Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 1, с. 23 – 28 © 2012 г. 10 января

Особенности структуры и свойств нанопленок β-$FeSi_2$ и интерфейса β-$FeSi_2$/Si

А. С. Федоров[*1)], *А. А. Кузубов*[+], *Т. А. Кожевникова*[+], *Н. С. Елисеева*[+], *Н. Г. Галкин*[×], *С. Г. Овчинников*[*+], *А. А. Саранин*[×], *А. В. Латышев*[°]

[*] *Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[+] *Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×] *Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия*

[°] *Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 21 октября 2011 г.

После переработки 29 ноября 2011 г.

В рамках DFT-расчетов проведено моделирование электронной, геометрической и магнитной структуры нанопленок β-фазы дисилицида железа $FeSi_2$ с поверхностями (001), (100) и (010). Обнаружена существенная реконструкция поверхности (001), заканчивающейся атомами кремния, сопровождающаяся повышением симметрии поверхности и возникновением "квадратов" из атомов кремния. На основе анализа плотности электронных состояний (DOS), а также спиновой DOS, спроектированной по вкладам слоев атомов (LSDOS), вычислено, что все пластины обладают металлическими свойствами. При этом основной вклад вблизи уровня Ферми вносят поверхностные слои железа, причем он быстро убывает при продвижения в глубь пластины. Из анализа вычисленных эффективных магнитных моментов атомов обнаружено, что поверхностные слои в пластинах обладают существенным магнитным моментом, особенно слои железа на поверхности (001) ($1.89\mu_B$/атом), причем моменты атомов быстро спадают по мере удаления их от поверхности. Исследованы электронная и геометрическая области интерфейса (001)Si/$FeSi_2$. На основе анализа LSDOS показано, что в данной области также реализуется поверхностное проводящее состояние, определяемое в основном вкладом от слоев приповерхностного силицида. Продемонстрирована возможность образования совершенной и резкой области перехода Si/$FeSi_2$.

В настоящее время исследование гетероструктур ферромагнитный металл/немагнитный металл или полупроводник приобретает все большее значение благодаря потенциально широким практическим областям использования таких наноструктур, например за счет эффекта гигантского магнитосопротивления, за открытие которого в 2007 г. была присуждена Нобелевская премия по физике. Многослойные наноструктуры с чередованием ферромагнитных и немагнитных слоев обладают интересными свойствами спинового электронного транспорта, когда он может управляться изменением внешних условий [1, 2]. В случае использования кремния как полупроводника высокая спиновая поляризация и низкое удельное сопротивление делают такие системы одним из наиболее перспективных материалов для спинтроники [2–4]. В последнее время большая активность наблюдается и в исследовании оптических свойств полупроводниковых структур, содержащих нанокристаллиты дисилицидов железа [5–8]. Это связано с тем, что наноструктуры силицидов переходных металлов могут использоваться в качестве эмиттеров света и оптических детекторов (см. выпуск [30], целиком посвященный свойствам силицидов). Например, дисилицид железа с фазой β-$FeSi_2$ в отличие от объемного кремния обладает прямозонной щелью с шириной $E_g = 0.85{-}0.87$ эВ [10, 11]. Поэтому он имеет хорошие люминесцентные свойства в диапазоне ближнего инфракрасного спектра (0.80–0.84 эВ), важного для использования в технике волоконно-оптических линий связи [12, 13]. Магнитный силицид Fe_3Si в составе слоевой наноструктуры $SiO_2/Fe_3Si/Si$ был экспериментально использован в качестве магнитооптического модулятора. При этом важным преимуществом использования различных силицидов переходных металлов является широкая распространенность данных элементов в природе. Все эти факты говорят о безусловной актуальности проблемы исследования формирования нанослоев силицидов, а также интерфейсных слоев на границе кремния и переходного металла. Экспериментально изменение электронных, магнитных и оптических свойств таких структур при переходе от кристаллического кремния к структуре силицида практически не было исследовано вви-

[1)] e-mail: alex99@iph.krasn.ru

ду наноразмерности таких систем. При недостатке информации о структуре интерфейсной области были предложены различные варианты строения интерфейса Fe/Si: Fe/Si [14], $FeSi_2$ [15, 16], Fe_3Si [17, 18]. В [19, 20] взаимосвязь химического строения и магнитных свойств интерфейса была исследована методом фотоэлектронной спектроскопии. Оказалось, что при комнатной температуре первый шаг в образовании силицида связан с проникновением атомов Fe в решетку Si с заполнением позиций узлов замещения [21]. В экспериментальной работе [9] авторы, исследуя интерфейс между тонкой пленкой β-$FeSi_2$ и подложкой кремния (111) с помощью TEM-микроскопии и прецизионных измерений намагниченности, обнаружили возникновение магнитного слоя обогащенного железом силицида.

Таким образом, ввиду недостатка экспериментальной информации использование теоретических первопринципных расчетов позволит лучше понять механизмы формирования и свойства слоев силицидов, а также интерфейсных областей кремний/силицид. Данная работа посвящена теоретическому исследованию электронной и геометрической структуры тонких (с толщиной ≈ 15 Å) пленок силицида железа с фазой β-$FeSi_2$, а также области их интерфейса с поверхностью кремния (001). Это исследование позволяет лучше понять механизм реконструкции свободной поверхности кристалла β-$FeSi_2$ и определить изменение поверхностной электронной и магнитной структуры. Приводятся также экспериментальные данные о получении наночастиц дисилицида железа в матрице кремния и данные высокоразрешающей электронной микроскопии, подтверждающие возможность эпитаксиального роста дисилицида на поверхности кремния.

Для первопринципного теоретического исследования изучаемых структур был использован метод псевдопотенциала с базисом из плоских волн в рамках формализма функционала плотности DFT [22, 23] и градиентного разложения (GGA), предложенного Perdew, Wang (PW91) в [24]. Вычисления были проведены с использованием лицензионного пакета VASP 5.2 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [25–27]. В данной программе для эффективного уменьшения количества базисных плоских волн и соответствующего увеличения скорости расчетов используются сверхмягкие псевдопотенциалы Вандербильта [28]. Они позволяют значительно снизить максимальную кинетическую энергию плоских волн (E_{cutoff}). Это уменьшает размер базиса и весьма ускоряет проведение расчетов. Для всех расчетов E_{cutoff} выбиралась равной 237.5 эВ. Для интегрирования по 1-й зоне Бриллюэна (1BZ) ввиду больших размеров суперячеек использовался набор k-точек на сетке $(2 \times 2 \times 1)$, выбранных с помощью схемы Монтхорст–Пака, предложенной в [29]. При оптимизации геометрии нанопластинок позиции атомов оптимизировались до тех пор, пока модули сил, действующих на все атомы, не становились меньше 0.05 эВ/Å.

В работе были проанализированы электронная и геометрическая структуры нанопленок состава β-$FeSi_2$ с поверхностями $(001), (100)$ и (010). С целью изучения влияния природы поверхностных атомов каждая пластина выбиралась ограниченной атомами железа с одной стороны и атомами кремния с другой. Все исследуемые нанопленки моделировались с помощью введения периодических условий для суперячейки в плоскости пленки и введения вакуумного промежутка в перпендикулярном направлении (*slab-geometry*). Величина вакуумного промежутка составляла 10 Å, что гарантировало отсутствие химических взаимодействий между периодическими пластинами-соседями. Размеры суперячеек пластинок силицида с поверхностями $(001), (100)$ и (010) составляли $15.6 \times 15.7 \times 18.3$, $12.0 \times 15.7 \times 19.8$ и $15.6 \times 13.9 \times 19.8$ Å соответственно, что соответствовало $2 \times 2 \times 2$ базисным векторам для элементарной ячейки β-$FeSi_2$, включавшей 48 атомов. Данная орторомбическая ячейка после оптимизации по объему имела размеры $9.87 \times 7.87 \times 7.85$ Å, что по каждому измерению отклонялось от экспериментального значения меньше чем на 1%. Количество атомных слоев по толщине в пластинах составляло 16 для (001) пленки) и 8 для пленок (100) и (010).

В ходе проведения оптимизации всех трех нанопленок было установлено, что пленка (001) испытывает существенную поверхностную реконструкцию со стороны поверхности, заканчивающейся атомами кремния. Данная реконструированная поверхность показана на рис. 1b. Наблюдается возникновение оси 4-го порядка для симметрии поверхности с образованием "квадратов" из атомов кремния. Данную реконструкцию можно объяснить стремлением поверхностных атомов кремния уменьшить количество "висячих" связей (*dangling bonds*) путем образования новых ковалентных связей между собой и подходящими расстояниями между атомами кремния на данной поверхности. На рис. 1a для сравнения показана нереконструированная поверхность.

Для всех других нанопленок, а также для другой поверхности (001), покрытой атомами Fe, смещение атомов не превышало 0.1 Å. Поэтому существенной реконструкции не происходило, хотя поверхностные

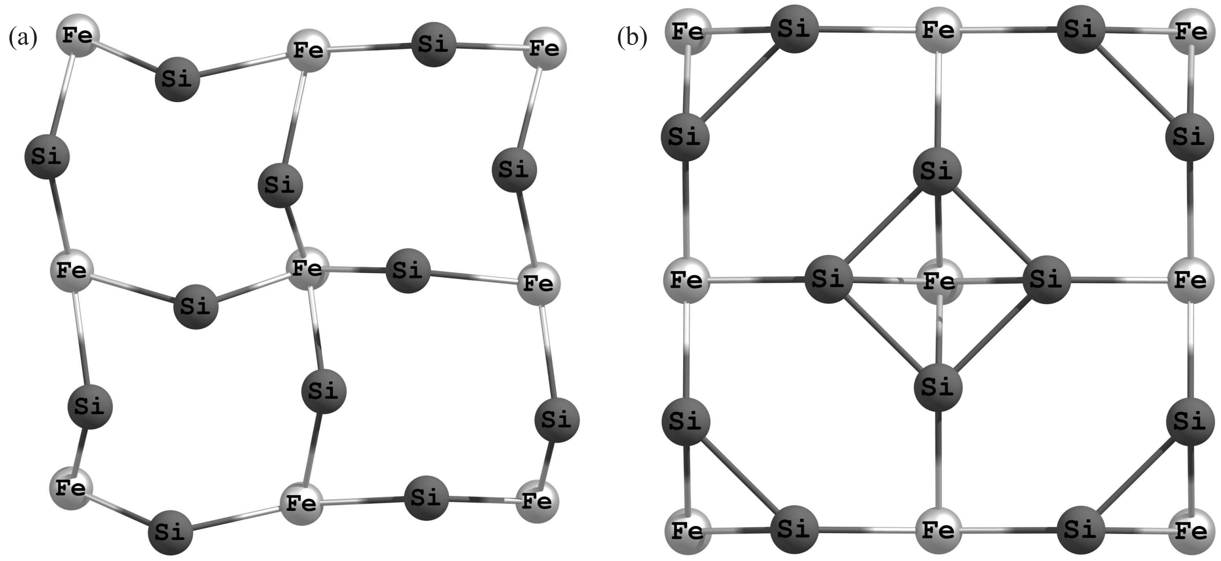

Рис. 1. Нереконструированная (a) и реконструированная поверхность пластины (001) (b)

слои всегда сближались друг с другом, что частично перераспределяло электронную плотность "висячих" связей на увеличение плотности подповерхностных связей и тем самым уменьшало полную энергию системы. Отсутствие реконструкции в этих случаях объясняется отсутствием поверхностного слоя из атомов кремния.

Путем вычисления плотности электронных состояний (DOS) было установлено, что все три нанопленки обладают металлическими свойствами. Для анализа свойств отдельных слоев атомов, выбранных параллельно плоскости поверхности, была проведена процедура проектирования суммарной спиновой плотности состояний SDOS на вклады от атомов, принадлежащих каждому такому слою (*layered* SDOS (LSDOS)), см. рис. 2. На рис. 2a показана LSDOS для поверхностного слоя атомов железа в пластине (001), на рис. 2b для центрального слоя атомов железа, а на рис. 2c для поверхностного слоя атомов кремния на противоположной поверхности.

Из рисунка видно, что основной вклад в суммарную DOS на уровне Ферми вносит поверхностный слой железа. При этом наблюдается существенная магнитная поляризация данного слоя. Для более детального анализа магнитных свойств всех пластин были вычислены их суммарные намагниченности, составившие 0.10, 0.04 и 0.02 μ_B/атом для пластин (001), (100) и (010) соответственно. Для определения вклада в суммарную намагниченность, вносимого отдельными слоями атомов, способом, аналогичным вышеописанной процедуре проектирования, были вычислены суммарные магнитные моменты атомов железа и кремния, лежащих на поверхностях всех трех пластин.

Средние магнитные моменты μ_{aver} атомов Fe, Si в слоях с номером N или чередующихся атомов (Ч) в нанопленках с поверхностями (001), (100) и (010)

Пов.	N	μ_{aver}	Ат.	Пов.	N	$\mu_a v$	Ат.
(001)	1	1.893	Fe	(100)	1	0.202	Ч
	2	−0.055	Si		2	−0.031	Ч
	3	−0.052	Fe		3	−0.007	Ч
	4	−0.003	Si		4	0.001	Ч
	5	−0.026	Fe		5	−0.001	Ч
	6	0.001	Si		6	−0.010	Ч
	7	0.000	Fe		7	−0.000	Ч
	8	0.000	Si		8	0.138	Ч
	9	0.003	Fe	(010)	1	0.073	Ч
	10	0.000	Si		2	−0.026	Ч
	11	−0.021	Fe		3	−0.005	Ч
	12	−0.002	Si		4	0.000	Ч
	13	0.061	Fe		5	0.003	Ч
	14	−0.015	Si		6	−0.000	Ч
	15	0.677	Fe		7	−0.030	Ч
	16	0.012	Si		8	0.112	Ч

Из полученных данных видно, что магнитный момент пленок образуется за счет поверхностных слоев, особенно слоев из атомов железа в пленке (001). При этом моменты атомов быстро уменьшаются при переходе к центру пластин.

Кроме того, в работе были исследованы электронная структура и геометрия интерфейсной области поверхность (001) кремния/поверхность (001) сили-

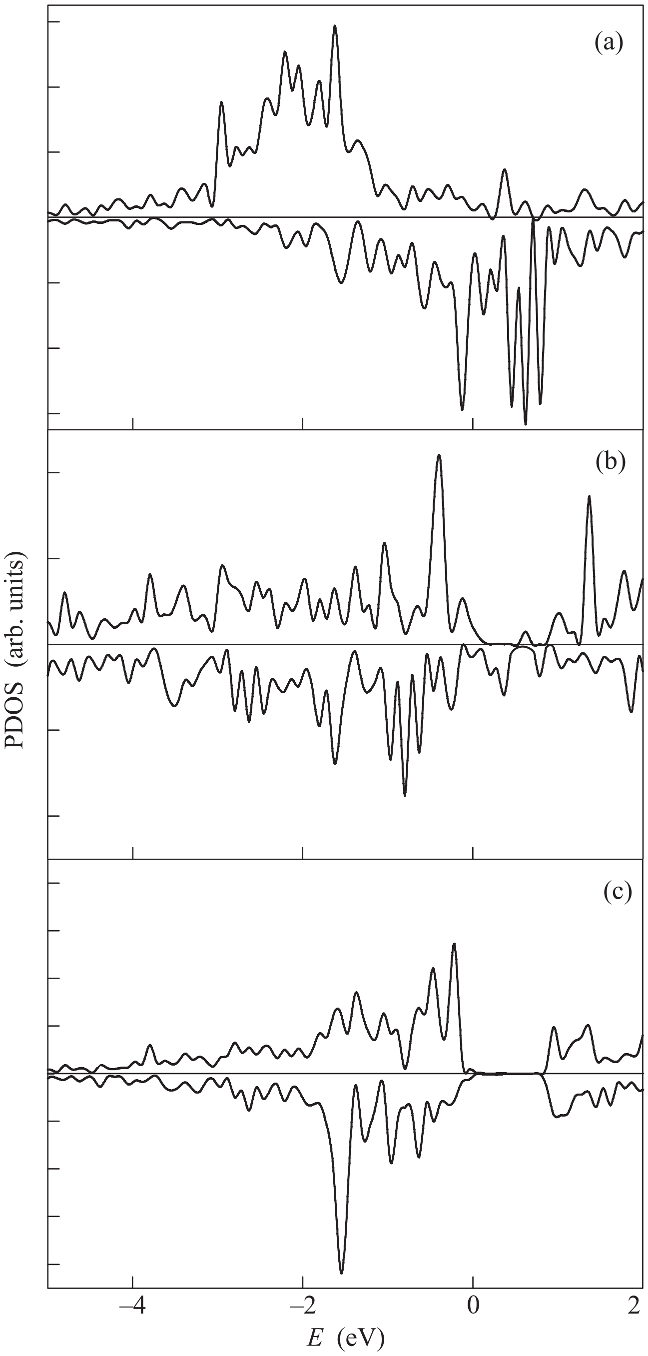

Рис. 2. Спроектированные спиновые плотности состояний LSDOS для пластины (001). (a) – LSDOS поверхностного слоя Fe. (b) – LSDOS центрального слоя Fe. (c) – LSDOS поверхностного слоя Si на противоположной поверхности. Уровень Ферми равен 0

цида β-$FeSi_2$. Для нахождения равновесной геометрической структуры интерфейса использовался метод первопринципной молекулярной динамики (МД) с процедурой демпфирования, т.е. при вычислении динамики и сил, действующих на атомы, вводились фиктивные силы трения, постепенно замедляющие атомы, и тем самым снижающие кинетическую энергию (температуру) системы. В результате температура системы постепенно уменьшалась от выбранной величины 2000 К до ≈ 0 К. Это вынуждало атомы застревать вблизи минимума общей энергии системы. Данный метод, апробированный нами ранее при описании структуры аморфного кремния, позволил определить равновесную геометрию области интерфейса, где порядок расположения атомов был заранее не известен. Окончательная геометрия интерфейса показана на рис. 3.

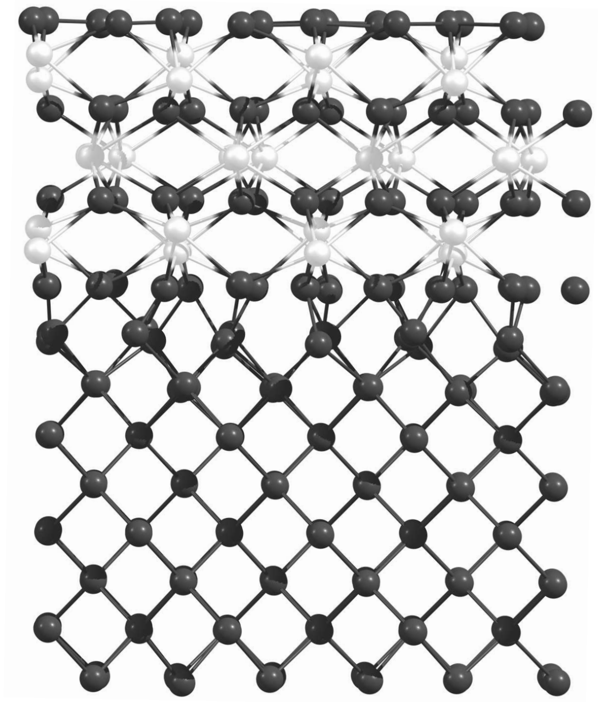

Рис. 3. Оптимизированная геометрия интерфейса кремний/силицид. Атомы кремния обозначены более темным цветом

Нами были проведены эксперименты по синтезу наночастиц β-$FeSi_2$, внедренных в матрицу кристаллического кремния. Нанокристаллиты β-$FeSi_2$ формировались в ИАПУ ДВО РАН по одинаковой схеме. На первом этапе на атомарно-чистой поверхности Si(100) формировались островки дисилицида железа. Островки β-$FeSi_2$ формировались с помощью метода реактивной эпитаксии путем осаждения слоя железа (0.2 нм) на подложку кремния при температуре 475 °C со скоростью 0.8 нм/мин. Затем островки закрывались эпитаксиальным слоем кремния различной толщины (≈ 100 нм), который выращивался при температуре подложки 700 °C и скорости осаждения кремния 3–20 нм/мин. В процессе роста покрывающего слоя кремния островки силицида собирались в нанокристаллы различной формы. Для формирования многослойной структуры шаги 1 и 2 повторялись нужное число раз. Рассматриваемый образец дополнительно отжигался при температуре 850 °C в течение 8 ч для отжига образующихся дефектов. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, проведенной в ИФП СО РАН, не удалось определить точного сопряжения и эпитаксиальных соотношений, поскольку на фурье-образе было мало дополнительных рефлексов. Тем не менее было установлено, что интерфейсный слой β-$FeSi_2$/Si достаточно совершенен и имеет малую толщину, см. рис. 4.

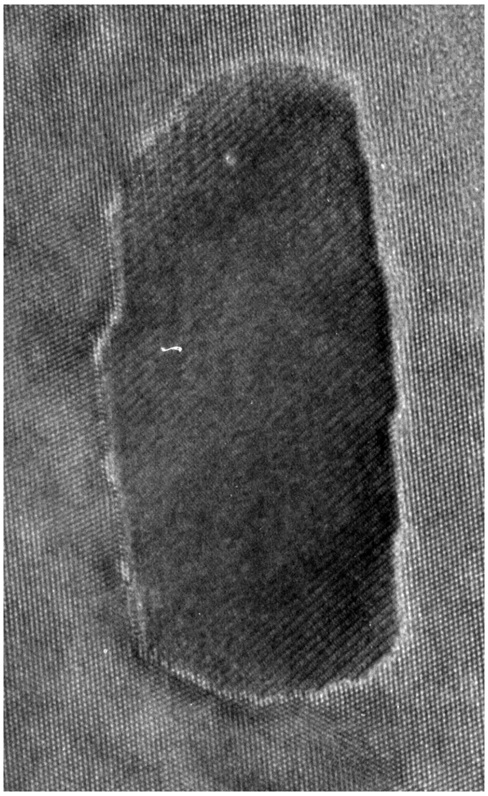

Рис. 4. ТЕМ-фотография наночастицы β-$FeSi_2$, внедренной в кремниевую матрицу

Таким образом, с помощью проведенных DFT-расчетов было показано, что нанопластины β-$FeSi_2$ с поверхностями (001), (100) и (010) обладают поверхностной проводимостью, в основном благодаря поверхностным атомам железа. При этом обнаружено, что поверхностные слои обладают существенным магнитным моментом, быстро спадающим к центру пластин. Также была обнаружена существенная реконструкция поверхности (001), заканчивающейся атомами кремния, сопровождающаяся повышением симметрии поверхности и возникновением "квадратов" из атомов кремния. При изучении электронной структуры и геометрии интерфейса поверхность (001) кремния/поверхность (001) силицида β-$FeSi_2$ было установлено, что интерфейсная область, так же как и пластины силицида обладает, поверхностной проводимостью, совершенна и имеет малую толщину. Выводы о геометрии интерфейса были подтверждены проведенными экспериментами.

Работа была выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН # 22, гранта РФФИ # 11-02-92001, ФЦП "Кадры" (ГК # 2011-1.2.1-207-018-002) и проекта президиума РАН # 27.10. Авторы выражают большую признательность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН г. Москвы за возможность доступа к кластеру МВС-100К, а также Институту вычислительного моделирования за предоставление вычислительных возможностей их суперкомпьютеров, на которых и были проведены все вычисления.

1. I. Zutic, J. Fabian, and S. D. Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
2. H. Wu, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **72**, 144425 (2005).
3. A. Horsfield, S. Kenny, and H. Fujitani, Phys. Rev. B **64**, 245332 (2001).
4. G. Rangelov and Th. Fauster, Surf. Sci. **365**, 403 (1996).
5. S. Murase et al., Journal of Crystal Growth **301–302**, 676 (2007).
6. N. G. Galkin et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology **8**, 527 (2008).
7. Н. Г. Галкин и др, Журнал технической физики **78**, 84 (2008).
8. N. G. Galkin et al., Applied Surf. Sci. **166**, 113 (2000).
9. A. N. Hattori, K. Hattori, K. Kodama et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 201916 (2007).
10. N. E. Christensen, Phys. Rev. B **42**, 7148 (1990).
11. A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov et al., J. Appl. Phys. **83**, 4410 (1998).
12. K. J. Reeson, J. S. M. Harry, D. Leong et al., Microelectron. Eng. **50**, 223 (2000).
13. B. Shuller, R. Carius, S. Lenk, and S. Mantl, Microelectron. Eng. **60**, 205 (2000).
14. H. von Kanel et al., Phys. Rev. B **45**, 13807 (1992).
15. G. Crecelius, Appl. Surf. Sci. **65/66**, 683 (1993).
16. E. V. Chubina et al., Thin Solid Films **247**, 39 (1994).
17. J. M. Gallego et al., Phys. Rev. B **46**, 13339 (1992).
18. J. Alvarez et al., Phys. Rev. B **45**, 14042 (1992).
19. R. Klasges et al., Phys. Rev. B **56**, 10801 (1997).

20. И. И. Пронин, М. В. Гомоюнова, Д. Е. Малыгин и др., ФТТ **50**, 533 (2008).
21. A. Mascaraque et al., Phys. Rev. B **55**, R7315 (1997).
22. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. **59**, 1758 (1999).
23. K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car et al., Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
24. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
25. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. **48**, p13115 (1993).
26. G. Kresse and J. Furthmöller, Phys. Rev. **54**, 11169 (1996).
27. G. Kresse and J. Furthmöller, Computer Material Science **6**, 15 (1996).
28. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
29. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
30. Physics Procedia, 11 (2011).