

# Строение валентной зоны и спектральные характеристики нанопленки и объемного кристалла $\text{Mo}_3\text{Si}$

Н. С. Переславцева, Д. М. Уткин, С. И. Курганский

В рамках метода линеаризованных присоединенных плоских волн выполнен расчет зонной структуры, полных и парциальных плотностей электронных состояний, рентгеновских эмиссионных спектров различных серий пленки толщиной в две элементарные ячейки и кристалла  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Проведен анализ особенностей строения валентной зоны данных объектов в сопоставлении с известными экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** силициды, зонная структура, плотность электронных состояний, рентгеновские эмиссионные спектры.

In the frame of linearized augmented plane waves method the band structures, total and partial densities electronic states, x-ray emission spectra of different series for fine film in two elementary cells width and a crystal  $\text{Mo}_3\text{Si}$  were calculated. The analysis of valency band structure features for these objects in compare with known experimental data was made.

**Keywords:** silicide, band structure, density of states (DOS), X-ray emission spectra (XES).

## Введение

Силициды переходных металлов нашли активное применение в промышленности и электронике. Особое внимание вызывают силициды редких тугоплавких металлов, в частности молибдена, в связи с их использованием для создания реактивных двигателей, атомных реакторов, в качестве материалов для нагревателей высокотемпературных печей сопротивления, в микроэлектронике. Уже в недалеком будущем ключевую роль будут играть нанотехнологии, что привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию [1]. Нанотехнологии могут существенно модернизировать существующие технологии в сфере промышленности, безопасности, электроники и многих других областях. Силициды переходных металлов перспективны для решения этих и многих аналогичных задач, что вызывает необходимость теоретического исследования наноструктур силицидов молибдена.

## Метод расчета

Кристаллическая структура  $\text{Mo}_3\text{Si}$  относится к типу  $\beta$ -W. Соединение имеет структуру кубической упаковки. Период решетки  $\text{Mo}_3\text{Si}$  —  $4,89 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . [2]. Кратчайшие расстояния Mo – Mo —  $2,449 \text{ \AA}$ , Mo – Si —  $2,743 \text{ \AA}$ . Элементарная ячейка кристалла  $\text{Mo}_3\text{Si}$  показана на рис. 1.

Кроме объемной кристаллической модели, была рассмотрена нанопленка толщиной в две элемен-

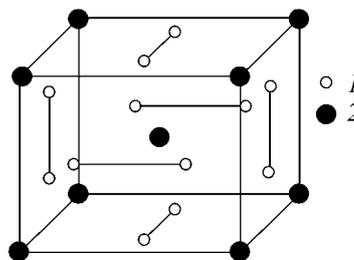


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла  $\text{Mo}_3\text{Si}$ : 1 — атомы Mo; 2 — атомы Si.

тарные ячейки и содержащая девять слоев. В пленочной модели наличие поверхности приводит к исчезновению периодической структуры в направлении  $z$ , перпендикулярном поверхности. Таким образом, трансляционная симметрия сохраняется лишь в плоскости  $XY$ , параллельной поверхности пленки. Следовательно, кристаллическая решетка Бравэ для пленки становится двумерной. Поэтому элементарная ячейка пленки, определяемая для кристаллов как объем пространства, который, будучи подвергнут всем трансляциям решетки Бравэ, заполняет все пространство, нигде не перекрываясь сам с собой и не оставляя промежутков, становится бесконечной в направлении  $z$  нормали к поверхности пленки.

Расчет электронной структуры проводили в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн для кристаллической модели и его пленочной модификации, суть которого подробно изложена в [3]. Ранее этот метод успешно применяли для расчетов зонных структур нанопленок силицидов никеля, кобальта, железа [4 – 6]. С помощью полученных в результате зонного расчета собственных функций  $\psi_{i,k}(r)$  и собственных значений энергии  $E_i(\mathbf{k})$  были вычислены такие характеристики, как плотность состояний

$$n(E) = \frac{2}{S_{BZ}} \sum_i \int_{S_{BZ}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k},$$

где  $i$  — номер энергетической зоны,  $S_{BZ}$  — площадь двумерной зоны Бриллюэна;

рентгеновские эмиссионные спектры, интенсивность которых имеет вид

$$I(E) = \frac{2}{S_{BZ}} \times \sum_i \int_{S_{BZ}, E_i(k) \leq E_F} M_i^2(k) \delta((E - E_i(\mathbf{k}) + E_c)) d\mathbf{k},$$

где  $M_i^2(k)$  — матричный элемент вероятности рентгеновского перехода,  $E_c$  — энергия основного состояния, на которое происходит переход). Вычисление рентгеновских спектров подробно описано в [7].

## Результаты и их обсуждения

### Зонная структура

Зонная структура кристаллической модели силицида  $\text{Mo}_3\text{Si}$  приведена на рис. 2, а зонная структура пленочной модели — на рис. 3.

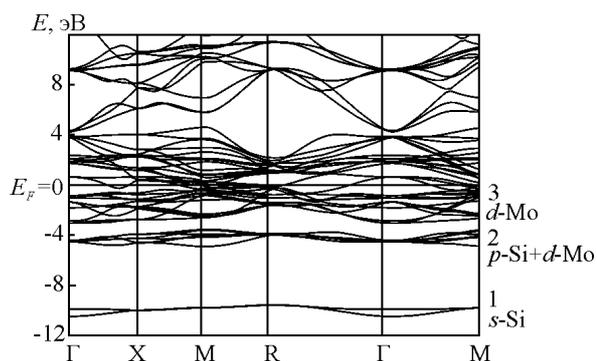


Рис. 2. Зонная структура кристаллической модели  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

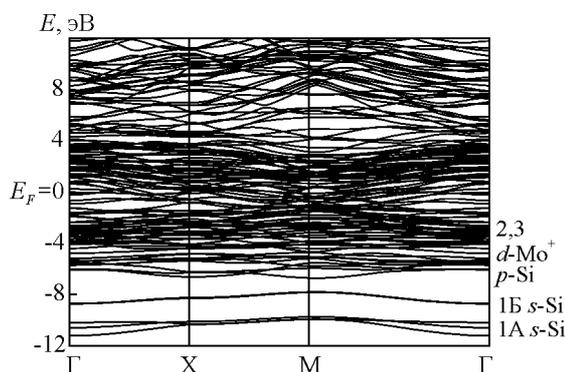


Рис. 3. Зонная структура нанопленки  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

Согласно расчету, кристалл  $\text{Mo}_3\text{Si}$  — металл, ширина зоны заполненных состояний (валентной зоны) которого составляет 10,6 эВ. Можно выделить 3 области заполненных состояний, разделенных энергетическими интервалами. Энергетическая область 1 — у дна валентной полосы (около –10 эВ) обусловлена  $s$ -состояниями атомов Si и содержит 2 зоны. Энергетическая область 2 отделена от первой интервалом  $\Delta E_{1-2}$ , минимальная ширина которого между максимумом полосы, находящейся ближе к дну валентной зоны, в точке R, и минимумом полосы, расположенной ближе к уровню Ферми, в точке M, равна 4,7 эВ. Область 2 соответствует гибридным  $p$ -состояниям атомов кремния и  $d$ -состояниям атомов молибдена и содержит 6 зон. Третья область заполненных состояний отделена от второй энергетической щелью  $\Delta E_{1-2}$ , минимальная ширина которой между максимумом зоны 2 в точке M и минимумом зоны 3 в точке Gamma равна 0,4 эВ. Эта область обусловлена в основном  $d$ -состояниями атомов металла.

Уровень Ферми пересекают 4 энергетические зоны — 21, 22, 23, 24 по счету от дна валентной зоны. 21-я зона пересекает уровень Ферми вблизи точки X и в этой окрестности не заполнена. 22-я зона

пересекает уровень Ферми в окрестности точки М и также в окрестности этой точки не заполнена. В окрестности точки R уровень Ферми пересекает 24-я зона и образует вблизи этой точки заполненные состояния. В направлении Г–Х уровень Ферми пересекает одна энергетическая зона, в направлении Х–М — две, в направлении М–R и R–Г — также по две энергетические зоны. В направлении Г–М — 3 энергетические зоны.

Согласно расчету, ширина валентной зоны нанопленки составляет 11,2 эВ. В структуре валентной области четко просматриваются три области, разделенные энергетическими интервалами, однако их генезис несколько иной, чем в кристалле. Энергетический интервал 1, соответствующий в кристалле *s*-состояниям атомов кремния, в нанослоях расщепляется на две области 1А и 1Б. Область 1А у дна валентной полосы (около –10,6 эВ) обусловлена *s*-состояниями атомов кремния, находящихся внутри пленки, и содержит 3 зоны. Область 1Б соответствует *s*-состояниям атомов кремния, находящихся на поверхности пленки, и содержит 2 зоны. Она отделена от области 1А энергетической щелью  $\Delta E_{1A-1B}$ ,

Таблица

Некоторые характеристики энергетического строения нанопленки и кристалла Mo<sub>3</sub>Si

Параметр	Mo <sub>3</sub> Si (кристалл)	Mo <sub>3</sub> Si (нанопленка)
Радиусы МТ-сфер атомов кремния и металла		
$R_{MT}(Si), \text{ \AA}$	1,5183	1,5183
$R_{MT}(Mo), \text{ \AA}$	1,2245	1,2245
Число валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку	44	104
Число зон валентной полосы (число полностью заполненных зон) NZone	24 (20)	56 (48)
Ширина валентной зоны, $\Delta E_v, \text{ эВ}$	10,6	11,2
Ширина областей заполненных состояний в валентной зоне		
область 1А, $\Delta E, \text{ эВ}$ —	0,9 — 2 зоны	1,4 — 3 зоны
число зон		
область 1Б, $\Delta E, \text{ эВ}$ —		1,0 — 2 зоны
число зон		
область 2, $\Delta E, \text{ эВ}$ —	1,4 — 6 зон	6,8 — 51 зона
число зон		
область 3, $\Delta E, \text{ эВ}$ —	3,1 — 16 зон	
число зон		
Расстояние между областями заполненных состояний		
$\Delta E_{1A-1B}, \text{ эВ}$	—	1,0
$\Delta E_{1-2}, \text{ эВ}$	4,8	—
$\Delta E_{1B-2,3}, \text{ эВ}$	—	1,0
$\Delta E_{2-3}, \text{ эВ}$	0,4	—

минимальная ширина которой между максимумом полосы, находящейся ближе ко дну валентной зоны, в точке М и минимумом полосы, расположенной ближе к уровню Ферми в точке Г, равна 1,0 эВ. Области 2 и 3, разделенные в кристалле энергетической щелью, в нанопленке сливаются и отделены от области 1Б интервалом  $\Delta E_{1B-2,3}$ , минимальная ширина которого в точке М равна 1,0 эВ. Эта область в её нижней части обусловлена гибридованными *p*-состояниями атомов кремния и *d*-состояниями атомов молибдена. В прифермевской части основной вклад дают *d*-состояния атомов металла.

Данные по нанопленке и кристаллу для наглядности сведены в таблицу.

### Полные и парциальные плотности состояний

Полные плотности состояний для кристаллической и пленочной модели приведены на рис. 4. Соответствующие парциальные плотности состояний приведены на рис. 5 и 6.

Согласно расчету, валентная полоса формируется в основном *d*-состояниями атомов молибдена и *s*-, *p*-состояниями атомов кремния.

В случае кристалла, *d*-состояния атомов молибдена локализованы в областях 2 и 3, рис. 2. В пленочной модели отсутствует энергетическая щель от 3,4 до 3,9 эВ ниже уровня Ферми, что хорошо соответствует рис. 3. Основные пики приходятся на –4,2 и –0,8 эВ

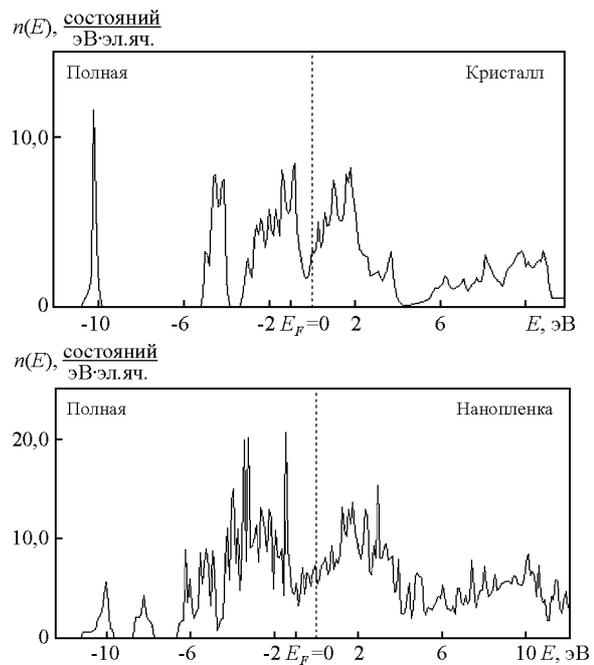


Рис. 4. Полные плотности состояний кристалла и нанопленки Mo<sub>3</sub>Si.

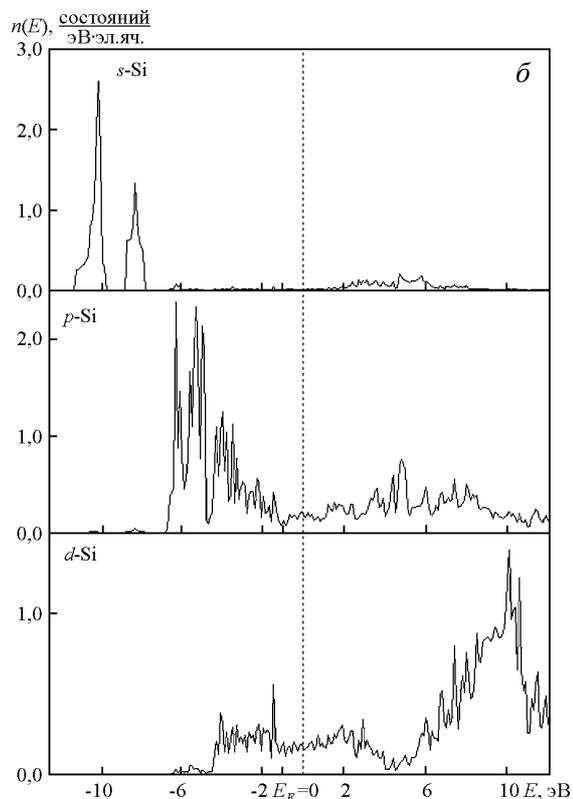
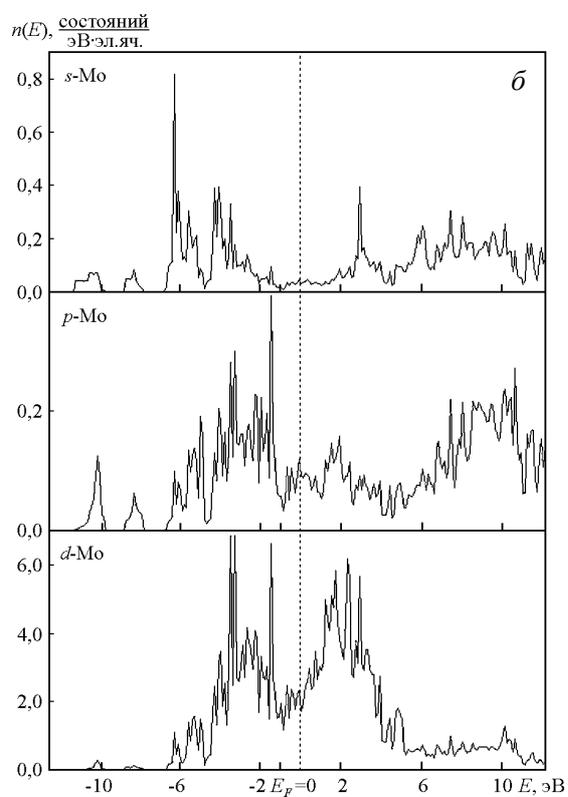
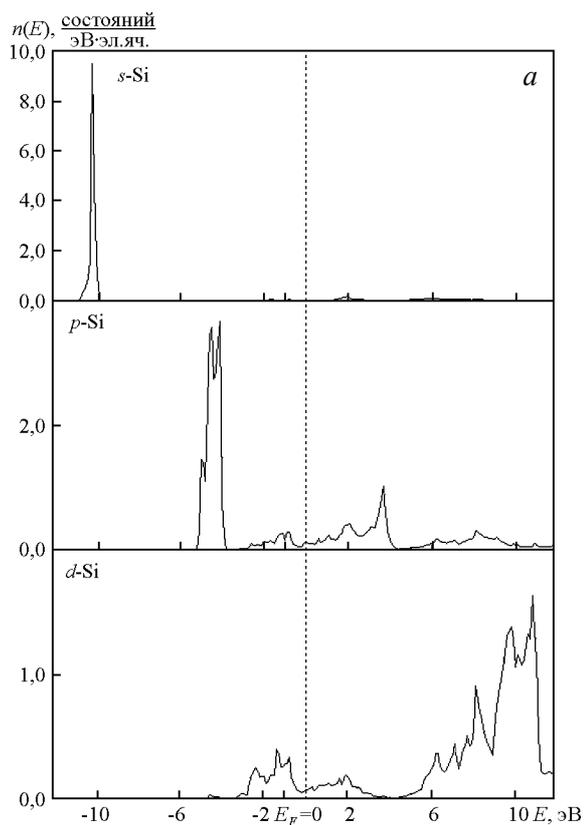
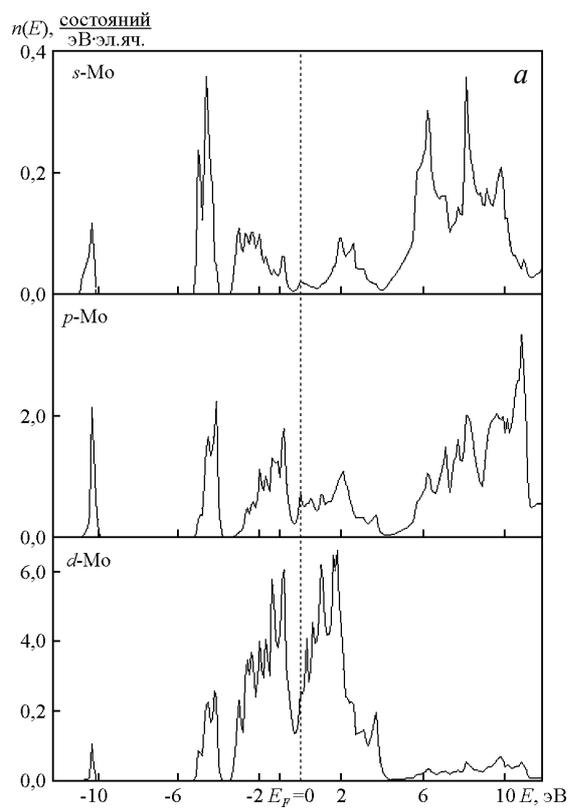


Рис. 5. Парциальные плотности состояний кристалла (а) и нанопленки (б)  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Вклад от молибдена.

Рис. 6. Парциальные плотности состояний кристалла (а) и нанопленки (б)  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Вклад от кремния.

для объемного образца и на  $-5,4$ ,  $-1,7$  эВ в нанопленке.

$s$ -состояния атомов кремния в кристаллическом образце дают пик, приходящийся на  $10,2$  эВ ниже уровня Ферми. В пленочной модели наблюдаем два пика  $s$ -состояний у дна валентной зоны, разделенных незаполненными состояниями.  $s$ -состояния атомов кремния внутренних слоев локализованы приблизительно при тех же энергиях ( $-10,1$  эВ), что и  $s$ -состояниями атомов кремния объемного кристалла.  $s$ -состояния атомов кремния поверхностных слоев смещены в сторону зоны проводимости ( $-8,2$  эВ).  $p$ -состояния атомов кремния в кристалле энергетически локализованы в основном в области от  $-5,2$  до  $-3,8$  эВ, а также присутствуют в области выше  $-2,8$  эВ. В нанопленке  $p$ -состояния атомов кремния в основном приходятся на область выше  $-6,7$  эВ.

### Рентгеновские эмиссионные спектры

На рис. 7 и 8 проведено сопоставление рассчитанных рентгеновских эмиссионных  $\text{Si } K_{\beta}$ - и  $L_{23}$ -спектров с экспериментальными [8]. Эксперимент [8] обозначен жирной линией. Совмещение рассчитанных и экспериментального  $\text{Si } K_{\beta}$ -спектров проводили по главному максимуму  $B$ . Рентгеновские эмиссионные  $\text{Si } K_{\beta}$ -спектры отражают распределение  $p$ -состояний кремния в валентной зоне. Основной пик  $B$ , согласно расчету, приходится на  $4,2$  эВ ниже уровня Ферми. Особенность  $C$  вблизи уровня Ферми располагается в области  $-1,0$  эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наблюдаемая в эксперименте особенность  $A$  в расчетных данных не обнаружена. При переходе от кристаллической модели к внутренним слоям пленочной модели наблюдается сдвиг основного максимума влево на  $1,2$  эВ. В поверхностном слое основной максимум смещен на  $0,4$  эВ в сторону уровня Ферми относительно максимума в экспериментальном спектре. С экспериментальным спектром лучше всего согласуется теоретический спектр для кристаллической модели. Это связано с большой глубиной выхода  $K_{\beta}$ -излучения из образца [9–11].

Совмещение рассчитанных и экспериментального  $\text{Si } L_{23}$ -спектров проводили по главному максимуму  $A$ . В соответствии с дипольными правилами отбора  $L_{23}$ -спектры атомов кремния отражают распределение  $s$ - и  $d$ -состояний Si в валентной зоне. Как следует из расчета, главный максимум  $A$  при энергии около  $8,3$  эВ ниже уровня Ферми обусловлен  $s$ -состояниями, а особенность  $C$  вблизи  $1,0$  эВ ниже уровня Ферми —  $d$ -состояниями кремния. Особенность  $B$  экспериментального

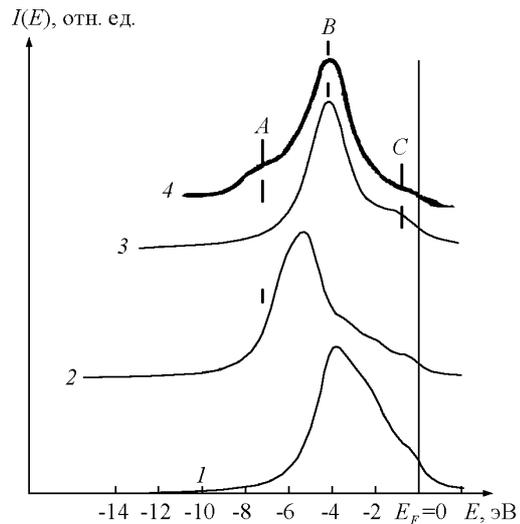


Рис. 7. Рентгеновские  $\text{Si } K_{\beta}$ -спектры  $\text{Mo}_3\text{Si}$ : 1 — от поверхностного слоя нанопленки, 2 — от внутреннего слоя нанопленки, 3 — от кристаллического образца, 4 — экспериментальный образец.

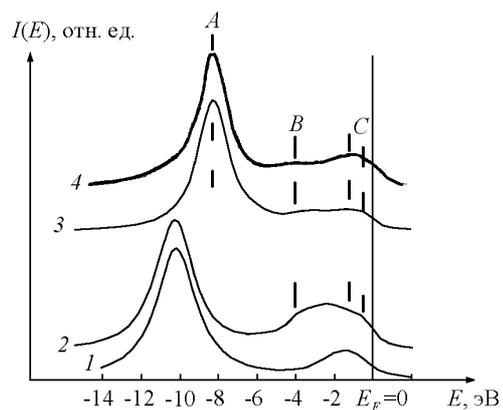


Рис. 8. Рентгеновские  $\text{Si } L_{23}$ -спектры  $\text{Mo}_3\text{Si}$ : 1 — от кристаллического образца, 2 — от внутреннего слоя нанопленки, 3 — от поверхностного слоя нанопленки, 4 — экспериментальный образец.

спектра в расчете хорошо проявилась в расчетном спектре для поверхностного слоя пленочной модели. При переходе от поверхностных слоев к внутренним, главный максимум сдвигается в среднем на  $1,8$  эВ в сторону дна валентной зоны, а особенность  $B$  становится более размытой. С экспериментальным спектром лучше всего согласуется рассчитанный  $\text{Si } L_{23}$ -спектр для поверхностного слоя пленки. Это связано с относительно малой глубиной выхода  $L_{23}$ -излучения из образца [9–11].

### Выводы

1. При переходе от кристаллической модели к пленочной незначительно увеличивается ширина

валентной полосы, расширяется область заполненных состояний у дна валентной зоны за счет  $s$ -состояний кремния, области в середине валентной зоны и в прифермевской области сливаются в одну.

2. Для  $d$ -силицидов характерно явление так называемого  $d$ - $s$ ,  $p$ -резонанса. Его суть заключается в том, что в результате взаимодействия  $d$ -состояний металла с  $s$ - и  $p$ -состояниями кремния происходит их энергетическое расщепление по валентной полосе, причем максимум  $d$ -состояний металла приходится на минимум  $s$ - и  $p$ -состояний кремния. В  $\text{Mo}_3\text{Si}$   $s$ -состояния кремния локализованы у дна валентной зоны,  $p$ -состояния кремния — в середине валентной полосы, а  $d$ -состояния металла наибольший вклад дают в области около уровня Ферми. Отметим, что такая картина распределения состояний по валентной зоне не совсем характерна для  $d$ -силицидов, так как  $d$ -состояния металла, как правило, локализованы при более высоких энергиях связи (порядка 3,0 эВ), а  $p$ -состояния кремния играют большую роль в области около уровня Ферми (порядка 0,2 эВ).

3. Расположения особенностей  $A$  и  $B$  в  $\text{Si } K_{\beta}$ - и  $L_{23}$ -спектрах хорошо согласуются с экспериментальными данными. Особенность  $C$  в  $K_{\beta}$ -спектрах не выявлена. В  $L_{23}$ -спектрах особенность  $C$  хорошо проявилась в поверхностном слое пленочной модели. Однако при переходе к внутренним слоям, а также в кристаллической модели эта особенность отсутствует.

## Литература

1. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea. М.: Вильямс, 2006, 340 с.

2. Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике. Учеб. пособие. Киев : Изд-во Академии наук Украинской ССР, 1959, 204 с.
3. Krakauer H., Posternak M., Freeman A.J. Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films. Phys.Rev.B, 1979, v. 19, no. 4, p. 1706 – 1719.
4. Переславцева Н. С., Курганский С. И. Электронная структура и спектральные свойства пленок дисилицида никеля. Физика твердого тела, 1999, т. 41, № 11, с. 2075 – 2080.
5. Курганский С. И., Переславцева Н. С. Электронная структура пленки дисилицида кобальта. Физика твердого тела, 2000, т. 42, № 8, с. 1499 – 1504.
6. Курганский С. И., Переславцева Н. С. Электронная структура  $\text{FeSi}_2$ . Физика твердого тела, 2002, т. 44, № 4, с. 678 – 682.
7. Лихачев Е.Р., Курганский С.И. Вычисление распределения интенсивности фотоэлектронных спектров. Изв. АН. Сер. физ., 1997, т. 61, № 5, с. 996 – 1001.
8. Aronson B. Silicon X-ray emission bands from intermetallic compounds of silicon with transition metals. Arkiv Kemi, 1960, v. 16, p. 379 – 381.
9. Yarmoshenko Yu. M., Shamin S. N., Elokhnina L. V., Kurmaev E. Z., Bartkovski S., Neumann M., Ederer D. L., Gorasson K., Nolang B., Engstrom I. Valence band spectra of 4d and 5d silicides. J. Phys: condens. matter, 1997, no. 9, p. 9403 – 9414.
10. Jia J. I., Callcott T. A., O'Brien W. L., Dong Q. Y., Mueller D.R., Ederer D. L., Tan Z., Budnick J. I. Soft-X-ray-emission studies of bulk  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ , and  $\text{FeSi}_2$ , and implanted iron silicides. Phys.Rev.B., 1992, v. 46, no. 15, p. 9446 – 9451.
11. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1982, 376 с.

*Переславцева Наталья Сергеевна — ГОУВПО “Воронежский государственный технический университет” (г. Воронеж), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области электронного строения наносистем и твердого тела. E-mail: nsper@yandex.ru.*

*Уткин Денис Михайлович — ГОУВПО “Воронежский государственный университет” (г. Воронеж), магистрант 6 курса. E-mail: utkin64@yandex.ru.*

*Курганский Сергей Иванович — ГОУВПО “Воронежский государственный университет” (г. Воронеж), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области электронного строения наносистем и твердого тела. E-mail: skurg@mail.ru.*