ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ НАНОПЛЕНОК Сг₃Si

Н. С. Переславцева^{*}, Д. М. Уткин^{**}, С. И. Курганский^{**}

* Воронежский государственный технический университет ** Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.

Аннотация. В рамках метода линеаризованных присоединенных плоских волн выполнен расчет зонной структуры, полных и парциальных плотностей электронных состояний пленок Cr₃Si толщиной в две элементарные ячейки и четыре элементарные ячейки. Ключевые слова: силициды, зонная структура, плотность электронных состояний.

Abstract. In the frame of linearized augmented plane waves method the band structures, total and partial densities of electronic states for Cr_3Si thin films in two elementary cells width and four elementary cells width were calculated.

Keywords: silicides, band structure, density of states, DOS

введение

Силициды переходных металлов нашли широкое применение в промышленности и электронике. Большое внимание вызывают силициды хрома в связи с их использованием как твердых, жаростойких сплавов, износоустойчивых и химически стойких покрытий [1]. Силициды хрома используют также при многослойной разводке в интегральных схемах [2] и раскислении сталей [3]. Уже в недалеком будущем ключевую роль будут играть результаты работ по нанотехнологиям, что привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию [4]. Нанотехнологии могут существенно модернизировать существующие технологии в сфере промышленности, безопасности, электроники и многих других областях. Силициды переходных металлов являются перспективными для решения этих и многих аналогичных задач, что вызывает необходимость теоретического исследования наноструктур силицидов хрома.

1. МЕТОД РАСЧЕТА

Кристаллическая структура Cr₃Si относится к типу β -W. Соединение имеет структуру кубической упаковки. Период решетки Cr₃Si — 4,555±0,002 Å. [5]. Кратчайшие расстояния Cr–Cr — 2,2775 Å, Cr–Si — 2,546 Å. Элементарная ячейка кристалла Cr₃Si показана на рисунке 1.

Были рассмотрены нанопленка толщиной в две элементарные ячейки, содержащая 9 слоев, и нанопленка толщиной в четыре элементарные ячейки, содержащая 17 слоев. В пленочной модели наличие поверхности приводит к исчезновению периодичности 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 как и 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,



Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла Cr_3 Si. Здесь 1 — атомы Cr; 2 — атомы Si

[©] Переславцева Н. С., Уткин Д. М., Курганский С. И., 2010

оказывается бесконечной в направлении *z* нормали к поверхности пленки.

Расчет электронной структуры проводился в рамках пленочной модификации метода линеаризованных присоединенных плоских волн, суть которого подробно изложена в [6]. Ранее этот метод успешно применялся для расчетов зонных структур нанопленок силицидов никеля, кобальта, железа [7—9]. С помощью полученных в результате зонного расчета собственных функций $\Psi_{i,k}(r)$ и собственных значений энергии $E_i(\mathbf{k})$ была вычислена 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); парциальная плотность состояний

$$n(E) = \frac{2}{S_{BZ}} \sum_{i} \int_{S_{BZ}} Q_{\mathbf{k}}^{sl} \boldsymbol{\delta}(E - E_{i}(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

 $(Q_{\mathbf{k}}^{sl}$ — локальный парциальный заряд).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. ЗОННАЯ СТРУКТУРА

Зонная структура нанопленки толщиной в две элементарные ячейки приведена на рисунке 2, а зонная структура нанопленки толщиной в четыре элементарные ячейки — на рисунке 3.

Согласно расчету, ширина валентной зоны нанопленки толщиной в две элементарные ячейки составляет 12.0 eV. Энергетическая область 1 у дна валентной полосы (около –11.0 eV) обусловлена *s*-состояниями атомов кремния, находящихся внутри пленки, и содержит 3 зоны. Энергетическая область 2 (около –8.5 eV) отделена от первой интервалом ΔE_{1-2} , минимальная ширина которого между максимумом полосы, находящейся ближе ко дну валентной зоны, в точке M, и минимумом полосы, расположенной ближе к уровню Ферми, в точке Γ , равна 1.1 eV. Область 2 соответствует



Рис. 2. Зонная структура нанопленки Cr₄Si толщиной в две элементарные ячейки

Электронная структура и плотность состояний нанопленок Cr_sSi



Рис.3. Зонная структура нанопленки Cr₃Si толщиной в четыре элементарные ячейки

s-состояниям атомов кремния, находящихся на поверхности пленки, и содержит 2 зоны. Область 3 отделена от области 2 интервалом ΔE_{2-3} , минимальная ширина которого в точке М равна 1.0 eV. Эта область обусловлена *p*-состояниями атомов кремния. В прифермевской области 4, отделенной от области 3 небольшим запрещенным интервалом, вклад дают гибридизованные *p*-состояния атомов кремния и *d*-состояния атомов металла.

Согласно расчету, ширина валентной зоны нанопленки толщиной в четыре элементарные ячейки составляет 12.6 eV. Здесь также просматриваются 4 области заполненных состояний. Энергетическая область 1 у дна валентной полосы (около –11.1 eV) обусловлена *s*-состояниями атомов кремния, находящихся внутри пленки, и содержит 7 зон. Энергетическая область 2 (около –8.7 eV) отделена от первой интервалом ΔE_{1-2} , минимальная ширина которого в точке Γ , равна 1.0 eV. Область 2 соответствует *s*-состояниям атомов кремния, находящихся на поверхности пленки, и содержит 2

зоны. Области 3 и 4, разделенные в пленочной модели толщиной в две элементарные ячейки запрещенным интервалом, здесь перекрываются. Эти области отделены от области 2 интервалом $\Delta E_{2-3,4}$, минимальная ширина которого в точке М равна 0.4 eV. Эта область в ее нижней части обусловлена *p*-состояниями атомов кремния. В прифермевской части основной вклад дают гибридизованные *d*-состояния атомов металла и *p*-состояния атомов кремния.

Данные по нанопленкам для наглядности сведены в таблицу.

2.2. ПОЛНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Полные плотности состояний для пленочной модели толщиной в две элементарные ячейки и пленочной модели толщиной в четыре элементарные ячейки приведены на рисунке 4. Соответствующие парциальные плотности состояний приведены на рисунках 5 и 6.

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

Таблица
Некоторые характеристики энергетического
строения нанопленок Cr_Si

		0
Параметр	Сг ₃ Si (2 эл. ячейки)	Сг ₃ Si (4 эл. ячейки)
$R_{MT}(Si), A$	1.4075	1.4075
$R_{_{MT}}(Cr), Å$	1.1388	1.1388
Val. el.	104	192
NZone	53	94
$\Delta E_v, { m eV}$	12.0	12.6
область 1 ΔE , eV	1.8	2.5
число зон	3	7
область 2, ΔE , eV	1.0	0.9
число зон	2	2
область 3, ΔE , eV	2.4	7.0
число зон	9	1.8
область 4, ΔE , eV	4.4	87
число зон	39	
$\Delta E_{_{1-2}},\mathrm{eV}$	1.2	1.0
$\Delta E_{2-3},\mathrm{eV}$	1.0	0.4
$\Delta E_{3-4},~{ m eV}$	0.2	

Примечание. $R_{\rm MT}({\rm Si}),~R_{\rm MT}({\rm Mo})$ — радиусы МТ-сфер атомов кремния и металла; Val. el. — число валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку; ΔE_v — ширина валентной зоны; ΔE — ширина областей заполненных состояний в валентной зоне. ΔE_{a-b} — расстояние между областями заполненных состояний. NZone — число зон валентной полосы.

В случае нанопленки, толщиной в две элементарные ячейки, *d*-состояния атомов молибдена локализованы в области 3 и 4 рисунка 2. В нанопленке, толщиной в четыре элементарные ячейки отсутствует энергетическая щель около 4.5 eV ниже уровня Ферми, что хорошо соответствует рисунку 3. Основные пики приходятся на -4.7, -3.0 и -1.4 eV для нанопленки тольщиной в две элементарные ячейки и на -4.5, -3.3 и -0.9 eV в нанопленки толщиной в четыре элементарные ячейки.

s-Состояния атомов кремния в нанопленке, толщиной в две элементарные ячейки, дают пики, приходящийся на 10.6 eV и 9.0 eV ниже уровня Ферми. *s*-Состояния атомов кремния внутренних слоев локализованы у дна валентной зоны (около -10.6 eV), а *s*-состояния атомов кремния поверхностных слоев смещены в сторону зоны проводимости (около -9.0 eV). В пленочной модели толщиной в четыре элементарные ячейки, также наблюдаем два пика *s*состояний у дна валентной зоны (-10.7 и



Рис. 4. Полные плотности состояний нанопленки $\operatorname{Cr}_3\operatorname{Si}$ толшиной в две элементарные ячейки (а) и толщиной в четыре элементарные ячейки (б)

-8.9 eV), разделенных незаполненными состояниями. Их генезис такой же, как и в нанопленке, содержащей девять слоев. *p*-состояния атомов кремния в пленочной модели толщиной в две элементарные ячейки энергетически локализованы в области от -7.0 до -4.6 eV, и выше -4.4 eV. В нанопленке, толщиной в четыре элементарные ячейки, *p*-состояния атомов кремния в основном приходятся на область выше -7.8 eV.

3. ВЫВОДЫ

1. При переходе от нанопленки толщиной в две элементарные ячейки к нанопленке толщиной в четыре элементарные ячейки 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. В Cr₃Si *s*-состояния кремния локализованы у дна валентной зоны, *p*-состояния кремния – в середине валентной полосы и прифермевской области, а *d*-состояния металла наибольший вклад дают только в вершине валентной зоны. Отметим, что такая картина распреде-



Электронная структура и плотность состояний нанопленок Cr_gSi

Puc. 5. Парциальные плотности состояний нанопленки, толщиной в две элементарные ячейки (а) и нанопленки, толщиной в четыре элементарные ячейки (б). Вклад от хрома



Puc. 6. Парциальные плотности состояний нанопленки, толщиной в две элементарные ячейки (а) и нанопленки, толщиной в четыре элементарные ячейки (б). Вклад от кремния

ления 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 eV), а p-состояния кремния играют большую роль в прифермевской области (порядка 0.2 eV).

3. ЛИТЕРАТУРА

1. *Авербух Т. Д*. Технология соединений хрома / Т. Д. Авербух, П. Г. Павлов // 2 изд., М. — 1973. – С. 27.

2. Данилов И. А. Общая электротехника с основами электроники // М., Высшая школа. — 1999.

3. *Лаврухина А. К.* Аналитическая химия хрома / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина // М., — 1979.

4. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи / Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea // М., Вильямс. — 2006. — 240 с.

Переславцева Наталья Сергеевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической и прикладной механики ВГТУ; тел. (4732) 673-852, e-mail: nsper@yandex.ru

Уткин Денис Михайлович — магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ; тел (4732) 735-283, e-mail: utkin64@yandex.ru

Курганский Сергей Иванович — д. ф.м.н., профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ; тел (4732) 467-032, e-mail: skurg@mail.ru 5. Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике : учеб. пособие / Г. В. Самсонов // Киев : Изд-во Академии наук Украинской ССР, — 1959. — 204 с.

6. Freeman A. J. Self-consistent linearized-augmented-plane-wave-method determination of electronic structure and surface states on Al(111). / A. J. Freeman, H.Krakauer, M. Posternak // Phys.Rev. — B23. — 4. — 1685 — 1981.

7. Переславцева Н. С. Электронная структура и спектральные свойства пленок дисилицида никеля. / Н. С. Переславцева, С. И. Курганский // Физика твердого тела. — 1999. — 41. — 11. — С. 2075—2080.

8. Курганский С. И. Электронная структура пленки дисилицида кобальта. / С. И. Курганский, Н. С. Переславцева // Физика твердого тела. — 2000. — 42. — 8. — С. 1499—1504.

9. *Курганский С. И*. Электронная структура FeSi₂. С. И. Курганский, Н. С. Переславцева // Физика твердого тела. — 2002. — 44. — 4. — С. 678—682.

Pereslavtseva N. S. — the candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the department of theoretical and applied mechanics of the VSTU. Tel. (4732) 673-852, e-mail: nsper@yandex.ru

Utkin D. M. — graduated student of solid state physics and nanostructures department of the VSU. Tel. (4732) 735-283, e-mail: utkin64@ yandex.ru

Kurganskii S. I. — doctor of physical and mathematical sciences, professor of the department of solid state physics and nanostructures of the VSU. Tel. (4732) 467-032, e-mail: skurg@mail.ru