Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 10, с. 651 – 655

Оптические свойства эпитаксиальной пленки силицида железа $Fe_3Si/Si(111)$

И. А. Тарасов[+*1)], *З. И. Попов*[+*], *С. Н. Варнаков*[+*], *М. С. Молокеев*[+], *А. С. Федоров*[+], *И. А. Яковлев*[+], *Д. А. Федоров*[+], *С. Г. Овчинников*[+*]

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

[*]*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 18 апреля 2014 г.

Методом спектральной эллипсометрии измерена дисперсия диэлектрической проницаемости ε эпитаксиальной пленки силицида железа Fe_3Si толщиной 27 нм в области энергий $E = (1.16{-}4.96)$ эВ. Результаты сравниваются с дисперсией диэлектрической проницаемости, вычисленной в рамках метода функционала плотности с аппроксимацией GGA-PBE. Рассчитаны электронная структура Fe_3Si и плотность электронных состояний (DOS). Анализ частот теоретически рассчитанных оптических переходов между пиками DOS дает качественное согласие с экспериментально измеренными пиками поглощения. Анализ данных одноволновой лазерной эллипсометрии, полученных в процессе синтеза пленки, показывает, что формирование сплошного слоя пленки силицида железа Fe_3Si происходит при достижении ее толщиной в 5 нм.

DOI: 10.7868/S0370274X14100026

1. В настоящее время ферромагнитный силицид железа Fe_3Si благодаря высокой температуре Кюри (~ 840 K), относительно высокой магнитной проницаемости, низкой магнитокристаллической анизотропии, высокому электрическому сопротивлению и высокой спиновой поляризации (на уровне 43 %) оказывается многообещающим материалом для применения в спиновых транзисторах, магниторезистивной памяти и магнитооптических устройствах [1–4]. Последнее десятилетие тонкие пленки данного материала интенсивно исследуются. Значительное количество работ посвящено изучению взаимосвязи между их магнитными и структурными свойствами [5, 6], а также исследованию транспортных свойств и созданию прототипов устройств спинтроники [7, 8]. Однако электронная структура и оптические свойства Fe_3Si до сих пор остаются малоизученными. Так, вопросу исследования энергетической зависимости диэлектрической проницаемости посвящена только одна теоретическая работа [9], пока не нашедшая экспериментального подтверждения. Основной целью данной работы было исследование оптических свойств эпитаксиальной пленки силицида железа $Fe_3Si/Si(111)$ и определение дисперсии диэлектрической проницаемости ε методом спектральной эллипсометрии.

1) e-mail: tia@iph.krasn.ru

2. Пленка Fe_3Si была получена нами методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на реконструированной поверхности Si(111)7×7. Процесс формирования структуры контролировался *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М [10]. Описание методики подготовки подложки с атомно-чистой поверхностью Si(111)7×7, процесса получения пленки $Fe_3Si/Si(111)7\times7$, а также данные о ее структуре и магнитных свойствах можно найти в работе [11].

Анализ данных одноволновой эллипсометрии для синтезированной пленки $Fe_3Si/Si(111)$ (рис. 1) проводился методом, описанным в работе [12]. При этом использовалась оптическая модель однородной изотропной пленки на полубесконечной изотропной подложке. Полученное значение толщины формируемой пленки хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Оно равно 27 нм.

Из рис. 1 видно, что изменение параметра толщины на начальных стадиях роста структуры носит нефизичный характер. Вычисленные показатель преломления n и показатель поглощения k резко изменяются от значений, близких к оптическим параметрам кремния ($n = 3.93$ и $k = 0.54$), до значений, характерных для проводящих материалов ($n = 3.43$ и $k = 3.54$). Мы связываем это с началом формирования пленки не по эпитаксиально-послойному, а по эпитаксиально-островковому механизму. После

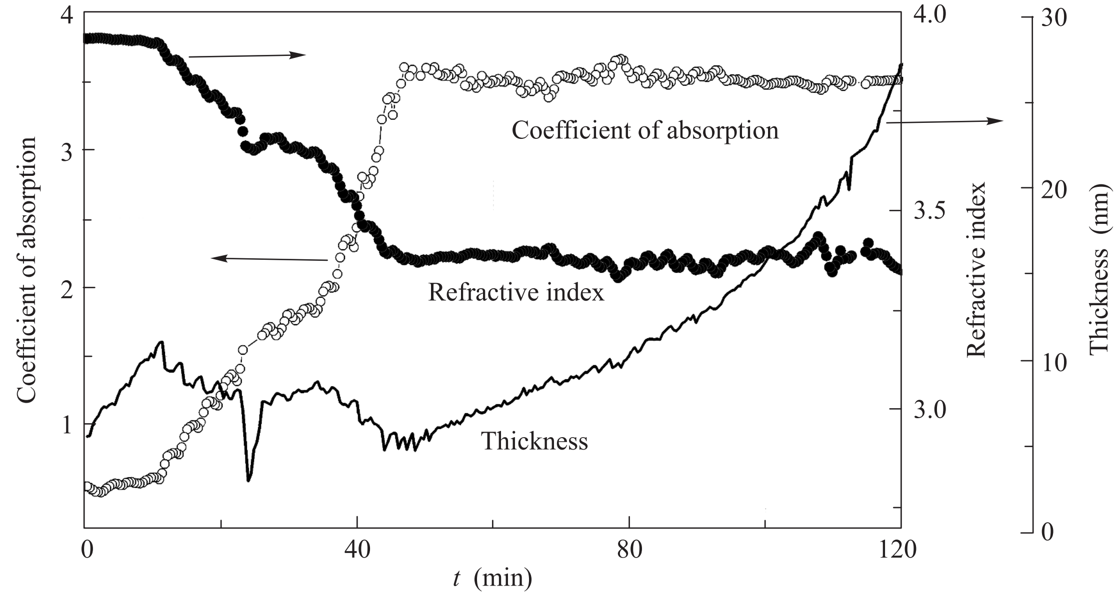

Рис. 1. Зависимости показателей преломления и поглощения, а также толщины пленки $Fe_3Si/Si(111)$ от времени осаждения материалов

45 мин роста пленки ее толщина начинает монотонно увеличиваться, а n и k достигают величин, неизменных в процессе дальнейшего роста. Таким образом, после достижения эффективной толщины в 5 нм пленка Fe_3Si формируется сплошным слоем. Полученные с помощью метода лазерной эллипсометрии ($\lambda = 632.8$ нм) при температуре 150 °C значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости составили $\varepsilon' = -0.97$ и $\varepsilon'' = 24.07$.

3. В представленной работе расчет энергетической зависимости диэлектрической проницаемости проводился на основе данных многоугловой спектральной эллипсометрии с помощью метода, подробно описанного в [13]. В расчетах была использована оптическая модель однородной изотропной пленки с неизвестными толщиной и диэлектрической проницаемостью на изотропной подложке Si с известными оптическими характеристиками. Измерения осуществлялись на быстродействующем спектральном эллипсометре Эллипс-1891 при $T = 296$ K.

Проверка используемых нами вычислительных алгоритмов выполненялась на тонкой поликристаллической пленке полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$ на подложке Si(100), оптические свойства которой хорошо изучены [14]. Пленка полупроводникового дисилицида тоже была получена методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на реконструированной поверхности Si(100)2×1 при температуре поверхности подложки 450 °C. Рентгеноструктурный анализ, проведенный на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Cu K$\alpha_{1,2}$-излучение, Ni фильтр) с линейным детектором VANTEC, показал, что поликристаллическая пленка дисилицида железа сформировалась с преимущественной ориентацией на плоскость (331) (см. рис. 2a). Вычисленные энергетические зависимости действительной (ε') и мнимой (ε'') частей диэлектрической проницаемости представлены на рис. 2b. Результаты вычисления хорошо согласуются с данными для поликристаллических тонкопленочных и объемных образцов β-$FeSi_2$, представленными в работе [14].

4. Известно, что силицид Fe_3Si кристаллизуется в трех структурных типах: A_2, B_2 и DO_3. Тип DO_3 является упорядоченной фазой и имеет упаковку атомов [4], идентичную упаковке сплавов Гейслера типа $L2_1$. Теоретические расчеты электронной и геометрической структур силицида Fe_3Si типа DO_3 проводились с помощью квантовохимического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 [15–17] в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW-формализма [18, 19]. При этом для описания обменно-корреляционного функционала применялось обобщенное градиентное приближение (GGA) с аппроксимацией Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20]. При оптимизации геометрии элементарной ячейки Fe_3Si (Fm-$3m$) первая зона Брюллюэна обратного пространства автоматически разбивалась на сетку $6 \times 6 \times 6$, выбранную по схе-

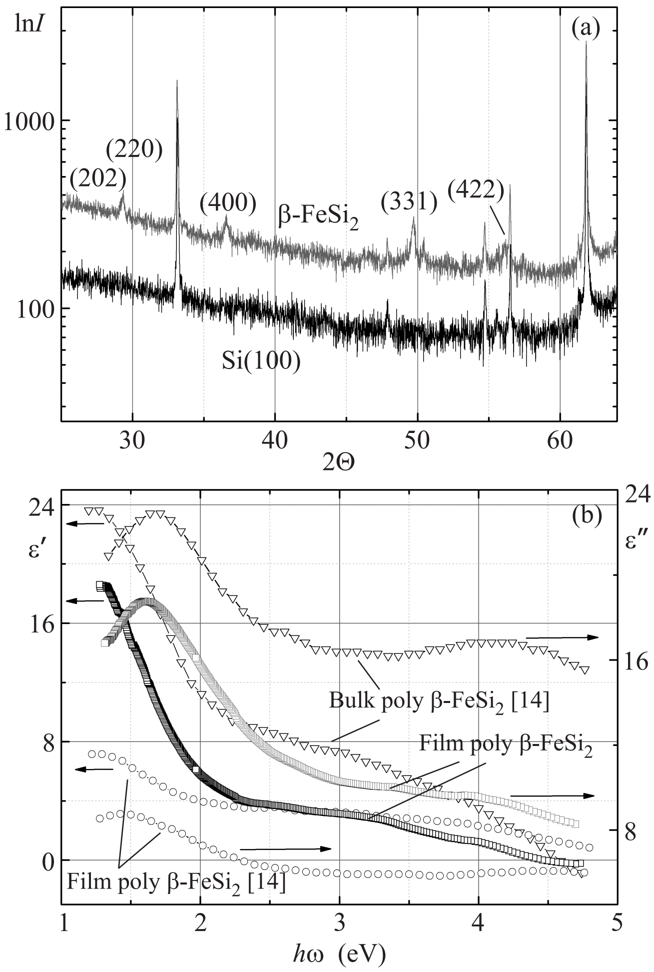

Рис. 2. (a) – Рентгенограмма для пленки β-$FeSi_2$/Si(100) и чистой подложки Si(100). (b) – Энергетические зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости поликристаллической пленки β-$FeSi_2$/Si(100) толщиной 40 нм

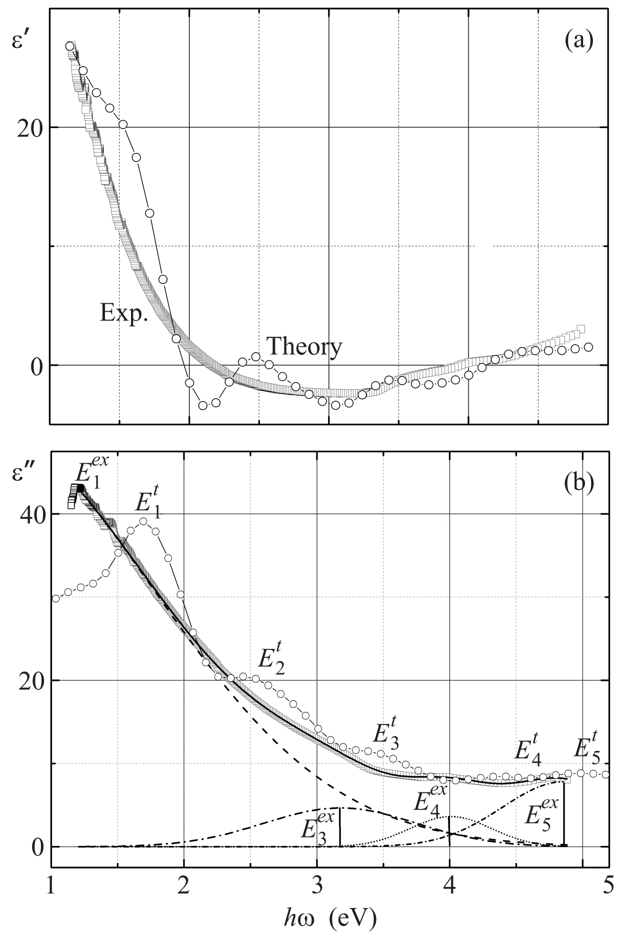

Рис. 3. Энергетические зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости эпитаксиальной пленки Fe_3Si толщиной 27 нм. Экспериментальные результаты ($T = 296$ К) (квадраты) сравниваются с теоретически рассчитанными ($T = 0$ К) (круги). Сплошной линией отмечена аппроксимация суммой гауссовых компонент (E_1–E_4)

ме Монхорста–Пака [21]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах составляла 293 эВ. При моделировании исследуемой структуры оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы и равных 0.01 эВ/А. После расчета основного состояния в программе VASP рассчитывалась диэлектрическая матрица, зависящая от частоты. Детально данный метод описывается в работе [22].

На рис. 3a и b представлены рассчитанные по указанной выше методике [13] действительная (ε') и мнимая ε'') части экспериментально полученной дисперсии диэлектрической проницаемости эпитаксиальной пленки Fe_3Si в области энергий световой волны E от 1.16 до 4.96 эВ. Там же приведен *ab initio* расчет спектральной зависимости ε' и ε''.

Из рис. 3a и b видно, что экспериментально полученные и теоретически рассчитанные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости качественно согласуются друг с другом. Вместе с тем теоретические кривые имеют ряд ярко выраженных пиков. В частности, для ε'' эти пики центрированы в области энергий E_1^t–E_5^t, равных 1.7, 2.66, 3.62, 4.49, 5.12 эВ соответственно. Для экспериментальной зависимости после аппроксимации гауссовыми кривыми (см. рис. 3b), различимыми оказываются только четыре пика с энергиями 1.2, 3.16, 4 и 4.86 эВ. При этом ширина каждого пика $\Delta E \geq 1$ эВ. Сравнивая их положение по энергетической шкале (E_1^{ex}–E_1^t, E_3^{ex}–E_3^t, $E_4^{ex} - E_4^t$, E_5^{ex}–E_5^t), можно определить смещения положений поглощающих полос. Энергии E_1^{ex}, E_3^{ex}, E_4^{ex} оказы-

Экспериментальные положения пиков оптического поглощения и теоретически рассчитанные возможные межзонные переходы (в эВ)

Пик	Энергия пика (эксперимент)	Энергия пика (теория)	Наиболее вероятные межзонные переходы
E_1	1.2	1.7	$E_{\mathrm{Fe}(2)}\downarrow\to I_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (1.96); $E_{\mathrm{Fe}(2)}\downarrow\to H_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (1.71); $B_{\mathrm{Fe}(1,2)}\uparrow\to D_{\mathrm{Fe}(2)}\uparrow$ (1.71)
E_2	–	2.66	$D_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow\to I_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (2.93); $D_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow\to H_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (2.68)
E_3	3.16	3.62	$B_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow\to I_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (3.99); $B_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow\to H_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (3.74)
E_4	4	4.49	$A_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow\to H_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (4.6); $A_{\mathrm{Fe}(1,2)}\uparrow\to D_{\mathrm{Fe}(2)}\uparrow$ (4)
E_5	4.84	5.13	$A_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow\to I_{\mathrm{Fe}(1,2)}\downarrow$ (4.96)

ваются смещенными на величину около 0.5 эВ, E_5^{ex} – на 0.26 эВ, что меньше ширины пика ΔE. Полоса поглощения E_3^t, как видно из экспериментальной кривой ε'', неразличима. Причиной, приводящей к смещению и размытию полос, может служить совокупность различных механизмов и явлений в сформированной пленке Fe_3Si. К таковым могут относиться дислокации и дефекты упаковки, образующиеся при срастании островков, а также беспорядок в положениях атомов Si и Fe. Так, согласно [23, 24] атомы кремния способны замещать атомы железа. Кроме того, свой вклад вносит температурный фактор. Другой возможной причиной количественного отличия расчета от экспериментальных данных может быть недоучет эффектов электронных корреляций в приближении GGA. В то же время наши экспериментальные данные расходятся с результатами расчетов действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости из работы [9].

Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости формируется благодаря межзонным электронным переходам из занятых состояний в свободные. Как правило, полосы поглощения имеют большую ширину и перекрываются между собой. На основе анализа рассчитанной в VASP парциальной спин-поляризованной плотности состояний силицида железа Fe_3Si (рис. 4) нами были определены наиболее вероятные межзонные переходы. Их энергии сведены в приведенную таблицу. Так как вклад электронной оболочки атомов кремния в формирование спектра поглощения очень мал (см. рис. 4), переходы, связанные с кремнием, нами не учитывались.

Данные таблицы позволяют качественно понять природу пиков в спектре поглощения. Прослеживается систематический сдвиг примерно на 0.5 эВ рас-

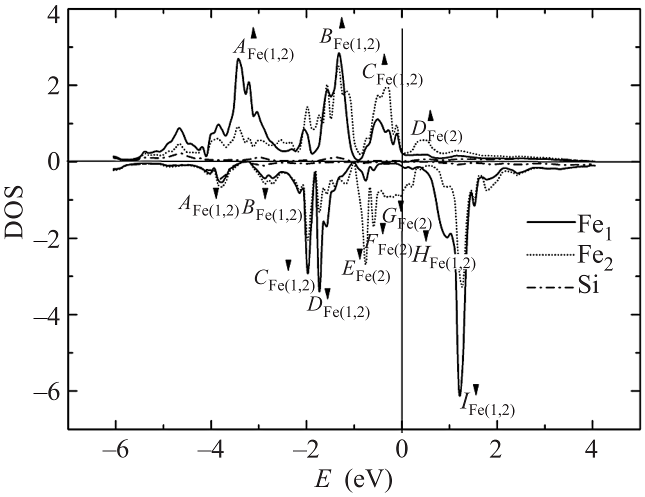

Рис. 4. Парциальные спин-поляризованные плотности состояний (PDOS) объемного силицида железа Fe_3Si. Стрелки указывают направление спина

четных положений пиков относительно измеренных величин.

5. Таким образом, в данной работе нами наблюдалась экспериментальная энергетическая зависимость диэлектрической проницаемости ε эпитаксиальной пленки силицида железа Fe_3Si толщиной 27 нм на подложке из монокристаллического кремния Si(111) в области энергий $E = (1.16{-}4.96)$ эВ. Полученная экспериментально дисперсия ε находится в качественном согласии с рассчитанной на основе метода функционала плотности. При этом расчетный спектр ε'' имеет сдвиг в сторону больших энергий относительно экспериментального спектра. По-видимому, причина указанного различия заключается в структурном несовершенстве пленки, в то время как рассчитывалась идеальная кристаллическая структура. Показано, что формирование сплошного слоя силицида железа Fe_3Si происходит при толщине пленки, превышающей 5 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 13-02-01265, 14-02-31309), гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-2886.2014.2), Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт # 02.G25.31.0043) и программы президиума РАН # 24.34.

---

1. H. Haiji, K. Okada, T. Hiratani, M. Abe, and M. Ninomiya, J. Magn. Magn. **160**, 109 (1996).
2. M. Hong, H.S. Chen, J. Kwo, A.R. Kortan, J.P. Mannaerts, B.E. Weir, and L.C. Feldman, J. Cryst. Growth **111**, 984 (1991).
3. Y. Maeda, T. Ikeda, T. Ichikawa, T. Nakajima, B. Matsukura, T. Sadoh, and M. Miyao, Phys. Procedia **11**, 200 (2011).
4. K. Hamaya, K. Ueda, Y. Kishi, Y. Ando, T. Sadoh, and M. Miyao, Appl. Phys. Lett. **93**, 132117 (2008).
5. H.Y. Hung, S.Y. Huang, P. Chang, W.C. Lin, Y.C. Liu, S.F. Lee, M. Hong, and J. Kwo, J. Cryst. Growth **323**, 372 (2011).
6. T. Yoshitake, D. Nakagauchi, T. Ogawa, M. Itakura, N. Kuwano, and Y. Tomokiyo, Appl. Phys. Lett. **86**, 262505 (2005).
7. Y. Ando, K. Hamaya, K. Kasahara, K. Ueda, Y. Nozaki, T. Sadoh, Y. Maeda, K. Matsuyama, and M. Miyao, Appl. Phys. Lett. **94**, 182105 (2009).
8. Y. Fujita, S. Yamada, Y. Ando, K. Sawano, H. Itoh, M. Miyao, and K. Hamaya, J. Appl. Phys. **113**, 013916 (2013).
9. S. Naderizadeh, S.M. Elahi, M.R. Abolhassani, F. Kanjouri, N. Rahimi, and J. Jalilian, Eur. Phys. J. B **85**, 144 (2012).
10. И. А. Тарасов, Н. Н. Косырев, С. Н. Варнаков, С. Г. Овчинников, С. М. Жарков, В. А. Швец, С. Г. Бондаренко, О. Е. Терещенко, ЖТФ **82**, 44 (2012).
11. И. А. Яковлев, С. Н. Варнаков, Б. А. Беляев, С. М. Жарков, М. С. Молокеев, И. А. Тарасов, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **99**, 610 (2014).
12. D. Barton and F.K. Urban III, Thin Solid Films **516**, 119 (2007).
13. F.K. Urban III, D. Barton, and T. Tiwald, Thin Solid Films **518**, 1411 (2009).
14. C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, and R. Nesper, J. Appl. Phys. **68**, 1726 (1990).
15. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
16. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
17. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
18. P.E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
19. G. Kresse and G.D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
20. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
21. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
22. M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**, 045112 (2006).
23. L. Dobrzynski, J. Phys. Condens. Matter. **7**, 1373 (1995).
24. G.A. Al-Nawashi, S.H. Mahmood, A.D. Lehlooh, and A.S. Saleh, Physica B **321**, 167 (2002).