

# Si 基外延 $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 电子结构及光学性质研究\*

崔冬萌 谢 泉<sup>†</sup> 陈 茜 赵凤娟 李旭珍

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

(2009 年 3 月 9 日收到; 2009 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  平衡体系下的能带结构、态密度和光学性质等进行了理论计算. 计算结果表明: 当晶格常数  $a$  取值为 1.093 nm 时, 正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  处于稳定状态并且是具有带隙值为 0.773 eV 的直接带隙半导体; 其价带主要是由 Ru 的 4d 态电子构成; 导带主要是由 Ru 的 4d 态电子及 Si 的 3p 态电子构成; 静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  为 18.91; 折射率  $n_0$  为 4.349.

**关键词:** 外延, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

**PACC:** 7125, 7115H, 7820D

## 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, 对于它们在光电和热电器件上的应用已经引起了广泛的兴趣<sup>[1]</sup>. 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具有重大的意义.  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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<sup>[1]</sup>. 此外, 正交相的  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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 等人直接在 Si(001) 及 Si(111) 上制备出了单相的  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  层<sup>[2-4]</sup>, 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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  和硅基底的晶格错配度为 1.57%. 但是, 对  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的光、电特性主要是由其电子结构决定的, 计算和分析  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的电子能带结构对此材料的制备和应用具有

重要的意义.

2001 年, Shaposhnikov 等人对块体正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  也进行了计算, 得到的带隙值为 0.47 eV<sup>[5]</sup>. 但是在 Si 基上制备  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  薄膜时由于  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的能带结构变化, 本文在对块体  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  电子结构和光学性质研究的基础上<sup>[5]</sup>, 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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  在平衡体系附近的晶格常数进行了优化, 找到使体系平衡的能量最低点, 并对处于稳定状态的能带结构、态密度及光学性质进行了理论研究.

## 2. 理论模型及其计算方法

### 2.1. 理论模型

$\text{Ru}_2\text{Si}_3$  属于正交晶系, 群空间为  $Pbcn$  (No. 60), 晶格常数为  $a = 1.1057$  nm,  $b = 0.8934$  nm,  $c = 0.5533$  nm<sup>[6]</sup>; 晶面角  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; 每个晶胞

\* 国家自然科学基金(批准号:60566001, 60766002), 科技部国际合作专项项目(批准号:2008DFA52210), 贵州省信息产业厅项目(批准号:0831)和贵州大学研究生创新基金(批准号:2009010)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: qxie@gzu.edu.cn

(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.

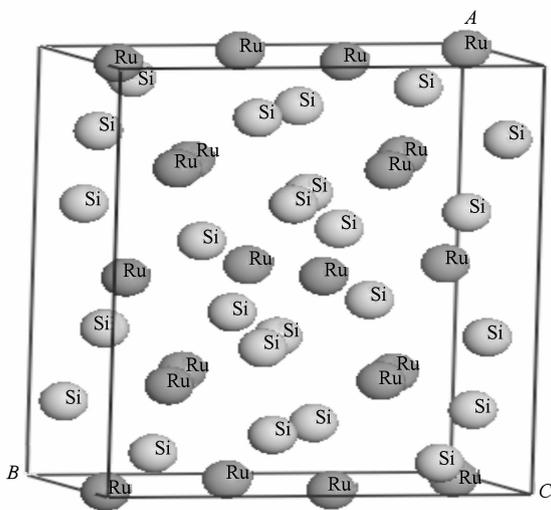


图 1  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  正交相晶体结构示意图

## 2.2. 计算方法

本文所有的计算都是由 CASTEP 软件 (Cambridge Sequential Total Energy Package)<sup>[7]</sup> 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, 它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<sup>[8-11]</sup> (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, 将原胞中的价电子波函数用平面波基矢进行展开, 并设置平面波截断能量  $E_{\text{cut}} = 310 \text{ eV}$ , 迭代过程中的收敛精度为  $5.0 \times 10^{-7} \text{ eV}$ . 选取广义梯度近似 (GGA) 来处理交换关联能部分, 交换关联势采用 PBE 给出的公式, 采用超软 (ultrasoft) 赝势<sup>[12]</sup> 处理离子实与电子间的相互作用; 在总能量的计算中, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack<sup>[13]</sup> 形式的高对称特殊  $k$  点方法,  $k$  网格点设置为  $3 \times 4 \times 5$ , 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, 计算了外延关系为  $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$  正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的电子结构及光学性质.

## 3. 计算结果与分析

### 3.1. 体系优化

根据正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  在  $\text{Si}(001)$  存在的异质结外延关系为  $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$ , 将  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的晶格常数  $b, c$  约束于硅基晶格常数, 选取实验值为  $11.057 \text{ \AA}$  附近系列的  $a$  值构造不同原胞体积的  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ . 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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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, 得到晶格常数  $a$  与原胞总能量关系曲线和  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  稳定的晶格常数分别如图 2 所示和表 1 所示. 从图 2 中可以看到, 当晶格常数选取范围从  $10.5 \text{ \AA}$  至  $11.5 \text{ \AA}$  时, 只有当晶格常数为  $10.93 \text{ \AA}$  时, 原胞的总能量才处于最低点, 此时外延情况下正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  达到稳定平衡态.

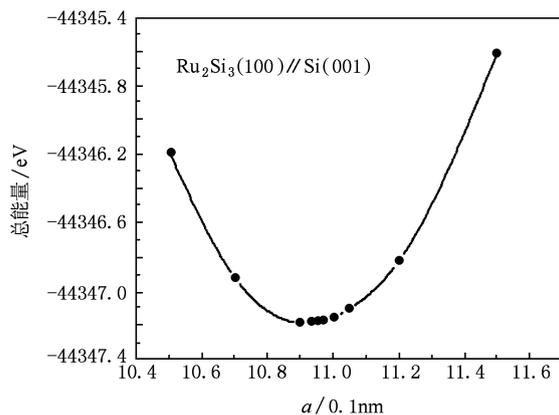


图 2  $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$  时晶格常数  $a$  与原胞总能量关系曲线

表 1 为经过优化后  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的晶格常数, 标有 \* 号的表示  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  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.

### 3.2. 能带结构

采用优化后的晶格常数, 利用 GGA 近似处理交换关联泛函, 超软赝势处理离子实与价电子之间的

相互作用,平面波基描述体系电子的波函数,通过计算得到了稳定状态下  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  沿布里渊区高对称点方向的能带结构. 图 3 为  $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$  时选取了体系平衡时的晶格常数  $a = 1.093 \text{ nm}$  进行计算所得的费米面附近的能带结构图.

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

晶格常数	实验值/ $\text{\AA}$	计算选取的值/ $\text{\AA}$	错配度/%
$a$	11.057	10.93	
$b$	8.934	9.4*	4.9
$c$	5.533	5.43*	1.9

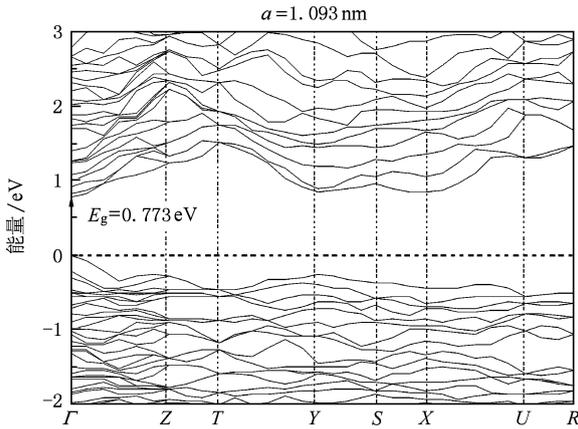


图 3 外延稳定状态下  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的能带结构

由图 3 可知, $G$  点处对应着  $E_g = 0.773 \text{ eV}$  的直接带隙(这与文献[4]中经过实验得到的直接带隙值  $0.8 \text{ eV}$  是很接近的);通过和块体正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的能带结构的比较<sup>[14]</sup>,我们可以看出外延平衡状态下  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的带隙值变宽了,主要是由于在晶体外延生长过程中,在异质外延层和衬底或相邻的两个外延层之间存在晶格常数的差异,产生晶格失配的问题,且晶格失配率的大小由外延层材料和衬底的晶格常数决定. 晶格失配的存在,会导致界面产生单向或各向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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的直接带隙值增大.

### 3.3. 态密度

计算中  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的 Ru 原子的  $4p6 4d7 5s1$  为价电子, Si 原子的  $3s2 3p2$  为价电子. 图 4 为计算得到的能量最低点处正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  总态密度(DOS)及 Ru, Si 各亚层电子的能态密度(PDOS). 单位是  $\text{electrons}/(\text{cell eV})$ , 对于各亚层电子的能态密度,单位是  $\text{electrons}/(\text{atom eV})$ .

从图 4 可以看出,在  $-14 \text{ eV}$  到  $0 \text{ eV}$  的能量范围,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的态密度主要是由 Ru 的  $4d$  态电子构成, Si 的  $3s, 3p$  态电子有一定的贡献;在  $0 \text{ eV}$  到  $4 \text{ eV}$  的能量范围,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的态密度主要是由 Ru 的  $4d$

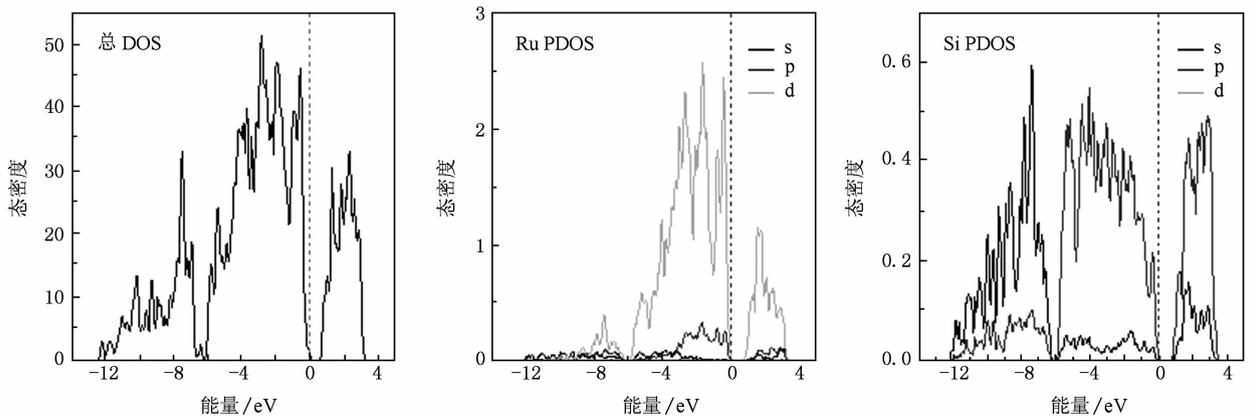


图 4  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  总态密度及 Ru, Si 各亚层电子的能态密度

态电子及 Si 的  $3p$  态电子构成, Si 的  $3s$  态电子贡献相对较小. 因此,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  价带主要是由 Ru 的  $4d$  态电子构成;导带主要是 Ru 的  $4d$  态电子及 Si 的  $3p$  态电子构成.

### 3.4. 光学性质

#### 3.4.1. $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 的介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与

固体电子结构的桥梁,通过它可以方便的得到其他各种光谱信息.  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  作为半导体材料,其光谱是由能级间电子跃迁所产生,各个介电峰可以通过  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的能带结构和态密度来解释. 图 5 为能量最低点处正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的介电函数. 从图中可以看出,介电函数实部和虚部的变化趋势是一致的,计算得到的静态介电常数  $\varepsilon_1(0) = 18.91$ .  $\varepsilon_2$  的基本吸收边位于  $0.656 \text{ eV}$  处,在入射光能量为  $0-4 \text{ eV}$  内范围内,图 5 对  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的介电函数虚部标示了 7 个介电峰:  $E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_7$ , 对应的光子能量分别为  $1.149 \text{ eV}, 1.491 \text{ eV}, 1.871 \text{ eV}, 2.213 \text{ eV}, 2.555 \text{ eV}, 2.82 \text{ eV}, 3.618 \text{ eV}$ . 当在能量为  $1.871 \text{ eV}$  处,介电函数的虚部达到了最大峰值. 随着光子能量的增大,  $\varepsilon_2$  最终趋近于 0. 从图 4 的态密度上可以分析出,它们对应了 Si 价带顶的  $3p$  态电子向 Ru 导带底的  $4d$  态电子的带间跃迁,其中第一个峰主要是由价带顶到导带底的电子跃迁产生的.

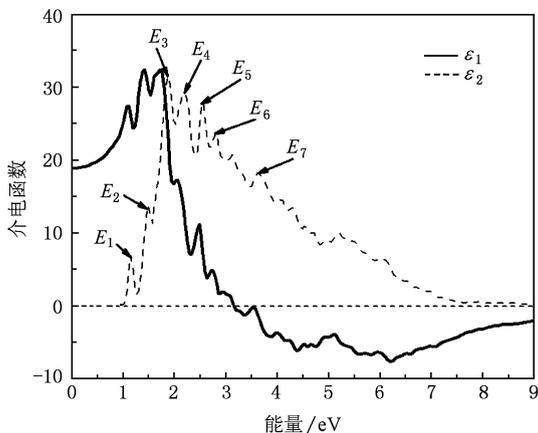


图 5  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的介电函数

### 3.4.2. $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 的复折射率

由复折射率和介电函数的关系  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \varepsilon_2 = 2nk$  很容易得到  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的复折射率. 图 6 为  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的复折射率,包括折射率  $n$  和消光系数  $k$ . 由图 6 可知折射率  $n_0 = 4.349$ .  $n$  的主要峰值出现在能量  $0.01-3.16 \text{ eV}$  范围内,最大峰值对应的光子能量的值为  $1.757 \text{ eV}$ . 到达最大值以后,随着能量值的增加,折射率逐渐减小,能量为  $8-14 \text{ eV}$  时,几乎为 0. 与吸收系数相对应,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的消光系数  $k$  在能量低于  $0.6936 \text{ eV}$  以及能量大于  $15.3 \text{ eV}$  的范围为零,  $k$  的主要峰值出现在能量为  $1.91-6.24 \text{ eV}$  范围内,能量大于  $6.16 \text{ eV}$  时消光系数随光子能量的增加而减小,在光子能量达到  $15.3 \text{ eV}$  时消光系数  $k$  减小

到零.

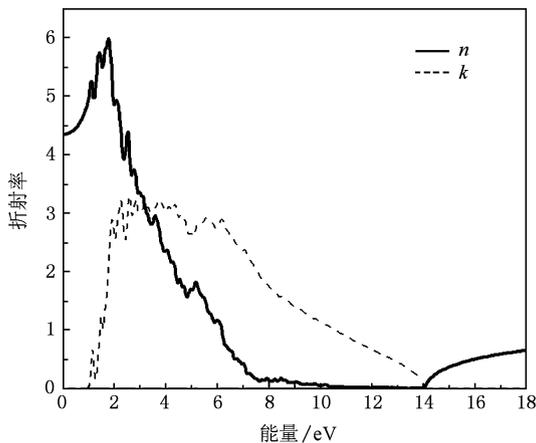


图 6  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的复折射率

### 3.4.3. $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 的吸收谱

吸收系数表示光波在介质中单位传播距离光强度衰减的百分比. 由式  $\alpha \equiv \frac{2\tilde{\omega}k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda_0}$  可以得到能量最低点处正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的吸收系数,如图 7 所示. 由图 7 可知,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  在能量低于  $0.694 \text{ eV}$  以及能量大于  $15.28 \text{ eV}$  范围吸收系数为零(这一结果与文献[4]中图 5(a)的实验结果为  $0.5 \text{ eV}$  是比较接近的),当光子能量大于  $0.694 \text{ eV}$  时吸收系数开始增大,在能量为  $6.201 \text{ eV}$  处达到最大峰值  $289415.5 \text{ cm}^{-1}$ ,能量大于  $6.201 \text{ eV}$  时吸收系数随着光子能量的增加逐渐减小,在能量约为  $15 \text{ eV}$  时,吸收系数迅速减小,直至趋于零.

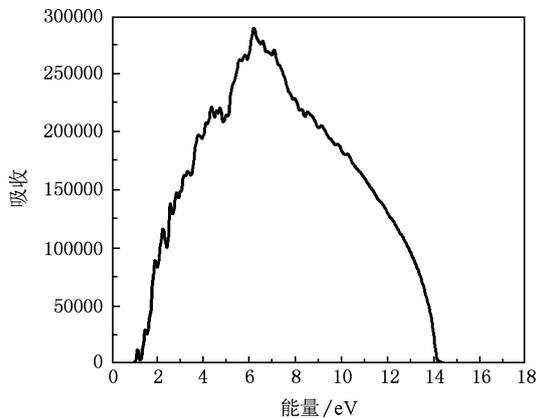
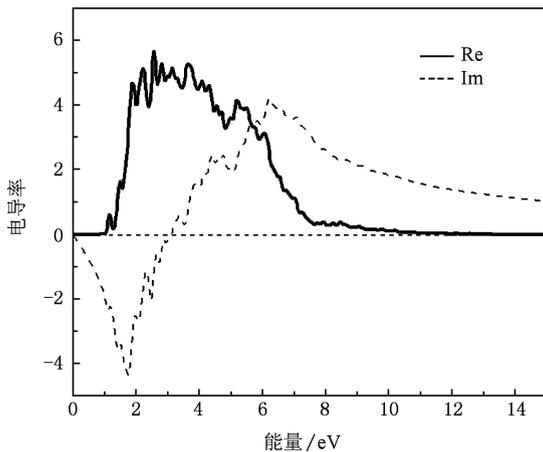
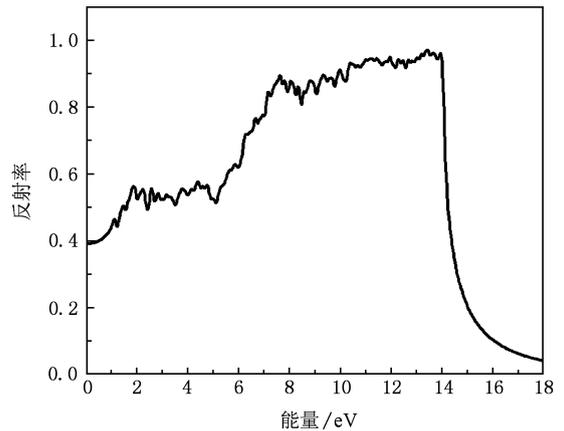


图 7  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的吸收系数

### 3.4.4. $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 的光电导率

半导体的光电导是指光照引起半导体电导率改变的现象,这种改变可以是电导率的增加,也可

图 8  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的光电导率图 9  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的反射谱

以是电导率的下降. 光电导效应是半导体各种光电子应用(如辐射的探测和测量, 太阳能光电能量转化等)的物理基础. 图 8 是  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  复光电导率, 从图中可以看出,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的光电导率的实部在能量低于 0.694 eV 和能量大于 15.28 eV 的范围内为零, 主要峰值出现在 1.87—6.16 eV 的能量范围内, 与前面的吸收系数和消光系数的峰值出现的位置完全对应, 验证了光电导率的实部与吸收系数的相互对应关系.

#### 3.4.5. $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 的反射谱

图 9 为能量最低点处正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的反射谱, 可以看出  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的反射谱带间跃迁主要发生在 7.23—13.95 eV 的能量区域, 反射率平均可达 90%, 这是由于在这一能量范围内  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  呈现出金属反射特性, 入射的光大部分被反射了, 对应折射

率  $n$  的值很小.

## 4. 结 论

本文利用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  $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$  的正交相  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  平衡体系下的电子结构和光学性质等进行了第一性理论计算. 根据晶格常数和原胞总能量的关系, 得到晶格常数  $a$  为 1.093 nm 时稳定状态下  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的电子结构和光学性质, 结果表明由于  $\text{Ru}_2\text{Si}_3/\text{Si}$  界面的晶格形变引起能带畸变使得  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  的直接带隙值随  $a$  的减小而逐渐增大, 带隙值为 0.773 eV; 其价带主要是由 Ru 的 4d 态电子构成; 导带主要是 Ru 的 4d 态电子及 Si 的 3p 态电子构成; 静态介电常数为 18.91; 折射率为 4.349.

[1] Borisenko V E (Ed.) 2000 *Semiconducting Silicides* (Springer, Berlin) Miglio L, d'Heurle F (Eds.) 2000 *Silicides: Fundamentals and Applications* (World Scientific, Singapore)

[2] Lenssen D, Guggi D, Bay H L, Mantl S 2000 *Thin Solid Films* **368** 15

[3] Lenssen D, Lenk S, Bay H L, Mantl S 2000 *Thin Solid Films* **371** 66

[4] Lenssen D, Carius R, Mesters S, Guggi D 2000 *Microelectronic Engineering* **50** 243

[5] Shaposhnikov V L, Ivanenko L I, Migas D B 2001 *Optical Materials* **17** 339

[6] Poutcharovsky D J, Parthe' E 1974 *Acta Crystallogr* **30** 2692

[7] Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J 2002 *J. Phys.: Condense. Matter* **14** 2717

[8] Broyden C G 1970 *Journal of the Institute for Mathematics and Applications* **6222**

[9] Fletcher R 1970 *Computer Journal* **13** 317

[10] Goldfarb D 1970 *Mathematics of Computation* **24** 23

[11] Shanno D F 1970 *Mathematics of Computation* **24** 647

[12] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

[13] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

[14] Henrion W, Rebien M 2000 *Thin Solid Films* **364** 171

# First-principles study on the band structure and optical properties of strained $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ semiconductor<sup>\*</sup>

Cui Dong-Meng Xie Quan<sup>†</sup> Chen Qian Zhao Feng-Juan Li Xu-Zhen

(College of Science, Guizhou University, Institute of New Optoelectronic Materials and Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 9 March 2009; revised manuscript received 29 June 2009)

## Abstract

We calculated the band structure, density of states and optical properties of semiconductor material  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  epitaxial-grown on  $\text{Ru}_2\text{Si}_3(100)//\text{Si}(001)$  with  $\text{Ru}_2\text{Si}_3[010]//\text{Si}[110]$  by using the pseudo-potential plane wave method based on first principles methods. As shown by the calculated results, orthorhombic  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  is not only a direct semiconductor with the band gap of 0.773 eV, but also in stable condition when the lattice parameter  $a$  is 1.093 nm. The valence bands of  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  are mainly composed of Ru 4d and the conduction bands are mainly composed of Ru 3d and Si 3p. Its static dielectric function  $\epsilon_1(0)$  is 18.91, the refractive index  $n_0$  is 4.349.

**Keywords:** epitaxial, first-principles, electronic structure, optical properties

**PACC:** 7125, 7115H, 7820D

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60566001, 60766002), the Special Foundation for International Cooperation of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2008DFA52210), the Information Industry of Guizhou Province, China (Grant No. 0831), the Scientific and Technological Projects for the Returned Overseas of Guizhou Province (Grant No. 2009010).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qxie@gzu.edu.cn