

文章编号: 0253-2239(2009)11-3152-05

Si(001)面上外延生长的 Ru_2Si_3 电子结构及光学性质研究

崔冬萌^{1,2} 谢 泉^{1,2} 陈 茜^{1,2} 赵凤娟^{1,2} 李旭珍^{1,2}

(¹ 贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)
² 贵州大学理学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要 基于第一性原理的赝势平面波方法,对异质外延关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$,取向关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$ 正交相的 Ru_2Si_3 平衡体系下能带结构、态密度和光学性质等进行了理论计算。计算结果表明:当 $1.087\text{ nm} \leq a \leq 1.099\text{ nm}$ 时,正交相 Ru_2Si_3 的带隙值随着晶格常数 a 取值的增大而增大。当 a 取值为 1.093 nm 时,体系处于稳定状态,此时 Ru_2Si_3 是具有带隙值为 0.773 eV 的直接带隙半导体。 Ru_2Si_3 价带主要是由 Si 的 $3p$, $3s$ 态电子及 Ru $4d$ 态电子构成;导带主要由 Ru 的 $4d$ 及 Si 的 $3p$ 态电子构成。外延稳定态及其附近各点处 Ru_2Si_3 介电函数的实部和虚部变化趋势基本一致,但外延稳定态 Ru_2Si_3 介电函数的曲线相对往低能区漂移,出现的介电峰减少且峰的强度明显增强。

关键词 光学材料; Ru_2Si_3 ; 第一性原理; 外延; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O481.1; O472+.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092911.3152

Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Ru_2Si_3 Epitaxial on Si(001)

Cui Dongmeng^{1,2} Xie Quan^{1,2} Chen Qian^{1,2} Zhao Fengjuan^{1,2} Li Xuzhen^{1,2}

(¹ *Institute of New-Type Optoelectronic Materials and Technology, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China*
² *School of Sciences, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China*)

Abstract We calculated the electronic structure and optical properties of semiconductor material Ru_2Si_3 epitaxial on Si(001) that the epitaxial relation is $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ with $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$ by using the pseudo-potentials plane-wave method based on first-principles methods. As shown by the calculated results, when the lattice parameter a is between 1.087 nm with 1.099 nm , the band gap of orthorhombic Ru_2Si_3 increases with the increase of a . The system is in the stable conduction as well as Ru_2Si_3 is a direct semiconductor with the band gap of 0.773 eV when the lattice parameter is 1.093 nm . The valence bands of Ru_2Si_3 are mainly composed of Si $3p$, $3s$ and Ru $4d$, the conduction bands are mainly composed of Ru $4d$ and Si $3p$. The calculated real part and imaginary part of dielectric function shows that the trend of change is similar on the whole between the epitaxial stable conditions and its neighbouring points. However, the curves of epitaxial Ru_2Si_3 drift toward low energy and the number of dielectric function peak decreases as well as the intensity becomes strong obviously.

Key words optical materials; Ru_2Si_3 ; first principles; epitaxial; electronic structure; optical property

收稿日期: 2009-03-06; 收到修改稿日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(60766002)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(Z053114)、省委组织部高层次人才科研资助项目(Z053123)和贵州大学研究生创新基金(2009010)资助课题。

作者简介: 崔冬萌(1984—),女,硕士研究生,从事电子功能材料方面的研究。E-mail: 2007_cdm_1108@sina.com

导师简介: 谢 泉(1964—),男,教授,主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn

1 引言

近几年,人们对过渡金属硅化物半导体材料的研究越来越多,它们在光电和热电器件上的应用已经引起了广泛的兴趣^[1~3]。人们发现与 Si 工艺兼容的新型半导体材料对集成电路和光电子器件^[2]具有重大的意义。 Ru_2Si_3 具有直接带隙半导体的性质,而且合金元素 Si, Ru 的原料丰富,地层蕴藏量大,并且无毒无污染,是一种新型的环境半导体材料,因此被认为是性能最好的光电子材料之一^[1,2]。此外,正交相的 Ru_2Si_3 在硅衬底 ($\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$),取向关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$ 上能外延生长,可为一些常用的电子元件的制作及新型微电子器件的开发提供广泛的应用前景。

2000 年 Lenssen 等^[4~6]直接在 Si(001)及 Si(111)上制备出了单相的 Ru_2Si_3 层,并利用 X 射线衍射在 Si(111)面发现 2 种不同的晶向关系,并得到 Ru_2Si_3 和硅基底的晶格错配度为 1.57%。但是,对 Ru_2Si_3 的光、电特性,如其主要载流子是空穴还是电子等却没有进行深入研究。而 Ru_2Si_3 的光、电特性主要是由其电子结构决定的,计算和分析 Ru_2Si_3 的电子能带结构对此材料的制备和应用具有重要的意义。

最近, V. L. Shaposhnikov 等^[7]对块体正交相 Ru_2Si_3 也进行了计算,得到的带隙值为 0.47 eV。但是在 Si 基上制备 Ru_2Si_3 薄膜时由于 Ru_2Si_3 在 Si 基上外延生长时所受到基底约束程度的不同,其晶格会发生一定的变形,这种变化对它的带隙性质会产生重要的影响,而关于 Ru_2Si_3 的电子结构与 Si 基片的取向关系的理论研究尚未见报道。鉴于此,为寻找硅基外延时 Ru_2Si_3 的能带结构变化,本文在对块体 Ru_2Si_3 电子结构和光学性质研究的基础上^[8],采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法对约束于 Si(001)面外延生长的正交相 Ru_2Si_3 在平衡体系附近的电子结构及光学性质进行了研究。

2 理论模型及其计算方法

2.1 理论模型

Ru_2Si_3 属于正交晶系,群空间为 Pbcn(No. 60),晶格常数为 $a = 1.1057 \text{ nm}$, $b = 0.8934 \text{ nm}$, $c = 0.5533 \text{ nm}$ ^[7];晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;每个晶胞(unit cell)中包含 40 个原子:其中 16 个 Ru 原子和 24 个 Si 原子,晶胞结构如图 1 所示。

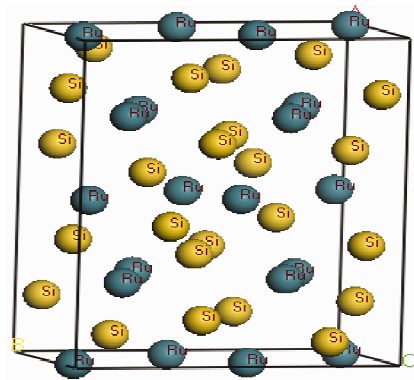


图 1 Ru_2Si_3 正交相晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure of orthorhombic Ru_2Si_3

2.2 计算方法

目前,对材料光学性质的研究理论和方法有很多^[9,10],本文采用密度泛函理论(DFT)方法。本文所有的计算都是由 CASTEP 软件(Cambridge Sequential Total Energy Package)^[11]完成的。CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。利用总能量平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数通过平面波基组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正,是目前较为准确的电子结构计算的理论方法。

计算采用的晶格常数都为实验值,首先采用 BFGS 算法^[12~15](由 Broyden, Fletcher, Goldfarb 和 Shannon 提出的一种能对固定外应力的晶胞进行优化的算法)对晶体模型进行结构优化,优化收敛的容许条件设为:原子间的相互作用小于 0.1 eV/nm;所有分应力都小于 0.02 GPa;在自洽计算中的公差容许值(SCF)为 5.0~7.0 eV/atom;超软赝势(USPP)用以平面波展开的能量截止值为 310 eV。交换关联势采用 Perdew-Burke-Eruzerhof(PBE)^[16]提出的广义梯度近似(GGA)方法。根据晶体的结构和 Monkhorst-Pack 方法^[17],倒空间 k 点的取样为 $3 \times 4 \times 5$,能量计算都在倒易空间中进行。在原胞几何结构和原子位置都进行了优化的情况下,计算了外延关系下 Ru_2Si_3 半导体的能带结构。

3 计算结果与分析

3.1 体系优化

根据正交相 Ru_2Si_3 在 Si(001)存在的异质结外延关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$,将 Ru_2Si_3 的晶格常数 b, c 约束于硅晶晶格常数,选取实验值为 1.1057 nm 附近系列的 a 值构造不同原胞体积的

Ru_2Si_3 , 计算这些不同原胞体积下体系的总能量, 得到外延情况下的 a 值与总能量之间的关系曲线图, 原胞总能量最小所对应的 a 值即为构成原胞最稳定的晶格常数, 由此得到硅基外延时正交相 Ru_2Si_3 的稳定体系的晶格常数。再用 BFGS 算法对所得稳定原胞中的原子位置进行优化处理, 使体系达到最稳定状态。经过优化计算得到外延关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$, 取向关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$ 时, 晶

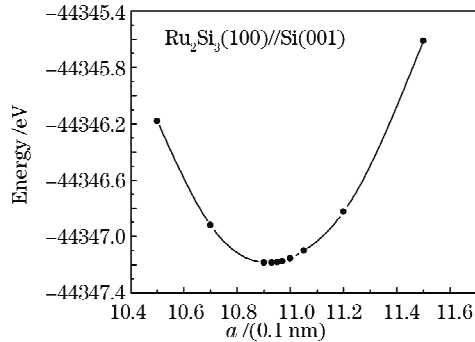


图 2 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ 时晶格常数 a 与原胞总能量关系曲线

Fig. 2 Curve of $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ lattice constant with primitive cell's total energy

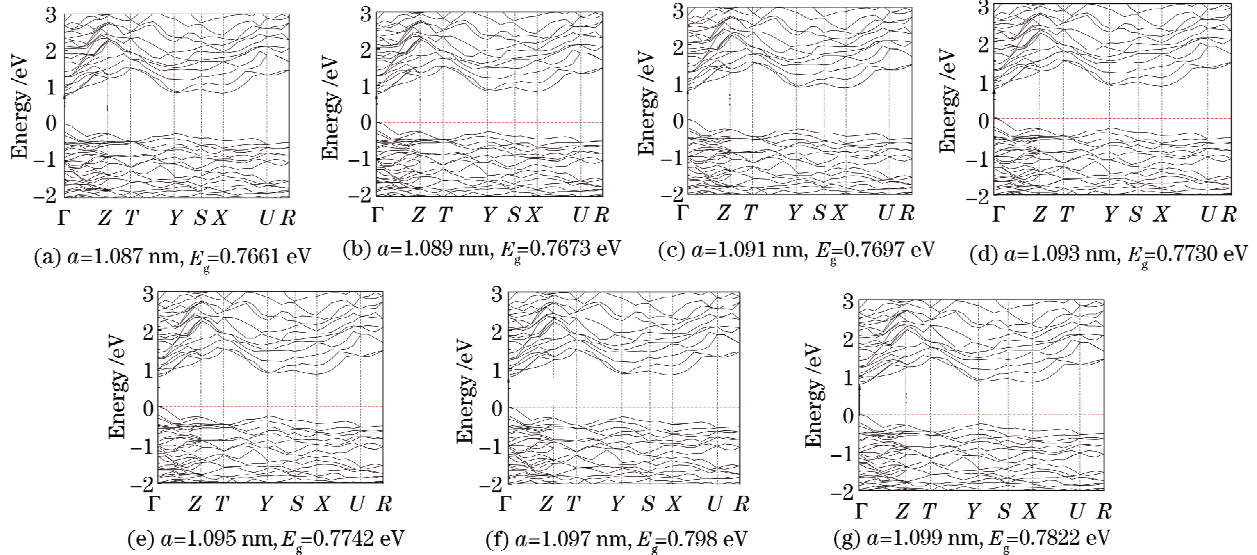


图 3 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ 情况下费米面附近的能带结构

Fig. 3 Fragment band structure of $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ near the Fermi surface

由图 3(a)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7661$ eV 的直接带隙; 由图 3(b)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7673$ eV 的直接带隙; 由图 3(c)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7697$ eV 的直接带隙; 由图 3(d)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7730$ eV 的直接带隙; 由图 3(e)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7742$ eV 的直接带隙; 由图 3(f)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7798$ eV 的直接带隙; 由

格常数 a 与原胞总能量关系曲线如图 2 所示, 得到 Ru_2Si_3 稳定的晶格常数如表 1 所示。

表 1 为经过优化后 Ru_2Si_3 的晶格常数, 标有 * 号的表示 Ru_2Si_3 受硅基的约束而选取的晶格常数的值。以下计算得到的结果都是基于表 1 中计算选取的值。

表 1 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ 时 Ru_2Si_3 的晶格常数(群空间 Pbcn)

Table 1 Ru_2Si_3 lattice constants of $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ (Space group Pbcn)

Lattice constant	Experimental values /nm	Calculated values /nm	Mismatch /%
a	1.1057	1.093	
b	0.8934	0.94*	4.9
c	0.5533	0.543*	0.19

3.2 能带结构

采用优化后的晶格常数, 利用 GGA 近似通过计算得到了 Ru_2Si_3 沿布里渊区高对称点方向的能带结构。图 3 为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ 时选取了体系平衡附近的晶格常数进行计算所得的费米面附近的能带结构图。

图 3(g)可知: Γ 点处对应着 $E_g = 0.7822$ eV 的直接带隙; 结果表明: $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ 时 Ru_2Si_3 的能带始终为直接带隙。但是与块体正交相 Ru_2Si_3 的能带结构相比^[18], 带隙值都增大了。主要是由于在晶体外延生长过程中, 晶格失配的存在, 会导致界面产生单向或各相同性的形变从而改变晶体薄膜的基本性质。因此, $\text{Ru}_2\text{Si}_3/\text{Si}$ 界面的晶格形变引起能带畸

变使得 Ru₂Si₃ 的直接带隙值增大。

从表 2 可以看出,在平衡晶格常数 a 附近选取不同的值计算, Ru₂Si₃ (100)//Si(001) 时对应 Ru₂Si₃ 的能带仍然表现为直接带隙,随着 a 的取值变大,带隙逐渐变宽。

表 2 不同晶格常数 a 计算得到 Ru₂Si₃(100)//Si(001) 时对应 Ru₂Si₃ 的带隙值

Table 2 The band gap of Ru₂Si₃ with different lattice constant a

a / nm	The function	E_g / eV	Band-gap nature
1.087	GGA(PBE)	0.7661	direct
1.089	GGA(PBE)	0.7673	direct
1.091	GGA(PBE)	0.7697	direct
1.093	GGA(PBE)	0.7730	direct
1.095	GGA(PBE)	0.7742	direct
1.097	GGA(PBE)	0.7798	direct
1.099	GGA(PBE)	0.7822	direct

3.3 态密度

图 4 为 Ru₂Si₃ (100)//Si(001) 平衡态附近

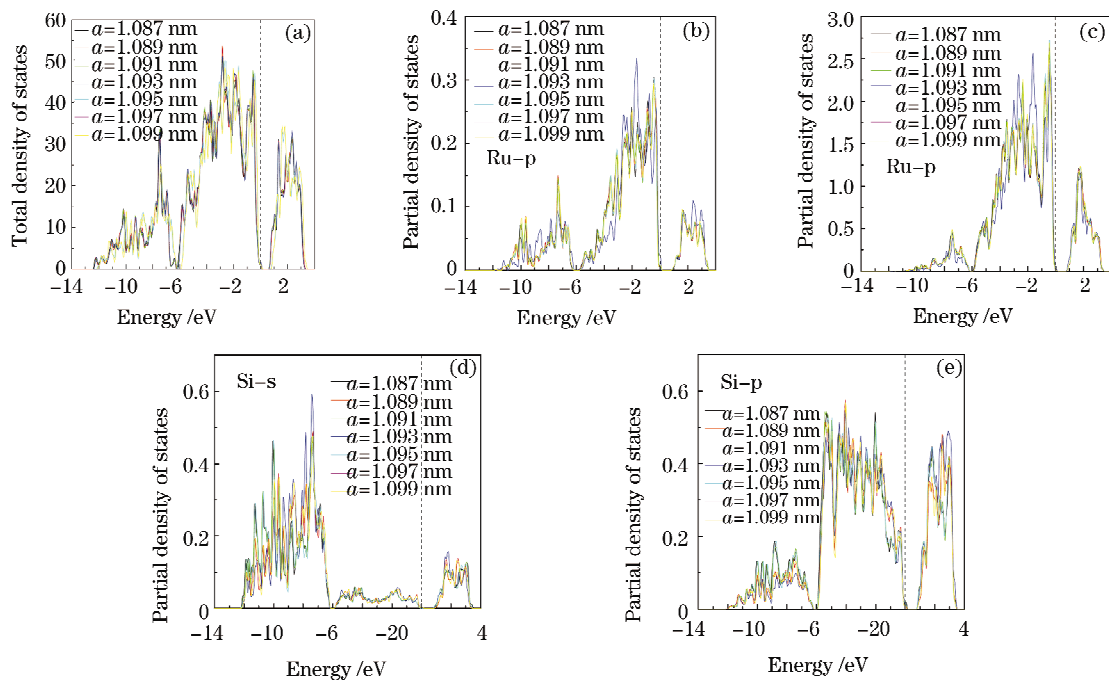


图 4 Ru₂Si₃ (100)//Si(001) 平衡态附近 Ru₂Si₃ 总态密度以及各亚层电子能态密度

Fig. 4 Calculated total and partial DOS of Ru₂Si₃ near Ru₂Si₃ (100)//Si(001) equilibrium

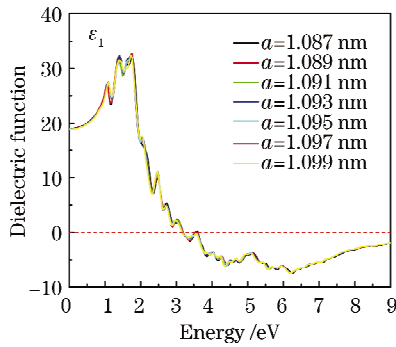
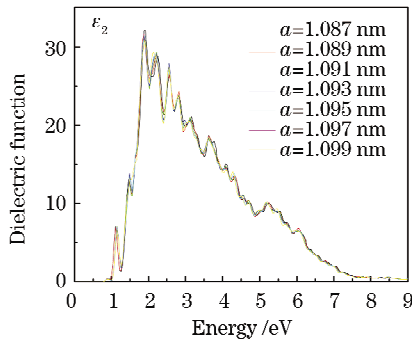
4 Ru₂Si₃ 的介电函数

用第一性原理赝势平面波方法计算了外延平衡体系附近非极化的 Ru₂Si₃ 介电函数,所得到的介电函数实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 变化曲线分别如图 5、图 6 所示。由图 5 可以看出,计算得到 Ru₂Si₃ 的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 分别几乎位于 18.91 附近。从图 6 中可

Ru₂Si₃ 总态密度和分态密度图。从图 4 可以看出,在电子能量较小的范围(-14~-6 eV), Ru₂Si₃ 的态密度主要由 Si 的 3s 态电子构成,并且, Si 的 s 态在 -7.5 eV 附近处有较高的占据态密度。费米面附近的价带(-3 eV~0) 能量范围, Ru₂Si₃ 的态密度主要由 Ru 的 4d、4p 态和 Si 的 3p 态电子构成,费米能级 E_F 处的态密度贡献主要来自于 Ru 的 4d 态电子和 Si 的 3p 态电子,而 Si 的 3s 态电子对费米能级处的态密度基本没有什么贡献,且在整个能量范围内贡献都相对较小;在能量大于 0eV 的范围 Ru₂Si₃ 的态密度主要由 Ru 的 4d 态电子和 Si 的 3p 态电子共同构成。可见, Ru₂Si₃ 价带主要是由 Si 的 3p, 3s 态电子及 Ru 的 4d 态电子构成,而且,价带的延展从 0~-12.7 eV,最大的峰值出现在能量为 -3.28 eV 的位置;导带主要由 Ru 的 4d 及 Si 的 3p 态电子构成。这与块体正交相 Ru₂Si₃ 的态密度^[17] 结果是一致的。

以得到,在能量为 1.149 eV、处外延稳定态附近各点 Ru₂Si₃ 介电函数虚部 ϵ_2 达到第一峰值, $\epsilon_2(\omega)$ 的第一峰值主要是由价带顶到导带底电子的跃迁产生的。此外,外延稳定态 Ru₂Si₃ 介电函数的虚部在能量为 1.8709 eV 出现了一个很大的峰值。

通过以上两图的比较,可以看出,外延平衡态附

图 5 Ru_2Si_3 介电函数的实部Fig. 5 Real part ϵ_1 of the dielectric function of Ru_2Si_3 图 6 Ru_2Si_3 介电函数的虚部Fig. 6 Imaginary part ϵ_2 of the dielectric function of Ru_2Si_3

近 Ru_2Si_3 介电函数的实部和虚部变化趋势都基本一致,但处于稳定态 Ru_2Si_3 介电函数的曲线相对往低能区漂移,出现的介电峰减少且峰强度明显的增强。

5 结 论

本文计算了在 Si(001) 面上异质外延关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$,取向关系为 $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$ 的正交相 Ru_2Si_3 平衡体系附近的能带结构,通过计算发现, Ru_2Si_3 的带隙值会随晶格外延生长时晶格常数的变化而变化,随着晶格常数 a 的增加,带隙逐渐变宽,但是都大于块体正交相 Ru_2Si_3 的带隙值。当 a 取值为 1.093 nm 时,体系处于平衡稳定状态, Ru_2Si_3 为具有直接带隙值为 0.773 eV 的半导体。其价带主要是由 Si 的 3p, 3s 态电子及 Ru 的 4d 态电子构成;导带主要由 Ru 的 4d 及 Si 的 3p 态电子构成。外延稳定态及其附近各点 Ru_2Si_3 介电函数的实部和虚部变化趋势基本一致,但外延稳定态 Ru_2Si_3 介电函数的曲线相对往低能区漂移,出现的介电峰减少且峰强度明显的增强。

参 考 文 献

- 1 E. Borisenko V, B. Filony A. *Semiconducting Silicides* [M]. New York, Springer-Verlag, 2001. 1~5
- 2 Z. Liu, M. Watanabe, M. Hanabusa. Electrical and photovoltaic properties of iron-silicid silicon heterostructures formed by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **381**(2): 262~266
- 3 Chen Libai, Guo Zhenning, Lin J ieben. Study on application of one-dimensional photonic crystal microcavity to luminescence of silicon-based material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1793~1797
陈丽白, 郭震宁, 林介本. 一维光子晶体微腔在硅基材料发光中的应用研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1793~1797
- 4 D. Lenssen, D. Guggi, H. L. Bay *et al.*. Epitaxial orientation of MBE grown Ru_2Si_3 films on Si(111) and Si(001) [J]. *Thin. Solid. Films*, 2000, **368**: 15~21
- 5 D. Lenssen, S. Lenk, H. L. Bay *et al.*. Molecular beam epitaxy of Ru_2Si_3 on silicon [J]. *Thin. Solid. Films*, 2000, **371**: 66~71
- 6 D. Lenssen, R. Carius, S. Mesters *et al.*. Structural, electrical and optical characterization of semiconducting Ru_2Si_3 [J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, **50**: 243~248
- 7 D. J. Poutcharovsky, E. Parthe'. The orthorhombic crystal structure of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 , Os_2Si_3 and Os_2Ge_3 [J]. *Acta Crystallogr*, 1974, **30**: 2692~2696
- 8 V. L. Shaposhnikov, L. I. Ivanenko, D. B. Migas *et al.*. Optical properties of semiconducting Ru_2Si_3 [J]. *Optical Materials*, 2001, **17**: 339~341
- 9 Xiong Zhihua, Rao Jianping, Jiang Fengyi. Density functional calculations of electronic structure and optical properties on Mg and Ni2doped CdS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2225~2228
熊志华, 饶建平, 江风益. CdS 掺 Mg 和 Ni 电子结构和光学性质的密度泛函理论研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2225~2228
- 10 Feng Liping, Liu Zhengtang, Xu Bing. First-principles calculations of electronic structure and optical properties of c-HfO_2 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2191~2194
冯丽萍, 刘正堂, 许 冰. 立方晶相 HfO_2 电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2191~2194
- 11 M. D. Segall, J. D. Philip Lindan, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation; ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys: Condense. Matter*, 2002, **14**(11): 2717~2720
- 12 C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms; 2. The New Algorithm [J]. *Journal of the Institute for Mathematics and Applications*, 1970, **6**: 222~231
- 13 R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms [J]. *Computer Journal*, 1970, **13**(3): 317~322
- 14 D. Goldfarb. A family of variable-metric methods derived by variational means [J]. *Mathematics of Computation*, 1970, **24**(109): 23~26
- 15 D. F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization [J]. *Mathematics of Computation*, 1970, **24**: 647~656
- 16 D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**: 7892~7895
- 17 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**: 5188~5192
- 18 W. Henrion, M. Rebien *et al.*. Optical interband spectra and band structure of Ru_2Si_3 and Ru_2Ge_3 [J]. *Thin. Solid. Films*, 2000, **364**: 171~17