

## Поверхность Ферми и электрофизические характеристики дисилицида молибдена

© С.И. Курганский, Н.С. Переславцева, Е.В. Левицкая

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

E-mail: phssd18@main.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2002 г.)

Полурелятивистский самосогласованный расчет электронной структуры  $\text{MoSi}_2$  проводился в рамках метода линейризованных присоединенных плоских волн в локальном приближении функционала плотности. Представлены результаты исследования зонной структуры, поверхности Ферми и электрофизических характеристик (эффективных циклотронных масс, коэффициента анизотропии электропроводности, длины свободного пробега и коэффициента  $\gamma$  при линейном по температуре члене теплоемкости). Поверхность Ферми состоит из двух листов: электронного и дырочного. Площади экстремальных сечений поверхности Ферми достаточно хорошо согласуются с экспериментом по изучению эффекта де Гааза–ван Альфена. Данные первопринципных расчетов не потребовали дополнительной корректировки.

Дисилицид молибдена обладает большой микротвердостью [1], значительной стойкостью к окислению при нагревании как на воздухе, так и в токе кислорода [1], высокой температурной устойчивостью [2], не зависящим от температуры высоким значением термоэдс [3], малым сопротивлением [4–9], технологичностью. Это соединение уже давно используется в различных областях науки и техники. Первоначально оно применялось для изготовления антикоррозионных покрытий. Однако активное развитие новых микро- и нанотехнологий существенно расширило область применения  $\text{MoSi}_2$ . Дисилицид молибдена используется в технологии изготовления диффузионных барьеров [10], в качестве защитного покрытия на интерметаллических соединениях в условиях повышенной температуры [11], для напыления на электроды высокотемпературных термопар [3], в кремниевых интегральных схемах [1], а также как покрытие на авиационных конструкциях [12] и в изготовлении высокотемпературных турбинных лопастей [13]. Такой широкий спектр применения  $\text{MoSi}_2$  обусловлен стабильностью его свойств, понимание природы которых невозможно без детального исследования электронной структуры.

К настоящему времени электронное строение  $\text{MoSi}_2$  интенсивно исследовалось как экспериментальными, так и теоретическими методами. Применялись такие экспериментальные методы как рентгеновская эмиссионная [14–16] и фотоэлектронная [17,18] спектроскопия. Для экспериментального исследования поверхности Ферми использовался эффект де Гааза–ван Альфена [19]. На теоретическом уровне для этих целей пользовались самосогласованным релятивистским методом псевдопотенциала [20], линейным методом muffin-tin орбиталей [21–24], методом присоединенных сферических волн [17]. Все эти методы использовали локальное приближение функционала плотности. Были рассчитаны зонная структура [20,21,24], плотности электронных состояний [17,20–24] и поверхность Ферми [22,24]. Тем

не менее ни один из первопринципных расчетов поверхности Ферми [22,24] в полной мере не удовлетворяет эксперименту [19]. Оказалось, что полученные в результате прямых вычислений [22,24] значения площадей экстремальных сечений поверхности Ферми, зависящие от направления напряженности магнитного поля, достаточно сильно превышают экспериментальные [19]. Такое несоответствие авторы объясняют применением локального приближения функционала плотности. По этой причине в [22,24] для лучшего соответствия данных расчета эксперименту [19] корректировали результаты прямых вычислений, подгоняя их под экспериментальную поверхность Ферми. Так, авторы [24] для этого сместили  $d_{x^2-y^2}$ -состояния Mo на 0.41 eV к уровню Ферми и  $d_{xy}$ -состояния Mo на 0.21 eV ко дну валентной зоны. В результате первоначально полученная ими плотность электронных состояний на уровне Ферми (0.31 stat./eV · un.cell) уменьшилась примерно на 20% и составила величину, близкую к экспериментальной (0.24 stat./eV · un.cell [25]). По такой же схеме корректировка выполнялась в [22]. Однако итоги такой подгонки неоднозначны: в работе [24] скорректированные данные значительно лучше соответствуют эксперименту [19], чем результаты [22].

В данной работе представлены результаты прямого теоретического исследования электронной структуры тетрагонального объемноцентрированного  $\text{MoSi}_2$ . Рассчитаны зонная структура, поверхность Ферми и некоторые электрофизические характеристики, такие, как эффективные циклотронные массы, коэффициент анизотропии электропроводности, длина свободного пробега и коэффициент  $\gamma$  при линейном по температуре члене теплоемкости. При удовлетворительном в целом согласии результатов с данными других расчетов [20–22,24] и экспериментами [4,19,25,26] стоит отметить, что наши результаты не потребовали дополнительной корректировки, подобной, например, выполненной в [22,24].

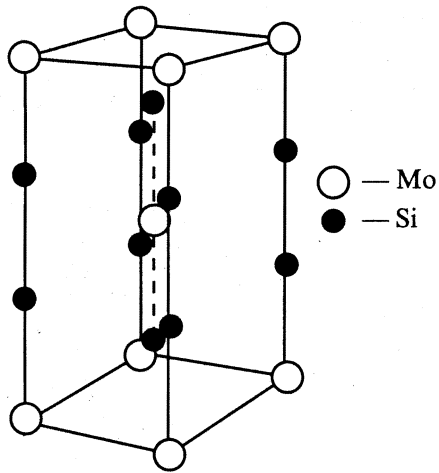


Рис. 1. Кристаллическая структура MoSi<sub>2</sub>.

## 1. Метод расчета

Расчет электронной структуры кристалла MoSi<sub>2</sub> проводился в локальном приближении функционала плотности с использованием обменного корреляционного потенциала в аппроксимации [27]. Энергетический спектр вычислялся самосогласованным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) в формулировке [28] в скалярном релятивистском приближении [29], которое учитывает все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Детали реализации метода ЛППВ подробно описаны в [30]. Низкотемпературный MoSi<sub>2</sub> кристаллизуется в объемцентрированную тетрагональную структуру (рис. 1) (пространственная группа  $D_{4h}^{17} - 14/mmm$ ) с параметрами  $a = b = 0.3202$  nm,  $c = 0.7852$  nm,  $c/a = 2.452$  [31]. Использовался базис 176 ЛППВ, причем в разложении базисной функции по сферическим гармоникам удерживались слагаемые вплоть до  $l = 7$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Зонная структура и поверхность Ферми. На рис. 2 представлена зонная структура MoSi<sub>2</sub>. Согласно расчету ширина валентной зоны составляет 13.4 eV. Энергетические зоны у дна валентной зоны обусловлены  $s$ -состояниями Si. Область от  $-0.3$  до  $-4.7$  eV обусловлена преимущественно  $d$ -состояниями Mo с примесью  $p$ -состояний Si, что хорошо согласуется с результатами других расчетов плотности электронных состояний [17,20–24]. Плотность состояний на уровне Ферми ( $E_F$ ) низкая ( $N(E_F) = 0.28$  stat./eV · un.cell), что говорит о стабильности соединения. Это значение ниже полученного до подгонки результатов в работе [24] ( $0.31$  stat./eV · un.cell), но ближе к экспериментальному  $0.24$  stat./eV · un.cell [25]. Уровень Ферми пересекают две энергетические зоны: седьмая и восьмая по счету от дна валентной зоны. Седьмая зона проходит через  $E_F$

вблизи точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна и в этой окрестности не заполнена. Восьмая зона пересекает уровень Ферми в области точки  $Z$  и является зоной заполненных в этой части зоны Бриллюэна состояний. Эти зоны формируют поверхность Ферми MoSi<sub>2</sub> (рис. 3). Пересечение седьмой зоны с уровнем Ферми порождает дырочный лист поверхности Ферми (рис. 3, *a*), который имеет форму, близкую к цилиндру, сначала немного расширяющемуся, а затем сужающемуся в основаниях по направлению ГZ. Восьмая зона формирует электронную часть поверхности (рис. 3, *b*) — „розетку“ с центром в точке  $Z$ . Сопоставление рассчитанной поверхности Ферми с более ранними теоретическими исследованиями [22,24] и экспериментом по изучению эффекта де Гааза–ван Альфена [19] показало хорошее совпадение результатов. Однако существуют некоторые различия. Так, согласно нашему расчету, седьмая и восьмая зоны в направлении ГZ вырождены, поэтому электронный и дырочный листы поверхности Ферми в направлении ГZ в одной точке касаются друг друга, тогда как в [22,24] между ними имеется щель. Это отличие обусловлено пренебрежением в нашем расчете спин-орбитальным расщеплением, снимающим вырождение этих зон. Тем не менее, согласно полученным в исследовании [20,21] данным, спин-орбитальное расщепление уровней в MoSi<sub>2</sub> — достаточно малая величина, которая приводит к появлению между электронным и дырочным листами поверхности Ферми зазора  $0.007$  bohr<sup>-1</sup> [20], что составляет величину, меньшую 2% характерных размеров поверхности Ферми. Поэтому вносимая этим пренебрежением погрешность мала по сравнению с вкладом других факторов, например, используемых в расчете потенциалом, и не меняет общую топологию рассчитанной поверхности Ферми.

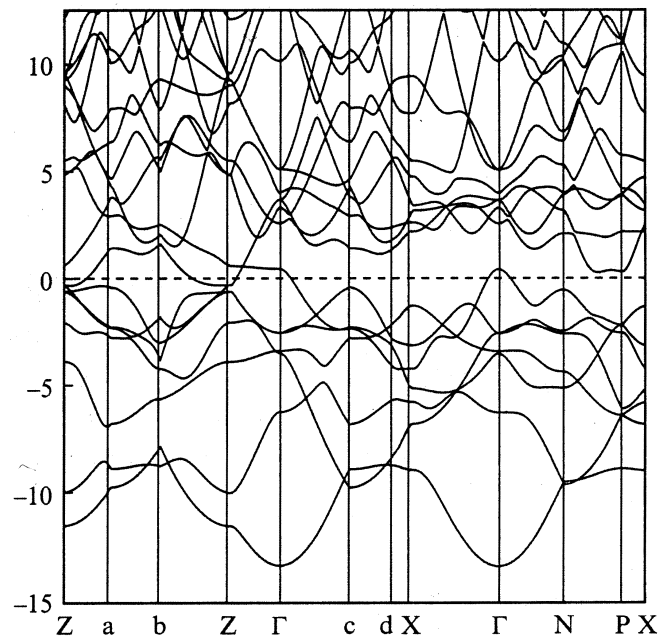
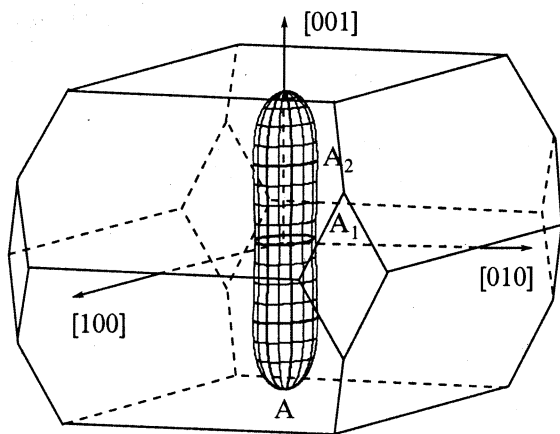


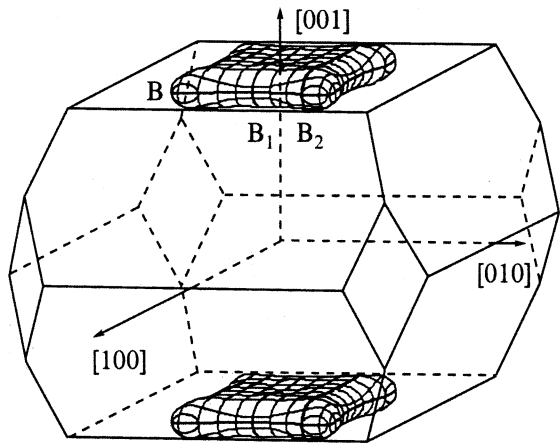
Рис. 2. Зонная структура MoSi<sub>2</sub>.

**Таблица 1.** Площади экстремальных сечений поверхности Ферми и эффективные циклотронные массы MoSi<sub>2</sub>

Направление поля	Орбита	Площади экстремальных сечений ( $T$ )				Эффективные циклотронные массы ( $m^*/m_0$ )			
		Наш расчет	[22]	[24]	Эксперимент [19]	Наш расчет	[22]	[24]	Эксперимент [19]
[100]	A	4581	4623	4511	4230	0.94	0.82	0.96	1.0
[110]	A	4375	4256	4325	4060	0.85	0.85	0.89	0.91
[001]	A <sub>1</sub>	863	664	690	735	0.29	0.29	0.27	0.31
	A <sub>2</sub>	942	826	949	830	0.31	0.21	0.31	0.33
[002]	A <sub>1</sub>	1397	1188	1148	1165	0.48	0.39	0.45	0.51
	A <sub>2</sub>	1431	1248	1385	1235	0.47	0.38	0.46	0.50
[100]	B <sub>1</sub>	1369	921	1486	1450	0.55	0.47	0.49	0.53
	B <sub>2</sub>	1592	1425	1516	1450	0.65	0.33	0.55	0.53
[110]	B	2177	1656	2016	1970	0.88	0.55	0.77	0.69
[001]	B	7347	8481	6364	5600	1.85	1.11	1.57	—
[102]	B <sub>1</sub>	1745	1134	1921	1900	0.71	0.28	0.63	—
	B <sub>2</sub>	1929	1710	1927	1900	0.76	0.62	0.64	0.65



a

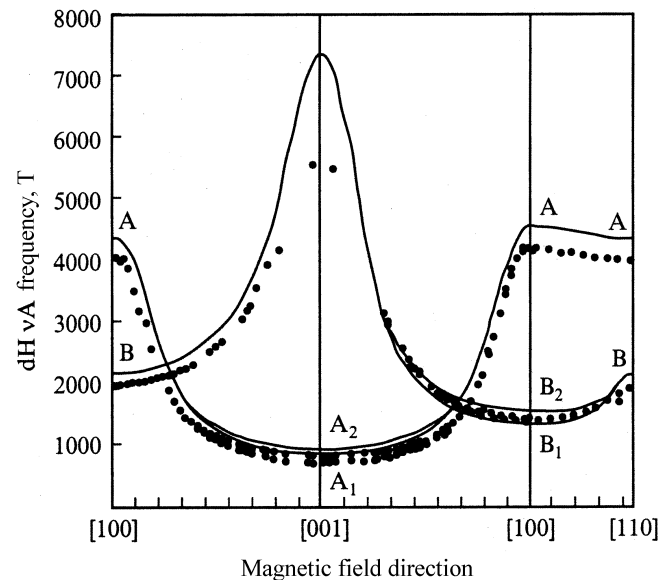


b

**Рис. 3.** Поверхность Ферми MoSi<sub>2</sub>: дырочный лист поверхности Ферми (a), электронный лист поверхности Ферми (b). Жирными линиями выделены экстремальные орбиты.

Для количественного исследования топологии поверхности Ферми и сравнения с экспериментом [19] по исследованию эффекта де Гааза–ван Альфена нами была рассчитана зависимость площади экстремального

сечения поверхности Ферми от направления напряженности магнитного поля (рис. 4). В табл. 1 для сравнения расчетов [22,24] и эксперимента [19] с нашими результатами представлены значения площадей экстремальных сечений поверхности Ферми плоскостями, ортогональными четырем кристаллографическим направлениям. Значения из работ [22,24] соответствуют данным после подгонки результатов к эксперименту, так как исходные довольно существенно отличаются от экспериментальных. Обнаружено по два экстремальных сечения электронной и дырочной части поверхности Ферми (рис. 3), обусловленных особенностями их строения. Ветвь A соответствует седьмой зоне, а ветвь B — восьмой зоне. A<sub>1</sub> — минимальная, центрированная в точке Г, A<sub>2</sub> — максимальная, расположенная на расстоянии



**Рис. 4.** Угловая зависимость площадей экстремальных сечений поверхности Ферми MoSi<sub>2</sub>. Сплошная линия — настоящий расчет, точки — эксперимент [19].

$0.1928 \text{ bohr}^{-1}$  от точки Г, экстремальные орбиты расположены на дырочной части поверхности (рис. 3, *a*) в плоскостях, ортогональных кристаллографическому направлению [001]. Эти две орбиты сливаются в одну ветвь А, когда направление магнитного поля отклоняется на угол более  $50^\circ$  от направления [001] (рис. 4). Электронный лист поверхности Ферми также имеет две экстремальные орбиты (рис. 3, *b*), расположенные в плоскостях, перпендикулярных направлению [100].  $B_1$  — минимальная орбита, центрированная в точке Z,  $B_2$  — максимальная орбита, расположенная на расстоянии  $0.1475 \text{ bohr}^{-1}$  от Z; это — экстремальные орбиты, соединяющиеся в одну ветвь В при изменении направления поля на угол более  $33^\circ$  от [100] в сторону [110] и на угол более  $57^\circ$  в направлении [001] (рис. 4). Согласно данным расчета, площади, охватываемые орбитами  $B_1$  и  $B_2$ , очень близки по величине (табл. 1), поэтому их довольно сложно различить экспериментально. Так, в эксперименте [19] не получили четкого расщепления орбиты В на минимальную  $B_1$  и максимальную  $B_2$  ветви в сечении, ортогональном [100]. Авторы [19] лишь отметили расщепление орбиты В на два или три близких спектральных или спутанных пика в этом направлении, однако однозначно не могли утверждать о существовании расщепления орбиты В на минимальную и максимальную ветви. В первопринципных расчетах [22,24] наблюдается значительное расщепление орбиты В в сечении, перпендикулярном [100]. Однако после корректировки в работах [22] и [24] получены разные результаты. Авторы [24] провели подгонку так, что разделение ветвей  $B_1$  и  $B_2$  существенно уменьшилось (табл. 1), и расчет очень хорошо соответствует эксперименту [19]. В [22] корректировка дала другие результаты (табл. 1): расщепление орбит  $B_1$  и  $B_2$  оставалось значительным, что вряд ли осталось бы незамеченным в эксперименте.

Зависимость площади экстремального сечения от угла  $\Theta$  (угол между направлением напряженности магнитного поля и осью [001] для дырочной и направлением [100] для электронной частей поверхности Ферми) хорошо аппроксимируется законом  $1/\cos \Theta$ , вследствие чего поверхность Ферми вблизи экстремальных сечений в достаточно хорошем приближении можно считать близкой к цилиндрической. В табл. 2 сопоставлены расчетные и экспериментальные отношения площадей, отвечающих зависимости экстремального сечения от угла  $\Theta$ . Как видно из табл. 2, минимальные орбиты лучше аппроксимируются цилиндром, чем максимальные.

2.2. Электрофизические характеристики. Многие электрофизические свойства материалов зависят от строения и структуры поверхности Ферми. В частности, ею определяются эффективные циклотронные массы

$$m^*(E, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(E, k_z)}{\partial E}, \quad (1)$$

где  $A(E, k_z)$  — площадь экстремального сечения поверхности Ферми. В табл. 1 представлены рассчитан-

ные нами, авторами [22,24] и экспериментальные [19] эффективные циклотронные массы. Большинство значений, рассчитанных для четырех кристаллографических направлений [100], [110], [001], [102], меньше 1.

Электропроводность также зависит от особенностей строения поверхности Ферми и в приближении времени релаксации дается выражением [32]

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int l_0 \cos^2 \theta dS, \quad (2)$$

где интегрирование проводится по всей поверхности Ферми,  $\theta$  — угол между направлением скорости электронов и электрическим полем,  $l_0$  — длина свободного пробега. Для грубой оценки  $l_0$  считалась постоянной. Полученная из (2) анизотропия проводимости  $\sigma_z/\sigma_x = 1.28$  хорошо согласуется как с экспериментальным значением 1.3–1.45 [4,26], так и с оценкой [19] 1.3.

Оценка длины свободного пробега  $l_0$  проводилась на основе формулы (2) с использованием нескольких экспериментальных значений удельного электрического сопротивления [4–9]. В табл. 3 представлены экспериментальные удельные электрические сопротивления  $\text{MoSi}_2$  [4–9] и рассчитанные на их основе длины свободного пробега. Согласно расчету, большинство экспериментальных данных по электросопротивлению приводит к значению  $l_0$  в  $\text{MoSi}_2$ , близкому к длине свободного пробега в щелочных металлах (Na — 3.38 nm, K — 3.56 nm, Rb — 2.26 nm, Cs — 1.55 nm [32]). Однако в [4] приведено более низкое, чем в других работах, значение электросопротивления, измеренное для разных направлений электрического поля (напряженность электрического поля  $E$  направлена параллельно кристаллографической оси  $x$  и  $E$  параллельна оси  $z$ ). Соответ-

**Таблица 2.** Отношения площадей экстремальных сечений поверхности Ферми  $\text{MoSi}_2$

Сечения	Наш расчет	[22]	[24]	Эксперимент [19]	$\Theta$	$1/\cos \Theta$
$A_1[102]/A_1[001]$	1.61	1.79	1.66	1.59	$50.8^\circ$	1.58
$A_2[102]/A_2[001]$	1.52	1.51	1.46	1.49		
$B_1[102]/B_1[100]$	1.27	1.23	1.29	1.31	$39.2^\circ$	1.29
$B_2[102]/B_2[100]$	1.21	1.20	1.27			

**Таблица 3.** Удельные электросопротивления [4–9] и длина свободного пробега  $\text{MoSi}_2$

Источник	$\rho \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$	$l_0, \text{nm}$
O. Laborde [4]	$E \parallel x$ 16.56	4.01
	$E \parallel z$ 11.42	4.55
T. Mochizuki [5]	21.8	2.38
B.L. Crowder [6]	21.5	2.42
S.P. Murarka [7]	21.6	2.41
T.P. Crow [8]	21.5	2.42
K.C. Saraswat [9]	21.8	2.38

ственно рассчитанная на основе этих данных величина  $I_0$  оказалась сопоставимой с длиной свободного пробега в благородных металлах (Cu — 4.2 nm, Ag — 5.56 nm, Au — 4.09 nm [32]).

Теплоемкость твердого тела при низких температурах включает в себя электронный и решеточный вклады [32]

$$c_v = \gamma T + AT^3. \quad (3)$$

При низких температурах коэффициент  $\gamma$  электронной составляющей теплоемкости определяется плотностью состояний на уровне Ферми [32]

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F), \quad (4)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Таким образом, подставляя в выражение (4) рассчитанное значение  $N(E_F) = 0.28 \text{ stat./eV} \cdot \text{un.cell.}$ , мы получили коэффициент  $\gamma = 0.66 \mu\text{J/mol} \cdot \text{K}^2$ , что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 0.57 [25] и 0.71  $\mu\text{J/mol} \cdot \text{K}^2$  [19].

## Список литературы

- [1] Ш. Мьюрарка. Силициды для СБИС. Мир, М. (1986).
- [2] В.Н. Свечников, Ю.А. Кочержинский, Л.М. Юпко. ДАН УССР. Сер. А 6, 553 (1970).
- [3] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. Силициды. Металлургия, М. (1979).
- [4] O. Laborde, O. Thomas, J.P. Senateur, R. Madar. J. Phys. **F16**, 11, 1745 (1986).
- [5] T. Machizuki, K. Shibata, T. Inoue, K. Ohuchi. Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **17**, 1, 37 (1978).
- [6] B.L. Crowder, S. Zirinsky. IEEE. J. Solid State Cir. **sc-14**, 291 (1979).
- [7] S.P. Murarka, D.B. Fraser, T.F. Retajczyk, T.T. Sheng. J. Appl. Phys. **51**, 9, 5380 (1980).
- [8] T.P. Crow, A.J. Steckl. Technical Digest. IEEE. N. Y. (1979). C. 458.
- [9] K.C. Saraswat. Technical Digest. IEEE. N. Y. (1979). C. 462.
- [10] A. Franciosi, J.H. Weaver, F.A. Schmidt. Phys. Rev. B **27**, 6, 3554 (1983).
- [11] S. Ignat, P. Sallamand, A. Nichici, A.B. Vannes, D. Grevey, E. Cicala. Optics & Laser Technology **33**, 461 (2001).
- [12] R.E. Regan, W.A. Baginski, C.A. Krier. J. Amer. Ceram. Soc. Bul. **V46**, 5, 502 (1976).
- [13] M. Alouani, R.C. Albers, M. Methfessel. Phys. Rev. B **43**, 8, 6500 (1991).
- [14] В.В. Немощкаленко, А.П. Шпак, В.П. Кривицкий, Л.И. Николаев, Л.Ю. Юпко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **38**, 3, 639 (1974).
- [15] А.С. Шулаков, Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев, В.С. Нешпор. Изв. АН СССР. Сер. физ. **41**, 1, 216 (1977).
- [16] E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yrakov. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **96**, 195 (1998).
- [17] J.H. Weaver, V.L. Moruzzi, F.A. Schmidt. Phys. Rev. B **23**, 6, 2916 (1981).
- [18] W. Spier, E.v. Leuken, J.C. Fuggle, D.D. Sarma, L. Kumar, B. Dauth, K.H. Buschow. Phys. Rev. B **39**, 9, 6008 (1989).

- [19] J.M. van Ruitenbeek, W. Joss, R. Pauthenet. Phys. Rev. B **35**, 15, 7936 (1987).
- [20] B.K. Bhattacharyya, D.M. Bylander, L. Kleinman. Phys. Rev. B **32**, 12, 7973 (1985).
- [21] Shaoping Tang, Zhang Kaiming. J. Phys. **C21**, 8, 1496 (1988).
- [22] V.N. Antonov, B.Yu. Yavorsky, A.P. Shpak, A.Yu. Perlov. Физика низких температур **20**, 9, 934 (1994).
- [23] A.K. McMahan, J.E. Klepeis, M. van Schilfgaarde, M. Methfessel. Phys. Rev. B **50**, 15, 10742 (1994).
- [24] O.K. Andersen, O. Jepsen, V.I.N. Antonov, V.N. Antonov, B.Yu. Yavorsky, A. Yu. Perlov, A.P. Shpak. Physica **B204**, 65 (1995).
- [25] J.C.Lasjaunias, M. Saint-Paul, O. Laborde, O. Thomas, P. Senateur, R. Madar. Phys. Rev. B **37**, 17, 10364 (1988).
- [26] O. Thomas, J.P. Senateur, R. Madar, O. Laborde, E. Rosencher. Solid State Commun. **55**, 7, 629 (1985).
- [27] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys. **58**, 8, 1200 (1980).
- [28] D.D. Koelling, G.O. Arbman. J. Phys. **F5**, 11, 2041 (1975).
- [29] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. J. Phys. **C13**, 14, 2675 (1980).
- [30] С.И. Курганский, Н.С. Переславцева. Конденсированные среды и межфазные границы **3**, 3, 251 (2001).
- [31] H.J. Goldschmidt. Interstitial Compounds. Plenum, N. Y. (1967).
- [32] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Мир, М. (1979). Т. 1.