ$ от 90°

	ReSi_2	$2a b c$	$a b 2c$	$2a 2b c$ Si3 и Si4	$2a 2b c$ Si2 и Si3	$2a 2b c$ Si2 и Si4	Эксперимент [23–A]	Эксперимент [87]
a	3,147	3,090	3,117	3,094	3,086	3,086	3,122	3,138
b	3,147	3,095	3,117	3,094	3,080	3,085	3,137	3,120
c	7,758	7,672	7,688	7,696	7,683	7,678	7,670	7,670
\square		$\sim 90^\circ$	$89,8^\circ$	$89,8^\circ$	$\sim 90^\circ$	$\sim 90^\circ$		$89,9^\circ$
\square		$\sim 90^\circ$	$89,8^\circ$	$89,8^\circ$	$\sim 90^\circ$	$\sim 90^\circ$		90°
\square		$\sim 90^\circ$	$\sim 90^\circ$	$89,8^\circ$	$\sim 90^\circ$	$\sim 90^\circ$		90°
E_{tot}		-9,232	-9,136	-9,227	-9,230	-9,230		

После полной структурной оптимизации параметры решётки и углы для вариантов $2a b c$, $2a 2b c$ и $a b 2c$ оказались практически идентичны (таблица 5.5), но последний вариант имел полную энергию, которая значительно выше по сравнению с другими фазами. Таким образом, вариант $a b 2c$ не обладал достаточной стабильностью, потому что разница по полной энергии от других вариантов составила около $0,1$ эВ/атом, указывая на то, что увеличение параметра c в расширенной элементарной ячейке энергетически невыгодно. В то время как разница по полной энергии между другими вариантами незначительна (порядка $0,005$ эВ/атом) и параметры решётки оказались близки к тетрагональному ReSi_2 .

Так как отклонение углов α , β и γ от 90° незначительно, то для презентации зонных структур удобно использовать зону Бриллюэна для простой орторомбической решётки. Вариант $a b 2c$ был исключён из рассмотрения из-за того, что он наименее стабилен. Зонные структуры $2a b c$ и $2a 2b c$ вариантов представлены на рисунке 5.21. Расчёты выявили бесщелевой характер запрещённой зоны, поэтому во всех зонных структурах зона проводимости была сдвинута вверх по энергии на $0,40 - 0,55$ эВ, чтобы соответствовать энергетическому зазору $0,16$ эВ, полученному в результате экспериментов. Более того, для всех представленных на рисунке 5.21 случаев дисперсия верхней по энергии валентной зоны практически одинакова: наблюдаются плоские зоны вдоль направления $\Gamma-Z$ из-за d -состояний атомов рения и наличие локального максимума в точке S (только для вариантов $2a 2b c$). Здесь следует учитывать, что зона Бриллюэна схлопывается вдоль направления y в случае вариантов $2a 2b c$ по отношению к $2a b c$. Напротив, дисперсия нижней по энергии зоны проводимости сильно отличается для вариантов $2a 2b c$ особенно, когда две вакансии расположены вдоль направления z (Si2 и Si3). Конфигурация Si2 и Si3 характеризуется минимумом зоны проводимости в точке $0,7 \times \Gamma-X$ и существенным понижением по энергии нижней зоны проводимости вдоль сегмента $\Gamma-Z-U$. В то время как конфигурация Si3 и Si4 или Si2 и Si4 имеет ярко выраженный минимум зоны проводимости в точке S .

Проведённые вычисления не учитывали многочастичное взаимодействие в рамках GW-приближения и, как следствие, ожидается существенная недооценка ширины запрещённой зоны. Тем не менее, разница между расчётами ЛМТО, выполненными также без учёта многочастичного взаимодействия, где предсказаны полупроводниковые свойства, и расчётами с помощью ПП и ЛППВ методов, где получен бесщелевой характер запрещённой зоны, является значительной. Скорее всего, эта разница обусловлена чувствительностью ЛМТО метода к выбору радиусов маффин-тин сфер и использованием «пустых» сфер в позициях вакансий атомов кремния.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны.

- а) вариант $2a\ b\ c$; б) вариант $2a\ 2b\ c$ с конфигурацией вакансий атомов кремния Si3 и Si4;
 в) вариант $2a\ 2b\ c$ с конфигурацией вакансий атомов кремния Si2 и Si3; г) вариант $2a\ 2b\ c$ с конфигурацией вакансий атомов кремния Si2 и Si4

Рисунок 5.21 – Зонные структуры $\text{ReSi}_{1.75}$

Рассчитанные зависимости ϵ_2 и ϵ_1 $\text{ReSi}_{1.75}$ от энергии фотонов показаны на рисунке 5.22. Обнаружено, что спектры для $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$ и $\mathbf{E}||\mathbf{yy}$ поляризаций света практически совпадают из-за тетрагональной природы кристаллической структуры и на рисунке 5.22 представлено их усреднённое значение $\mathbf{E}_\perp||\mathbf{zz}$. Как оказалось, различные варианты структуры $\text{ReSi}_{1.75}$ обладают идентичными зависимостями ϵ_2 и ϵ_1 , указывая на то, что форма и характер оптических функций не зависит от расположения вакансий. Также очевидна анизотропия ϵ_2 и ϵ_1 в зависимости от поляризации света: основные максимумы ϵ_2 для $\mathbf{E}||\mathbf{zz}$ и $\mathbf{E}_\perp||\mathbf{zz}$ находятся соответственно при 3,6 и 5,0 эВ. Так как быстрый старт значений ϵ_2 наблюдается при энергиях фотонов более 1,2 эВ без каких-либо особенностей при низких энергиях, связанных с интенсивным поглощением на прямых переходах в точках S, Г и Z, то сила осцилляторов этих переходов, скорее всего, достаточно мала. Это предположение подтвердилось анализом дипольных матричных элементов для прямых переходов в точках S, Г и Z, которые обладали практически нулевыми значениями. Быстрый рост значений ϵ_2 при энергиях более 1,2 эВ обусловлен формой обобщённой плотности состояний. Большинство прямых переходов через запрещённую зону также характеризуется незначительными значениями дипольных матричных элементов, что связано с d -состояниями атомов рения, которые полностью доминируют у края валентной зоны и у края зоны проводимости.

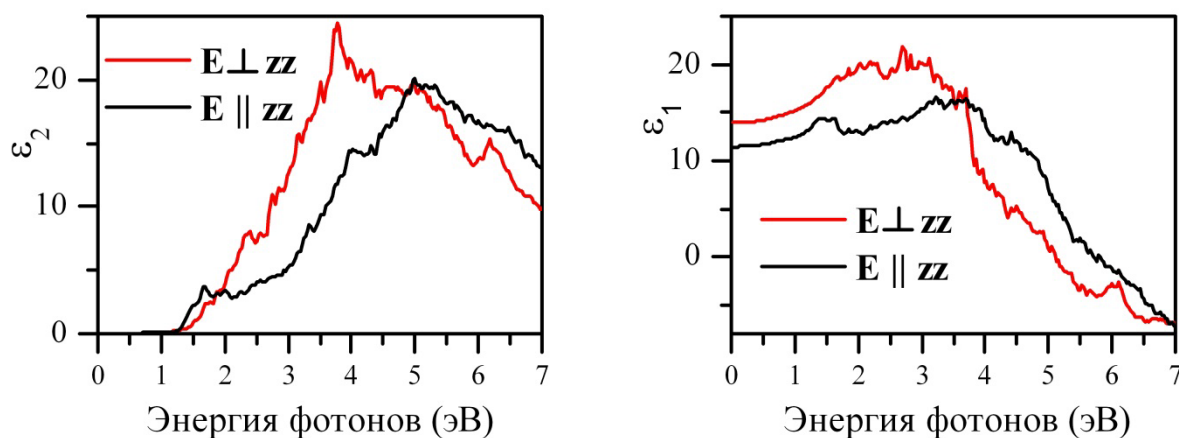
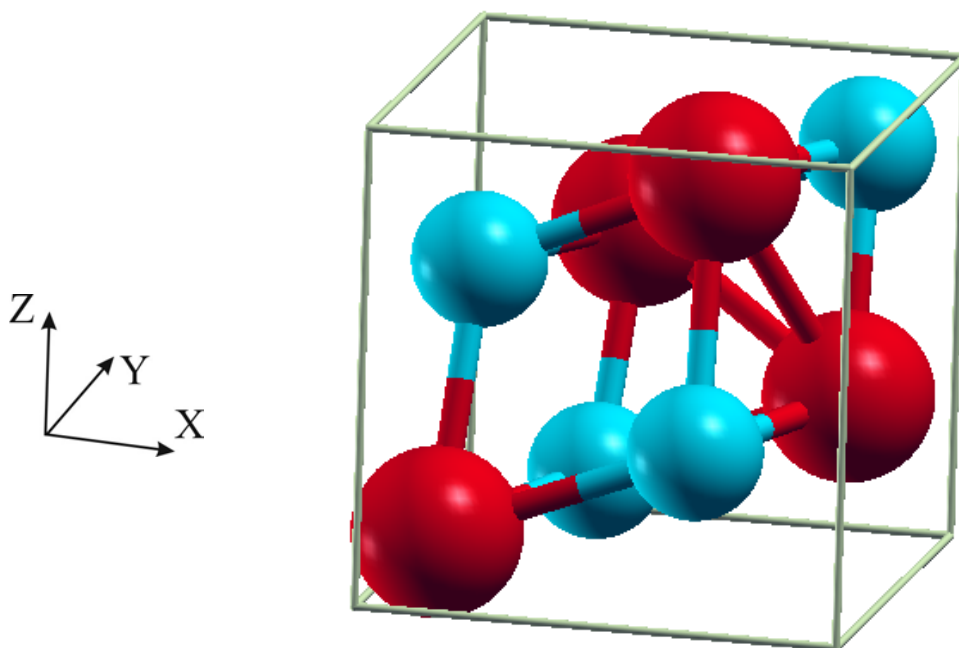


Рисунок 5.22 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 $\text{ReSi}_{1.75}$ от энергии фотонов для различной поляризации света

5.4 Силициды металлов VIII группы

5.4.1 Изоструктурные FeSi, RuSi и OsSi

Изоструктурные моносилициды железа, рутения и осмия (FeSi, RuSi и OsSi) обладают простой кубической структурой (пространственная группа $P2_13$), а их элементарная ячейка, показанная на рисунке 5.23, имеет 4 формульные единицы. Экспериментальные значения параметров решётки, а также их величины после полной структурной оптимизации обобщены в таблице 5.6.



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Красные и большие шары обозначают атомы железа (рутения или осмия)

Рисунок 5.23 – Элементарная ячейка FeSi (RuSi или OsSi)

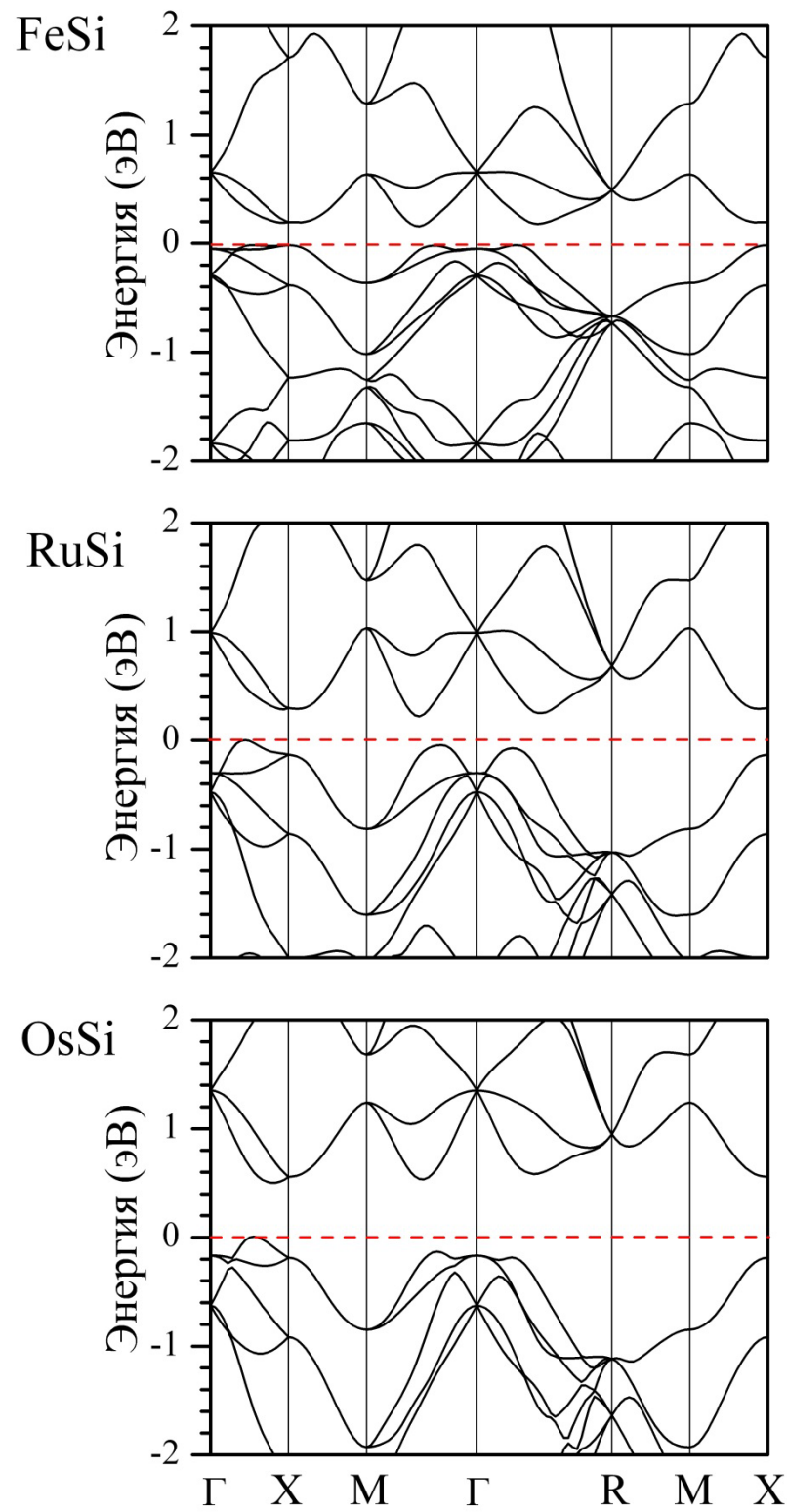
Таблица 5.6 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a , Å) для FeSi, RuSi и OsSi.

	FeSi	RuSi	OsSi
Эксперимент	4,495	4,701	4,728
Теория	4,463	4,750	4,798

Экспериментальная величина энергетического зазора для FeSi неизвестна, а для RuSi составляет около 0,2–0,4 эВ. В случае OsSi показано, что значение ширины запрещённой зоны больше, чем 0,26 эВ. В то же время, теоретические расчёты дают следующие оценки ширины запрещённой зоны: для FeSi 0,11 и 0,15 эВ, для RuSi 0,21 и 0,48 эВ, для OsSi 0,41 и 0,74 эВ.

Полная оптимизация кристаллической структуры RuSi, RuSi и OsSi выявила параметр решётки a , который оказался очень близок к экспериментальным значениям (таблица 5.6). Результаты расчётов энергетических спектров FeSi, RuSi и OsSi вдоль направлений высокой симметрии Бриллюэна для простой кубической решётки показаны на рисунке 5.24. Можно отметить, что дисперсия зон у края валентной зоны и у края зоны проводимости для трех соединений почти одинакова. Как следует из результатов расчёта зонной структуры, все моносилициды являются непрямозонными полупроводниками с экстремумами зон, расположенными вне точек высокой симметрии. Максимум валентной зоны для всех соединений находится в направлении Γ –X ($0,5 \times \Gamma$ –X), а положение минимума зоны проводимости неодинаково: он находится в направлении Γ –M ($0,5 \times \Gamma$ –M) для FeSi, RuSi и в Γ –X для ($0,7 \times \Gamma$ –X) для OsSi. Значения ширины запрещённой зоны оказались равными 0,17 эВ, 0,22 эВ и 0,50 эВ соответственно для FeSi, RuSi и OsSi. Необходимо подчеркнуть, что дисперсия верхней по энергии валентной зоны и нижней по энергии зоны проводимости симметрична для сегментов Γ –M и Γ –R относительно точки Γ . Это приводит к образованию локальных экстремумов, которые расположены посередине этих сегментов и близки по энергии друг относительно друга, а также к максимуму валентной зоны или к минимуму зоны проводимости. Одной из особенностей зонных спектров моносилицидов также является небольшое смещение в \mathbf{k} -пространстве друг относительно друга максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости, находящихся на сегментах Γ –M и Γ –R. Значение первого прямого перехода в точке X оказалось равным 0,20 эВ, 0,43 эВ и 0,75 эВ соответственно для FeSi, RuSi и OsSi. Таким образом, для FeSi можно констатировать, что этот материал имеет квазипрямозонный характер запрещённой зоны из-за разницы по энергии в 30 мэВ между первым прямым и первым непрямым переходами. Обнаружено увеличение ширины запрещённой зоны в ряду моносилицидов железа, рутения и осмия, двигаясь от FeSi к RuSi и к OsSi.

Зависимости ε_2 и ε_1 моносилицидов железа, рутения и осмия от энергии фотонов представлены на рисунке 5.25. Очевидно, что все три соединения характеризуются особенностями при энергиях фотонов, сопоставимых с соответствующей величиной ширины запрещённой зоны, которые характерны для интенсивного поглощения. Анализ значений дипольного матричного элемента выявил, что прямой переход в точке X и множество переходов в окрестностях максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости, расположенных вдоль сегментов (Γ –X, Γ –M и Γ –R), обладают значительной силой осцилляторов. Этот факт обусловлен тем, что характер орбитальных состояний локальных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости определён как s -, p - и d -состояниями атомов металла, так и атомов кремния.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.24 – Зонные структуры FeSi, RuSi и OsSi

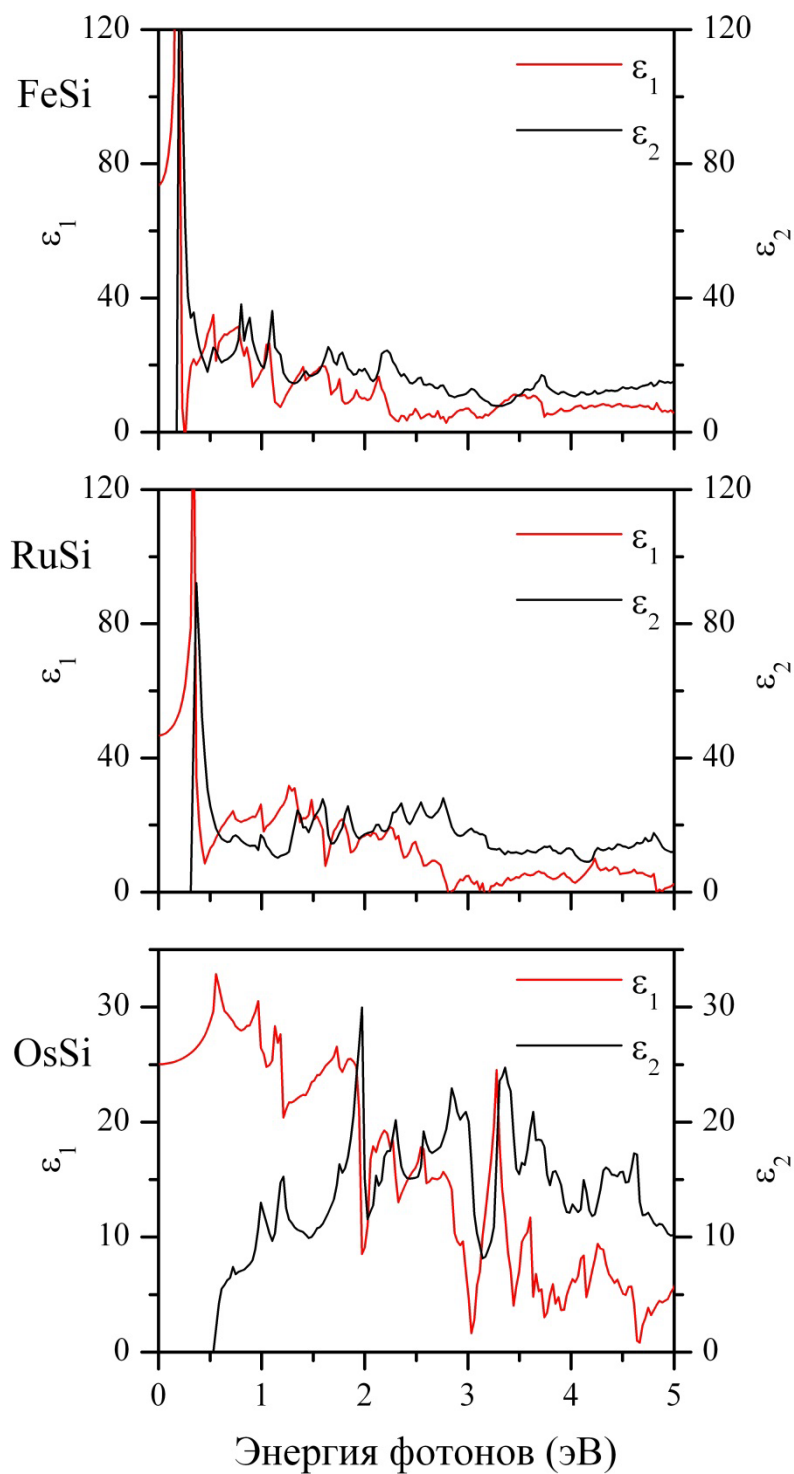
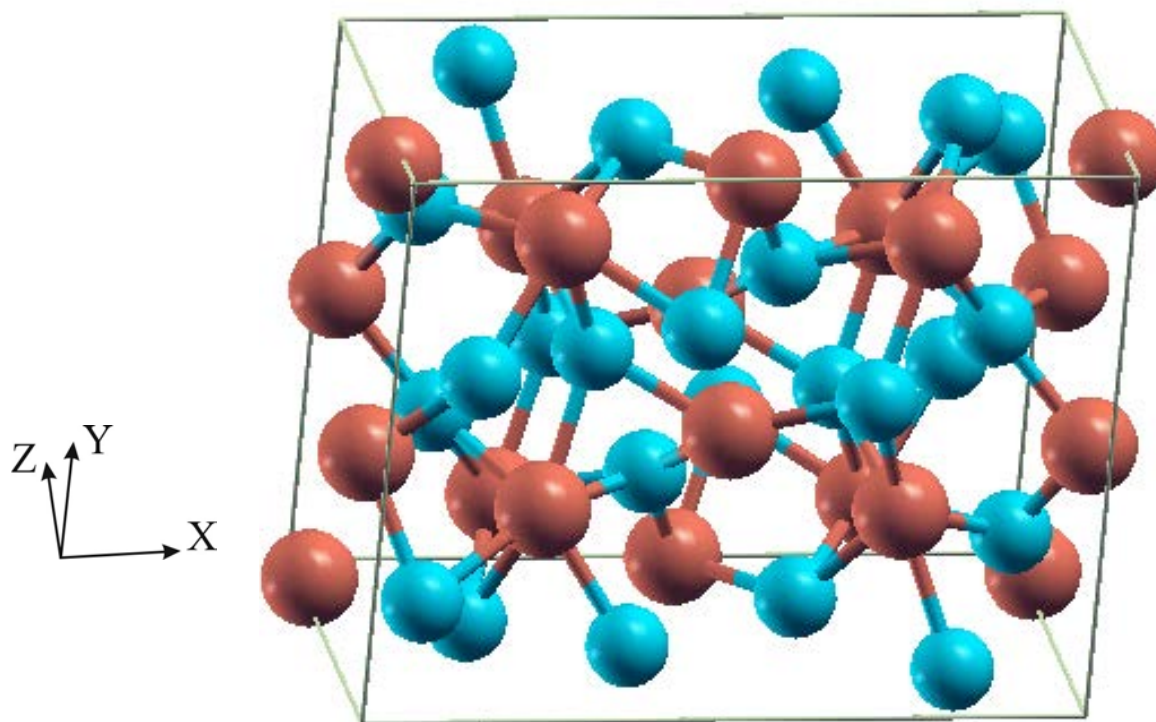


Рисунок 5.25 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 FeSi, RuSi и OsSi от энергии фотонов

5.4.2 Изоструктурные Ru_2Si_3 и Os_2Si_3

Изоструктурные Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 характеризуются простой орторомбической структурой (пространственная группа $Pbcn$). Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц, при этом как атомы рутения (осмия), так и атомы кремния имеют по 3 химически неэквивалентные позиции. Элементарная ячейка показана на рисунке 5.26.



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Коричневые и бóльшие шары обозначают атомы рутения (осмия)

Рисунок 5.26 – Элементарная ячейка Ru_2Si_3 или Os_2Si_3

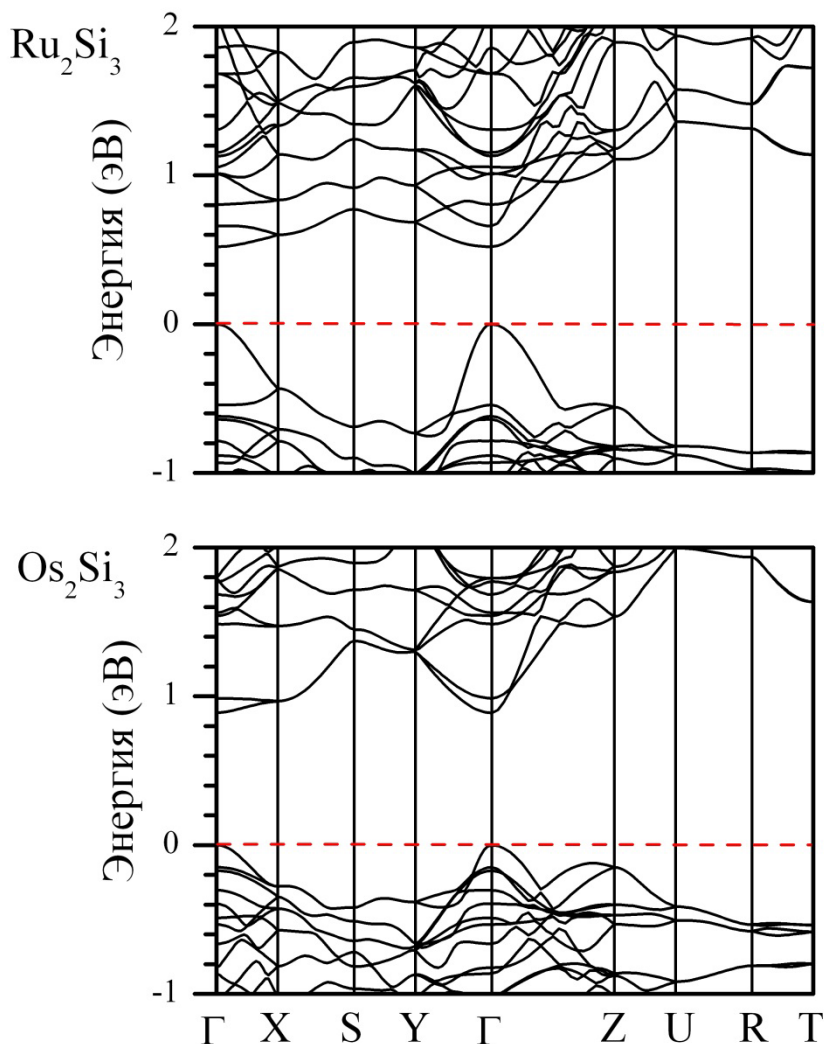
Оптические измерения Ru_2Si_3 выявили прямозонный характер запрещённой зоны, а первый прямой переход имел значения 0,7 эВ - 1,0 эВ. Теоретические исследования с помощью методов ЛМТО и ЛППВ подтвердили прямозонный характер запрещённой зоны, существенно недооценив при этом ширину запрещённой зоны, которая оказалась равной 0,42 эВ. Изучение электросопротивления Os_2Si_3 показало наличие энергетического зазора около 2,3 эВ, а расчёты из первых принципов выявили прямой переход 0,95 эВ. После полной структурной оптимизации параметры решётки Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 оказались близки к экспериментальным значениям и обобщены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a , b и c , Å) для Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 .

	Ru_2Si_3			Os_2Si_3		
	a	b	c	a	b	c
Эксперимент	11,057	8,934	5,533	11,124	8,932	5,570
Теория	11,169	9,030	5,584	11,259	9,040	5,631

Энергетический спектр изоструктурных Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 , рассчитанный вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей простой орторомбической решётке, представлен на рисунке 5.27. Зонные структуры характеризуются ярко выраженным прямым переходом в точке Γ в полном соответствии с предыдущими теоретическими исследованиями. Значение ширины запрещённой зоны оказалось равным 0,52 и 0,89 эВ соответственно для Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 , причём наблюдается тенденция увеличения ширины запрещённой зоны в ряду силицидов рутения и осмия, двигаясь от

Ru_2Si_3 к Os_2Si_3 , как и в случае моносилицидов рутения и осмия (подраздел 5.4.1). Следует отметить, что дисперсия как верхних по энергии валентных зон, так и нижних по энергии зон проводимости практически одинакова для Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 .



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.27 – Зонные структуры Ru_2Si_3 и Os_2Si_3

Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 от энергии фотонов для Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 представлены на рисунке 5.28. Выявлена лишь незначительная анизотропия данных оптических спектров, связанная с тем, что основной максимум на ϵ_2 кривых для $\mathbf{E}||\mathbf{yy}$ поляризации света сдвинут к более высоким значениям энергии фотонов по сравнению с кривыми для $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$ и $\mathbf{E}||\mathbf{zz}$ поляризаций света. Аналогичные изменения заметны и для ϵ_1 . Исследование дипольных матричных элементов указало на нулевые значения первого прямого перехода в точке Γ для обоих силицидов. Был проведен орбитальный анализ состояний в экстремумах зон и их вкладов в дипольные матричные элементы, подобно тому, как уже было детально рассмотрено для Ca_2Si в подразделе 5.1.2. Основной причиной нулевых значений является доминирование d -состояний атомов металла в экстремумах зон и незначительное присутствие p -состояний атомов металла в максимуме валентной зоны и d -состояний атомов кремния в минимуме зоны проводимости. Тем не менее, в случае Os_2Si_3 легко заметить особенность в виде порога для ϵ_2 и пика для ϵ_1 , обусловленную интенсивным

поглощением для $E||yy$ при энергии фотонов около 1,1 эВ, что больше чем ширина запрещённой зоны (0,89 эВ). Установлено, что переход между зоной, расположенной перед верхней по энергии валентной зоной, и нижней по энергии зоной проводимости в точке Γ обладает значительной силой осцилляторов и является ответственным за вышеуказанные особенности.

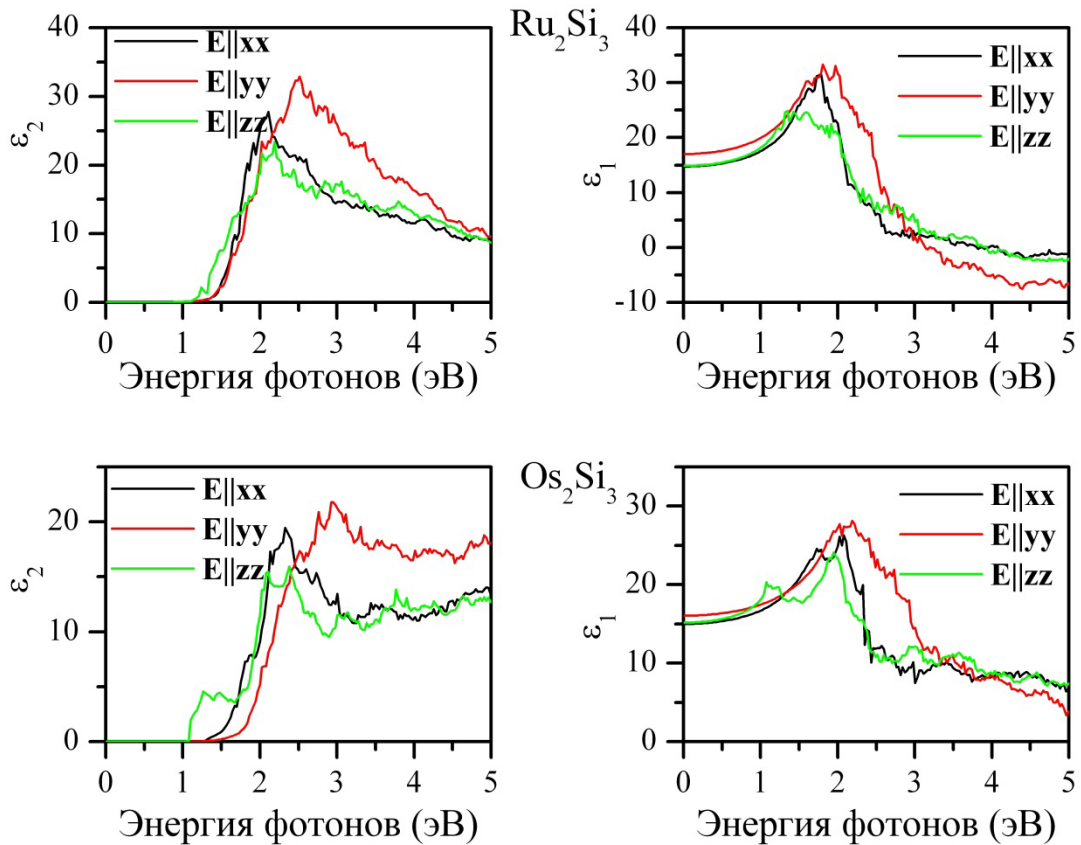
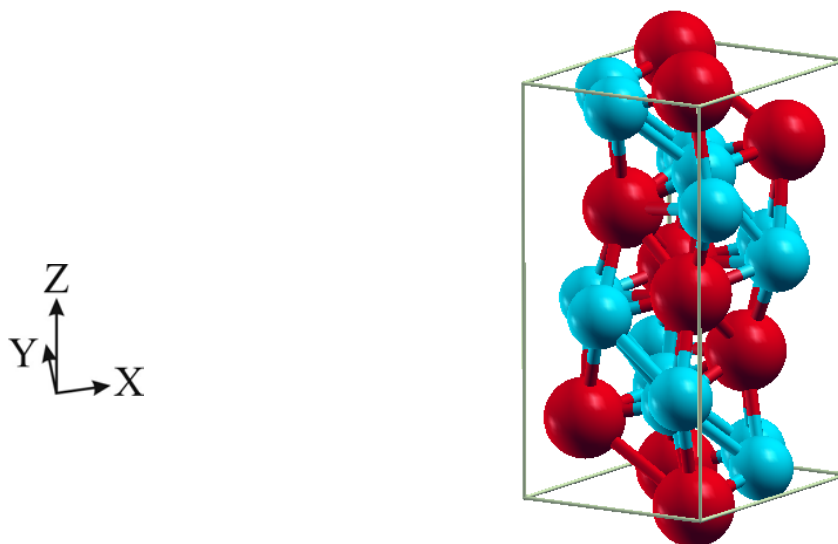


Рисунок 5.28 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 от энергии фотонов для различной поляризации света

5.4.3 Изоструктурные β - $FeSi_2$ и $OsSi_2$

Изоструктурные дисилициды железа и осмия (β - $FeSi_2$ и $OsSi_2$) имеют базоцентрированную орторомбическую структуру (пространственная группа $Smca$). В элементарной ячейке, показанной на рисунке 5.29, содержится 8 формульных единиц, а атомы железа (осмия) и кремния имеют по 2 химически неэквивалентные позиции ($Fe1$, $Fe2$, $Os1$, $Os2$, $Si1$, $Si2$). Параметры решёток указаны в таблице 5.8. Следует отметить, что β -фаза дисилицида железа является стабильной при комнатной температуре. При понижении температуры менее $940^\circ C$ высокотемпературная тетрагональная α -фаза дисилицида железа претерпевает фазовый переход, трансформируясь в β -фазу.



Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Красные и бóльшие шары обозначают атомы железа (осмия)

Рисунок 5.29 – Элементарная ячейка β -FeSi₂ (OsSi₂)

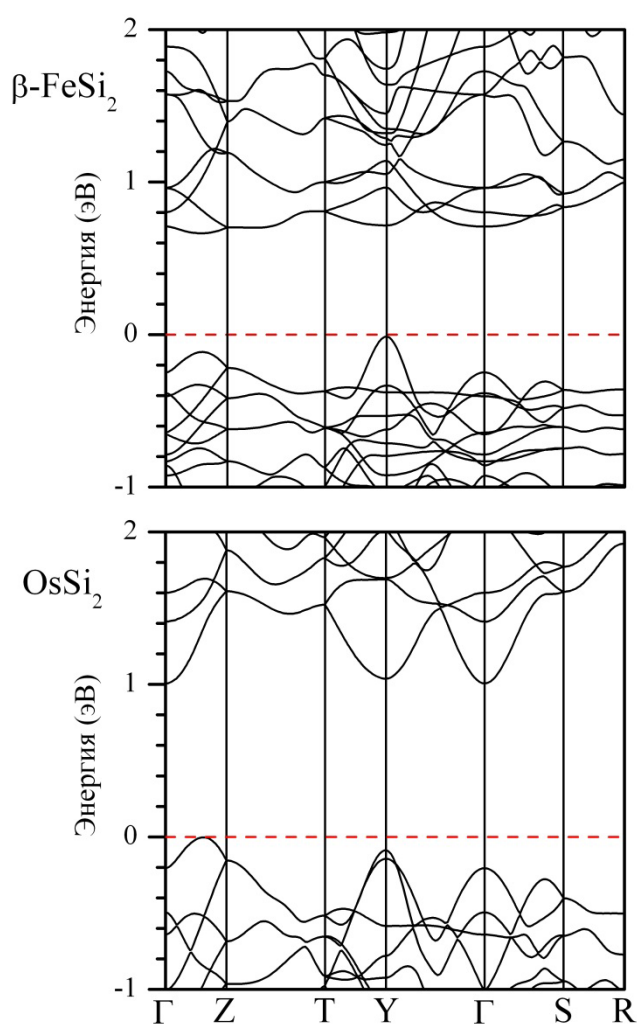
Таблица 5.8 – Экспериментальные и оптимизированные параметры решётки (a , b и c , Å) для β -FeSi₂ и OsSi₂.

	β -FeSi ₂			OsSi ₂		
	a	b	c	a	b	c
Эксперимент	9,863	7,791	7,833	10,150	8,117	8,223
Теория	9,899	7,782	7,836	10,083	8,066	8,175

Большинство проведённых экспериментальных исследований коэффициента оптического поглощения β -FeSi₂ предсказывают прямозонный характер запрещённой зоны и значение первого прямого перехода в пределах 0,80 – 0,89 эВ. В то же самое время некоторые эксперименты указывают на наличие непрямого перехода, который на несколько десятков мэВ лежит ниже по энергии, чем первый прямой переход. Эту же ситуацию подтверждают расчёты при помощи первопринципных методов, где значение ширины запрещённой зоны оказалось около 0,7 эВ. Теоретическое исследование диэлектрической функции β -FeSi₂ выявило незначительную анизотропию и показало хорошее соответствие с экспериментальными данными. Следует отметить, что β -FeSi₂ – наиболее исследуемый силицид. В отличие от β -FeSi₂ очень мало известно о свойствах OsSi₂. В соответствии с измерениями электросопротивления OsSi₂ характеризуется значением ширины запрещённой зоны около 1,4 - 1,8 эВ. Исследование коэффициента отражения показало величину энергетического зазора в районе 2,0 эВ, но не выявило характер запрещённой зоны. Первый разрешённый прямой переход величиной около 1,84 эВ был обнаружен для поликристаллических образцов при исследовании коэффициента оптического поглощения. Теоретические расчёты зонной структуры с помощью метода ЛМТО предсказали непрямоzonный характер запрещённой зоны и значение непрямого перехода 0,95 эВ и 0,06 эВ.

После проведения полной структурной оптимизации параметры решётки оказались близки к экспериментальным данным, как представлено в таблице 5.8. Также была оценена разница по полной энергии на формульную единицу между α - и β -фазам дилицида железа, которая оказалась равной 0,183 эВ и подтвердила, что β -фаза является

стабильной. Зонные структуры $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 , рассчитанные вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, соответствующей базоцентрированной орторомбической решётке, показаны на рисунке 5.30. $\beta\text{-FeSi}_2$ обладает непрямым переходом 0,68 эВ между максимумом валентной зоны, находящимся в точке Y, и минимумом зоны проводимости, смещённым вдоль направления $\Gamma\text{-Z}$, а именно, в окрестности $0,6\times\Gamma\text{-Z}$. Значение первого прямого перехода в точке Y составило 0,73 эВ и можно утверждать, что $\beta\text{-FeSi}_2$ является квазипрямозонным материалом. Следует отметить и наличие второго локального максимума в окрестности $0,6\times\Gamma\text{-Z}$ и прямой переход в этой точке оказался равным 0,77 эВ. В случае OsSi_2 подтверждено, что он является непрямозонным полупроводником, причём не прямой переход 1,01 эВ образован между максимумом валентной зоны в окрестности точки $0,6\times\Gamma\text{-Z}$ и минимумом зоны проводимости в точке Γ . Всего несколько мэВ разделяют два минимума в зоне проводимости, находящиеся в точках Γ и Y. Прямой переход в точке Y оказался равным 1,13 эВ.



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Рисунок 5.30 – Зонные структуры $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2

Очевидно, что дисперсия верхней по энергии валентной зоны для $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 одинакова за исключением позиции максимума валентной зоны (рисунок 5.30). Однако дисперсия нижней по энергии зоны проводимости у этих силицидов сильно отличается. В частности, один из минимумов зоны проводимости OsSi_2 по сравнению с $\beta\text{-FeSi}_2$ смещён

из точки $0,6 \times \Gamma-Z$ в точку Γ . Для того, чтобы объяснить эти изменения, был проанализирован характер состояний верхней по энергии валентной зоны и нижней по энергии зоны проводимости. Обнаружено, что оба силицида качественно имеют не только одинаковый характер состояний, но одинаковую симметрию волновых функций p - и d -состояний атомов металла и кремния для любой \mathbf{k} -точки для верхней по энергии валентной зоны. В случае нижней по энергии зоны проводимости выявлено изменение симметрии волновых функций p - и d -состояний атомов металла и кремния. В качестве примера в таблице 5.9 приведен характер состояний в точке Y . Изменения симметрии волновых функций в нижней по энергии зоне проводимости, скорее всего, обусловлены большей пространственной протяжённостью $5d$ -орбиталей атомов осмия по сравнению с $3d$ -орбиталями атомов железа с последующим их перекрыванием с $3p$ -орбиталями атомов кремния. Подобные изменения, приводящие к изменению дисперсии зон для изоструктурных силицидов, наблюдались только в ряду $\beta\text{-FeSi}_2 - \text{OsSi}_2$ и не проявлялись для $\text{CrSi}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$, $\text{FeSi} - \text{RuSi} - \text{OsSi}$ и $\text{Ru}_2\text{Si}_3 - \text{Os}_2\text{Si}_3$.

Таблица 5.9 – Орбитальный характер и заселённости состояний (в %) в точке Y для $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 . Более 30 % заряда перетекло из маффин-тин сфер в межсферное пространство

Тип / Зона	$\beta\text{-FeSi}_2$		OsSi_2	
	Валентная	Проводимости	Валентная	Проводимости
Fe1 / Os1	s		(1)	(1)
	p	$x(12)$	$x(1)$	$x(14)$
	d	$yz(4)$	$x^2-y^2(14)$ $yz(9)$	$yz(1)$ $xy(14)$ $xz(2)$
Fe2 / Os2	s	(2)	(2)	
	p	$y(7)$ $z(9)$		$y(10)$ $z(8)$
	d	$x^2-y^2(5)$ $yz(2)$	$xy(48)$ $xz(14)$	$x^2-y^2(2)$ $yz(2)$ $xy(6)$ $xz(5)$
Si1	s		(1)	(17)
	p	$x(13)$ $y(4)$ $z(2)$	$x(12)$ $z(1)$	$x(13)$ $y(4)$ $y(2)$ $z(1)$
	d	$3z^2-r^2(4)$ $x^2-y^2(5)$ $xy(1)$ $xz(1)$ $yz(1)$		$3z^2-r^2(6)$ $x^2-y^2(4)$ $xy(1)$ $xz(1)$ $yz(1)$ $3z^2-r^2(2)$ $x^2-y^2(1)$ $xy(3)$ $xz(1)$ $yz(4)$
Si2	s		(5)	(19)
	p	$y(4)$ $z(13)$	$z(2)$	$y(3)$ $z(16)$ $x(2)$ $y(10)$ $z(4)$
	d	$x^2-y^2(8)$ $xy(3)$	$x^2-y^2(2)$	$x^2-y^2(8)$ $xy(2)$ $3z^2-r^2(1)$ $x^2-y^2(2)$ $xz(1)$ $yz(2)$

Рассчитанные зависимости ε_2 и ε_1 от энергии фотонов для $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 представлены на рисунке 5.31. Хорошо видно, что для обоих силицидов форма кривых ε_2 и ε_1 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$ и

$E||zz$ поляризации света очень схожа и отличается от формы для $E||xx$. Действительно, в последнем случае основной максимум ε_2 смещён к более низким значениям энергий фотонов, а за этим максимумом следует более глубокий спад значений. Похожая картина наблюдается и для спектра ε_1 . Эффекты анизотропии оптических функций $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 очевидны в исследуемом диапазоне энергии фотонов. Эффекты анизотропии проявляются из-за того, что в структуре CaF_2 , из которой происходит структура орторомбического $\beta\text{-FeSi}_2$ в результате искажения Яна-Тейлора, плоскости (100) и (110) соответствуют плоскостям (100) и (010) / (001) в $\beta\text{-FeSi}_2$.

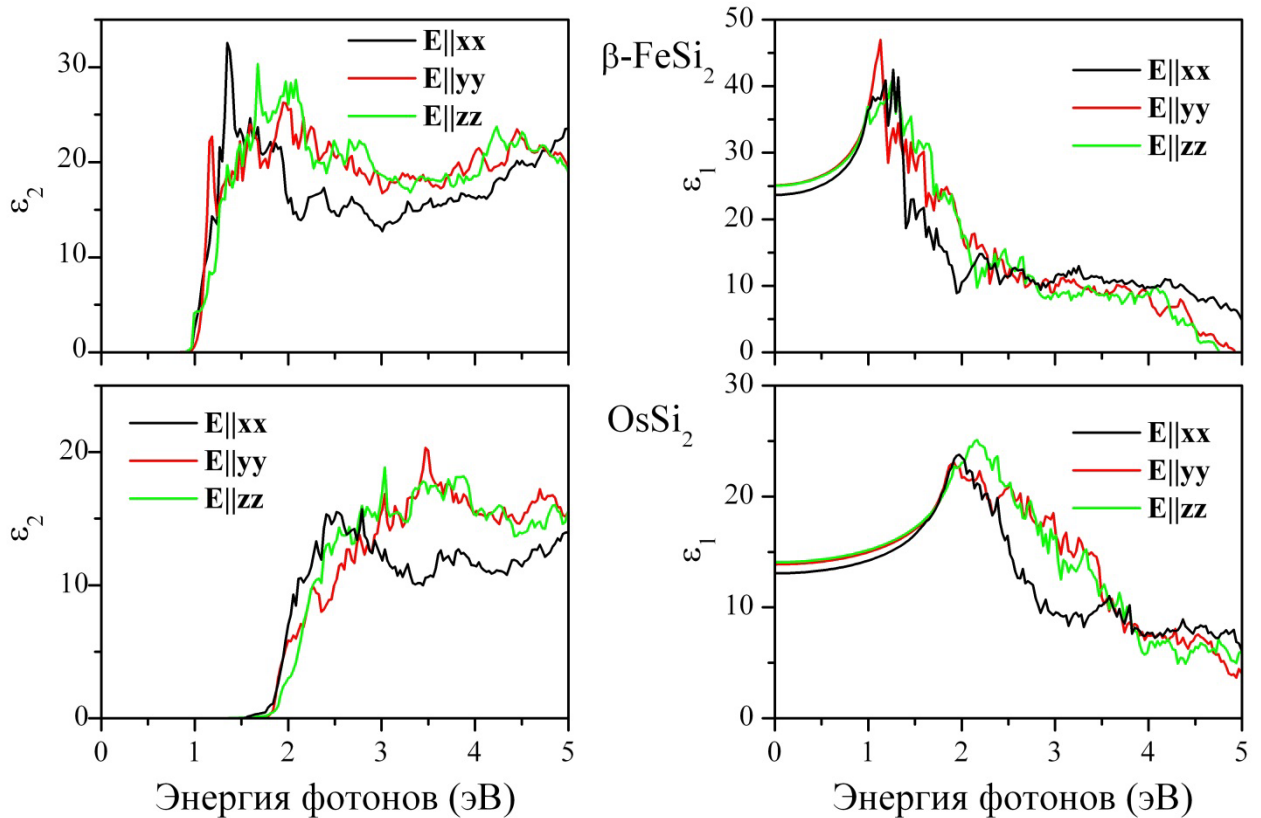
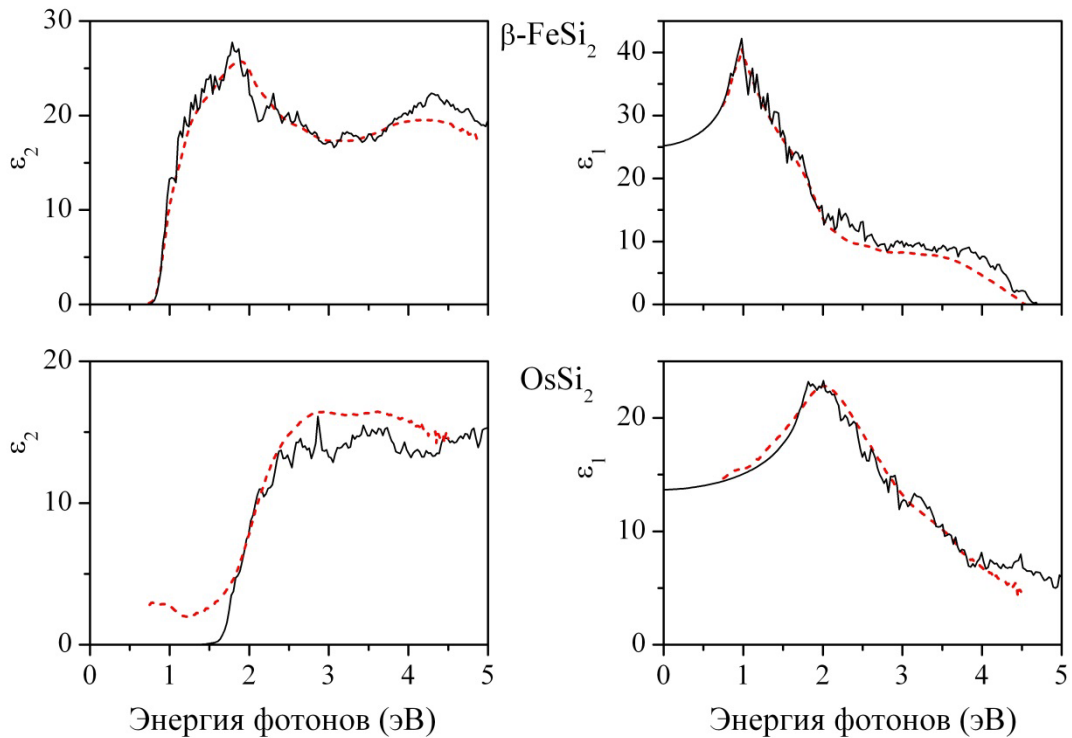


Рисунок 5.31 – Зависимости ε_2 и ε_1 $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 от энергии фотонов для различной поляризации света

Анализ дипольных матричных элементов $\beta\text{-FeSi}_2$ и OsSi_2 для первого прямого перехода в точке Y (соответственно 0,73 эВ и 1,01 эВ) выявил практически нулевые значения. Резкий старт значений ε_2 , наблюдаемый при 0,97 эВ для $\beta\text{-FeSi}_2$ и при 1,85 эВ для OsSi_2 , обусловлен формой комбинированной плотности состояний, так как верхние по энергии валентные зоны и нижние по энергии зоны проводимости в основном характеризуются d -состояниями атомов металла. В частности, максимум валентной зоны в точке Y не содержит более 15 % p -состояний атомов металла (таблица 5.9). Например, для OsSi_2 основные вклады вносили следующие матричные элементы: $\langle x|y|xy \rangle$ от атомов осмия в позиции $\text{Os}1$, $\langle y|x|xy \rangle$ и $\langle z|x|xz \rangle$ от атомов осмия в позиции $\text{Os}2$, $\langle x|x|s \rangle$ от атомов кремния в позиции $\text{Si}1$, $\langle z|z|s \rangle$ и $\langle x^2-y^2|y|y \rangle$ от атомов кремния в позиции $\text{Si}2$. Подобные оценки в случае $\beta\text{-FeSi}_2$ выявили ещё меньшие вклады из-за отсутствия s - и d -состояний атомов кремния в зоне проводимости. Более того, численные оценки матричных элементов для прямых переходов в точках $0,6 \times \Gamma-Z$ и Γ также выявили почти нулевые значения.

На рисунке 5.32 показано сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных зависимостей ε_2 и ε_1 β -FeSi₂ и OsSi₂ от энергии фотонов. Для β -FeSi₂, монокристаллические плёнки которого получены с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии, наблюдается отличное соответствие в случае $\mathbf{E} \perp \mathbf{xx}$. Так как поликристаллические образцы были получены для OsSi₂, то разумно использовать усредненные значения оптических функций для всех трёх поляризаций света. Сравнение теоретических и экспериментальных данных указывает на хорошую корреляцию за исключением «хвоста» на экспериментальных кривых при энергии фотонов ниже 1,8 эВ, обусловленного присутствием примеси алюминия в образцах.



Чёрная, сплошная линия – теоретические результаты.

Красная, пунктирная линия – экспериментальные результаты

Рисунок 5.32 – Сравнение рассчитанных и измеренных зависимостей ε_2 и ε_1 β -FeSi₂ и OsSi₂ от энергии фотонов

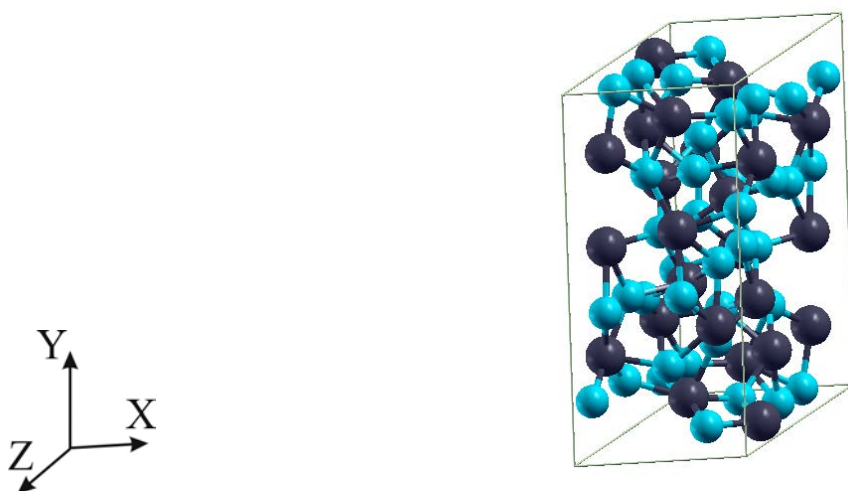
Следует отметить, что для сравнения вычисленные кривые были смещены на 0,15 эВ в сторону низких значений энергии фотонов, что может показаться странным с учётом недооценки ширины запрещённой зоны. Качественно этот сдвиг (вплоть до 0,1 эВ) может быть объяснён температурным изменением ширины запрещённой зоны. Более того, расчёт оптических функций проводился без учёта электронно-дырочного взаимодействия, которое также приводит к сдвигу спектров к более низким значениям энергии без аналогичного смещения энергетического спектра. Последнее обстоятельство в нашем случае несущественно из-за эффекта экранирования вследствие больших значений статической диэлектрической константы $\varepsilon_1(0)$, которая равна ~ 25 для β -FeSi₂ и ~ 17 для OsSi₂.

5.4.4 Ir₃Si₅

Эксперименты по изучению электросопротивления поликристаллических образцов силицида иридия (Ir₃Si₅) показали значение ширины запрещённой зоны, равное 1,2 эВ. Также обнаружено, что в системе Ir – Si не существует другой полупроводниковой фазы. Исследование коэффициента оптического поглощения поликристаллических образцов Ir₃Si₅ выявило наличие прямого перехода 1,56 эВ, хотя указывалось на присутствие значительного фона в спектре поглощения в диапазоне энергий, соответствующем энергетическому зазору. Ещё одно исследование коэффициента оптического поглощения обнаружило прямозонный характер запрещённой зоны, а её ширина составила 1,2 эВ, но стехиометрия образцов оказалась IrSi_{1.75}, и кристаллическая структура силицида не была установлена. Теоретические исследования зонной структуры Ir₃Si₅ предсказали разную дисперсию зон у края валентной зоны и у края зоны проводимости. Установлен непрямозонный характер запрещённой зоны, где первый непрямой переход оказался равным 0,76 эВ. Прямой переход оказался равным 1,14 эВ.

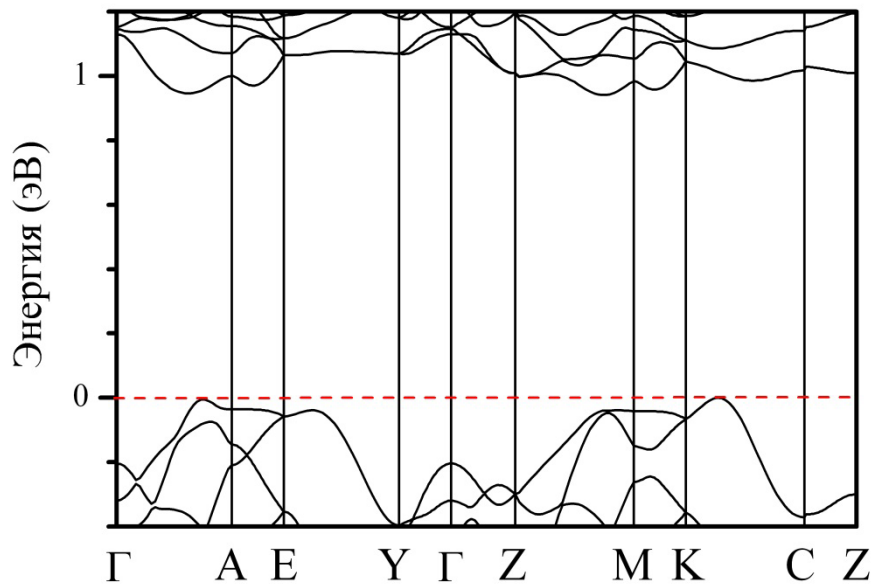
Ir₃Si₅ кристаллизуется в моноклинной структуре (пространственная группа $P2_1/c$). Элементарная ячейка, представленная на рисунке 5.33, содержит 8 формульных единиц, а атомы иридия и кремния обобщены соответственно в 6 и 10 химически неэквивалентных типах. После полной структурной оптимизации параметры решётки ($a=6,387 \text{ \AA}$, $b=14,107 \text{ \AA}$, $c=11,523 \text{ \AA}$ и $\beta=116,58^\circ$) оказались близки к экспериментальным значениям ($a=6,406 \text{ \AA}$, $b=14,162 \text{ \AA}$, $c=11,553 \text{ \AA}$ и $\beta=116,69^\circ$).

Зонная структура Ir₃Si₅, рассчитанная вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна для простой моноклинной решётки, показана на рисунке 5.34 и характеризуется непрямым переходом 0,97 эВ между максимумом валентной зоны в окрестности точки $0,3 \times K-C$ и минимумом зоны проводимости в окрестности точки $0,6 \times \Gamma-A$. Обнаружено также несколько локальных максимумов в валентной зоне и минимумов в зоне проводимости. Несколько мэВ разделяют максимумы в точках $0,7 \times \Gamma-A$, $0,2 \times E-Y$, $0,8 \times Z-M$ и $0,3 \times K-C$ в валентной зоне и минимумы в точках $0,6 \times \Gamma-A$, $0,5 \times A-E$, $0,8 \times Z-M$ и $0,6 \times M-K$ в зоне проводимости. Полученная величина ширины запрещённой зоны недооценена по сравнению с экспериментальными значениями 1,2 – 1,56 эВ, что типично для расчётов без учёта многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения.



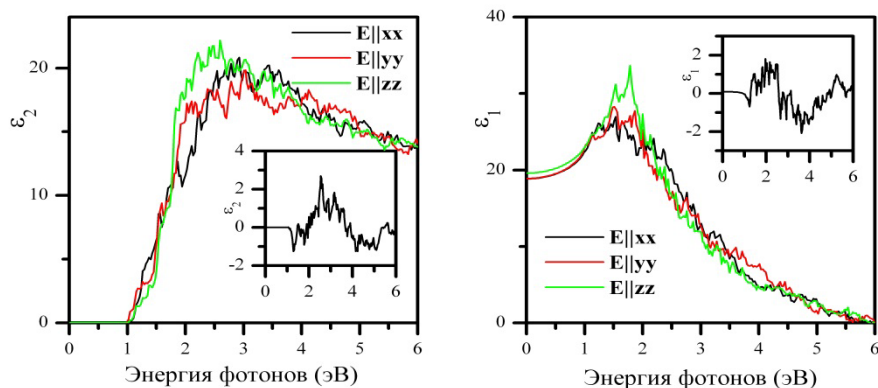
Синие и маленькие шары обозначают атомы кремния. Темно-синие и бóльшие шары обозначают атомы иридия

Рисунок 5.33 – Элементарная ячейка Ir₃Si₅



Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны
 Рисунок 5.34 – Зонная структура Ir₃Si₅

На рисунке 5.35 представлены рассчитанные зависимости ϵ_2 и ϵ_1 Ir₃Si₅ от энергии фотонов, которые характеризуются 4 различными направлениями поляризациями света: обычные диагональные элементы тензора $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$, $\mathbf{E}||\mathbf{yy}$, $\mathbf{E}||\mathbf{zz}$ и недиагональный элемент – $\mathbf{E}||\mathbf{xz}$, возникший из-за моноклинной структуры. Очевидно, что спектры для $\mathbf{E}||\mathbf{xx}$, $\mathbf{E}||\mathbf{yy}$ и $\mathbf{E}||\mathbf{zz}$ почти изотропны, а для $\mathbf{E}||\mathbf{xz}$ их значения существенно малы. Следует отметить быстрый старт значений ϵ_2 при энергии фотонов около 1 эВ. Зонная структура обладает достаточно большим количеством прямых переходов с величиной около 1 эВ, многие из которых могут быть ответственны за наблюдаемое интенсивное поглощение. Действительно, анализ дипольных матричных элементов прямых переходов в точках А, Е, К и М выявил их существенные значения. Этот факт обусловлен присутствием *p*-состояний атомов иридия и *s*-и *p*-состояний атомов кремния в добавление к *d*-состояниям атомов иридия как в верхней по энергии валентной зоне, так и в нижней по энергии зоне проводимости.



Вставка показывает значения компонент ϵ_2 и ϵ_1 для $\mathbf{E}||\mathbf{xz}$

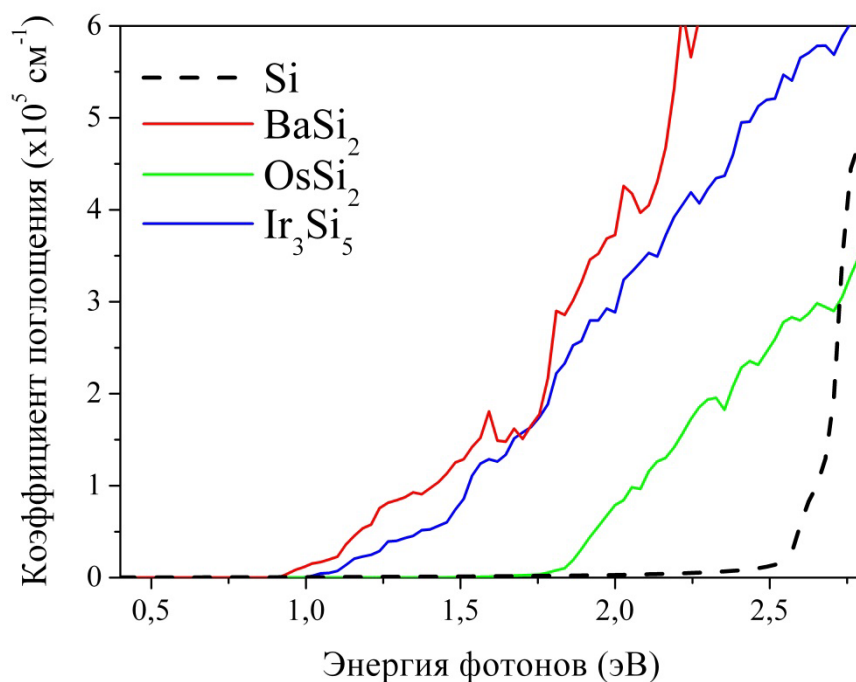
Рисунок 5.35 – Зависимости ϵ_2 и ϵ_1 Ir₃Si₅ от энергии фотонов для различной поляризации света

5.5 Перспективы применения полупроводниковых силицидов в оптоэлектронике

Среди рассмотренных силицидов (Mg_2Si , Ca_2Si , Ca_3Si_4 , $BaSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2 , $MnSi_x$, $ReSi_{1.75}$, $FeSi$, $RuSi$, $OsSi$, Ru_2Si_3 , Os_2Si_3 , $\beta\text{-FeSi}_2$, $OsSi_2$ и Ir_3Si_5) только Ca_2Si , Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 являются прямозонными соединениями. Однако значения соответствующих дипольных матричных элементов указывают на незначительную силу осцилляторов первого прямого перехода, что не допускает использование этих силицидов в качестве светоизлучающих материалов в оптоэлектронике. Следует отметить, что Mn_4Si_7 , $\beta\text{-FeSi}_2$ и $FeSi$ характеризуются непрямым переходом, который на несколько мэВ или десятков мэВ лежит ниже по энергии, чем первый прямой переход. Можно условно обозначить такие соединения как материалы, обладающие квазипрямозонным характером запрещённой зоны. Эти силициды также имеют незначительную силу осцилляторов первого прямого перехода, как было установлено выше в данной главе. Тем не менее, принимая во внимание, что экспериментально определённая ширина запрещённой зоны в полупроводниковых силицидах находится в диапазоне 0,11 – 2,30 эВ, то они могут выступать в роли фотодетекторов и солнечных элементов, выполненных на основе кремниевой технологии.

Для эффективной работы солнечных элементов необходимо, чтобы ширина запрещённой зоны поглощающего материала находилась в диапазоне 1,1 – 1,7 эВ, а сам материал должен быть прямозонным. Последний критерий обусловлен тем, что прямозонные полупроводники имеют бóльшие значения коэффициента оптического поглощения вблизи края собственного поглощения, чем непрямозонные. Именно по этому критерию кремний значительно уступает арсениду галлия, хотя оба материала применяются для производства солнечных элементов. Экспериментально установлено, что среди полупроводниковых силицидов только $BaSi_2$, $OsSi_2$ и Ir_3Si_5 имеют требуемую ширину запрещённой зоны. На рисунке 5.36 представлены коэффициенты оптического поглощения $BaSi_2$, $OsSi_2$ и Ir_3Si_5 в сравнении с кремнием. Хорошо видно, что эти непрямозонные силициды существенно превосходят кремний по значениям коэффициента оптического поглощения вблизи края собственного поглощения даже с учётом недооценки ширины запрещённой зоны в результате расчётов как для силицидов, так и для кремния.

Коэффициент оптического поглощения материала определяет один из основных параметров, характеризующих фотодетекторы, а именно чувствительность. Установлено, что все рассмотренные полупроводниковые силициды имеют бóльшие, чем у кремния, значения коэффициента оптического поглощения вблизи края собственного поглощения, как и в случае $BaSi_2$, $OsSi_2$ и Ir_3Si_5 (рисунок 5.36), что свидетельствует об их повышенной чувствительности к излучению по отношению к кремнию.



Значения коэффициентов поглощения для силицидов усреднены с учётом различных поляризаций света

Рисунок 5.36 – Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов различных силицидов в сравнении с кремнием

5.6 Формирование и свойства нанопроволок β -FeSi₂

β -FeSi₂ нанопроволоки получены с помощью метода химического осаждения из газовой фазы, детально рассмотренного в предыдущей теме. В качестве прекурсора использовался порошок FeCl₃·4H₂O. Синтез проводился на подложке Si (001) при температуре ~800°C. Установлено, что полученная наноструктура характеризовалась типом ядро/оболочка (β -FeSi₂/SiO₂) с внутренним диаметром 40 – 60 нм (рисунок 5.37).

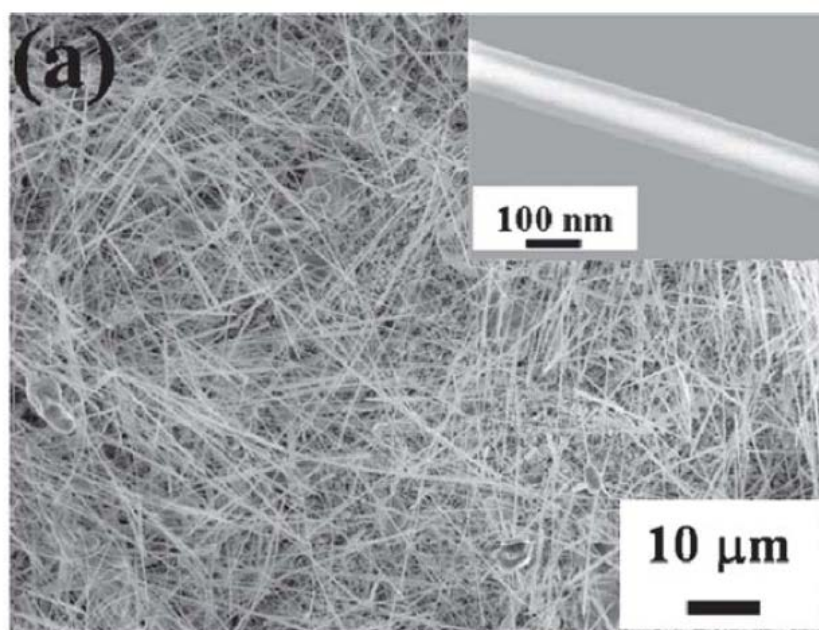


Рисунок 5.37 – Морфология нанопроволок β -FeSi₂/SiO₂

С помощью селективного травления в плавиковой кислоте можно удалить оболочку SiO_2 . Наблюдалась люминесценция (1,54 μm) при комнатной температуре (рисунок 5.38). Причем светоизлучательная рекомбинация происходила по типу зона-зона.

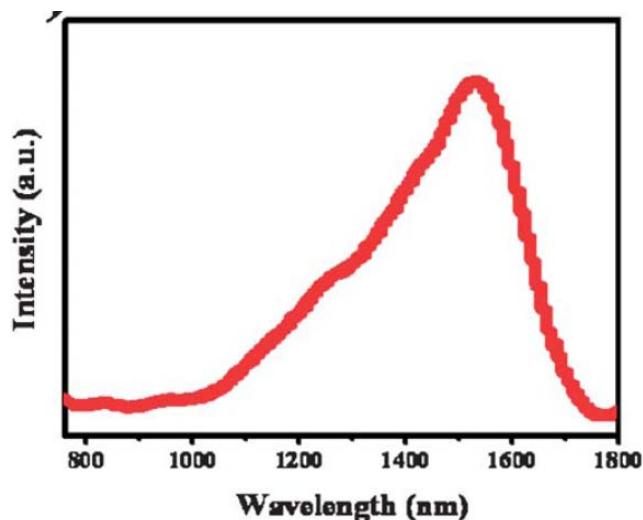


Рисунок 5.38 – Люминесценция нанопровов $\beta\text{-FeSi}_2$

Происходит увеличение плотности тока с уменьшением диаметра из-за уменьшения удельного сопротивления с уменьшением диаметра нанопровов $\beta\text{-FeSi}_2$ (рисунок 5.39) вследствие увеличения поверхностной проводимости. Обнаружено отсутствие падения напряжения на контактах. Для нанопровов диаметром 47 нм удельное сопротивление оказалось равным 0.00123 Ом·см, что на порядок меньше, чем для тонких пленок.

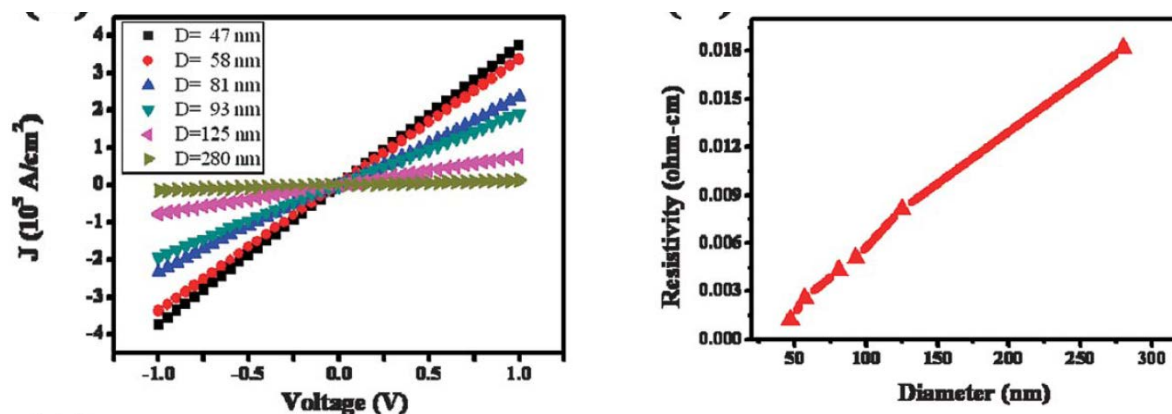


Рисунок 5.39 – Вольт-амперные характеристики и зависимость удельного сопротивления от диаметра нанопровов $\beta\text{-FeSi}_2$

Наблюдалась петля гистерезиса для нанопровов $\beta\text{-FeSi}_2$ при комнатной температуре в случае приложения магнитного поля параллельно или перпендикулярно подложке (рисунок 5.40). В первом случае наблюдается ось трудного намагничивания и большая остаточная намагниченность с коэрцитивной силой 118 Ое. Во втором случае присутствует ось легкого намагничивания и малое значение остаточной намагниченности с коэрцитивной силой 90 Ое.

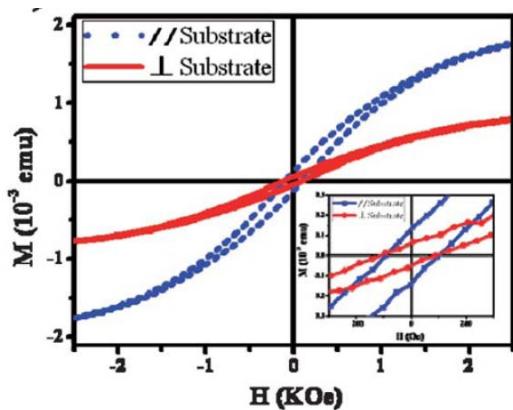


Рисунок 5.40 - Петля гистерезиса наношнуров $\beta\text{-FeSi}_2$

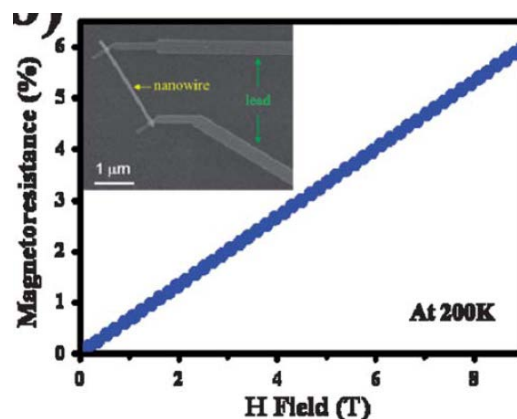


Рисунок 5.41 - Эффект магнетосопротивления наношнуров $\beta\text{-FeSi}_2$

Ферромагнитная природа наношнуров $\beta\text{-FeSi}_2$ при комнатной температуре (для тонких пленок $\beta\text{-FeSi}_2$ ферромагнитное поведение характерно только при температурах меньше 100 К) обусловлена сокращением соседей в координационных сферах приповерхностных атомов железа. Эта нестехиометрическая область ведет себя как ферромагнитный поверхностный слой на поверхности наношнура, в котором повышается отношение поверхности к объему. Высокие остаточные намагниченность и коэрцитивная сила являются следствием появления анизотропии поверхности, что и приводит к ориентации магнитных моментов вдоль оси наношнура.

Обычно эффект магнетосопротивления затухает уже при температурах нескольких Кельвин. Магнетосопротивление наношнура $\beta\text{-FeSi}_2$ было измерено как функция поперечного внешнего магнитного поля (рисунок 5.41). Магнетосопротивление определено как разница сопротивлений в случае приложенного магнитного поля и при его отсутствии, деленная на сопротивление при отсутствии магнитного поля. Наблюдается внутреннее положительное магнетосопротивление при максимально приложенных магнитных полях 9 Т и температуре 200 К. В общем случае для полупроводниковых материалов изменение сопротивления при приложении магнитного поля обусловлено несколькими факторами, включающими форму материала, плотность и подвижность носителей заряда. Эффект магнетосопротивления в наношнурах $\beta\text{-FeSi}_2$ возникает из-за взаимодействия свободных носителей заряда (электронов) со спинами носителей заряда, локализованных на оборванных связях, что открывает большие возможности для использования таких материалов для различных применений в спинтронике.