06

Квантово-механическое моделирование системы Fe-Si(001) на стадии роста твердого смачивающего слоя

© В.Г. Заводинский,¹ Н.И. Плюснин,^{2,3} О.А. Горкуша¹

 ¹ Хабаровское отделение Института прикладной математики ДВО РАН, 680000 Хабаровск, Россия
 ² Военная академия связи им. маршала Советского Союза С.М. Буденного, 194064 Санкт-Петербург, Россия
 ³ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия
 e-mail: plusnin@dvo.ru
 Поступило в Редакцию 9 августа 2023 г.

Поступило в Редакцию 9 августа 2023 г. В окончательной редакции 1 октября 2023 г. Принято к публикации 23 октября 2023 г.

В рамках теории функционала плотности и метода псевдопотенциалов исследованы атомная и электронная структуры системы пленка-подложка при 0 К в состоянии минимума свободной энергии, при пошаговом (с величиной шага в один атомный диаметр Fe) осаждении твердого смачивающего слоя (SWL) Fe до толщины 8 монослоев (ML) на нормальную и сжатую в 1.33 раза решетку Si(001) в направлении $\langle 011 \rangle$ решетку Si(001). Показано, что SWL растет в три стадии: сначала формируется 2D-SWL с составами Fe₂Si и FeSi на нормальной и соответственно сжатой подложке, а затем последовательно формируются 2D-SWL Fe. В процессе роста SWL выстраивается трехмерное окружение атомов Fe и степень координации атомов Fe, при толщине Fe 6.4 ML, достигает 10-ти при толщине Fe 6.4 ML. В результате этого формируется электронная структура, характерная для объемной фазы (BP) Fe. После чего при толщине 8 ML Fe образуется метастабильная и стабильная BP Fe с *bc*-моноклинной и соответственно *bcc*-решеткой на нормальной и сжатой подложке. Этот процесс сопровождается уплотнением прилегающих слоев подложки Si и их трансформацией в фазы высокого давления.

Ключевые слова: твердый смачивающий слой, координация атомов, электронные состояния, Fe-Si(001), моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57077.199-23

Введение

В начале 1980-х годов произошел рост интереса к исследованиям формирования и электронной структуры ультратонких пленок металлов на кремнии, связанный с возрастающим применением металлических контактов к кремнию и с распространением сверхвысоковакуумных методов электронной (и других видов) спектроскопии поверхности и тонких пленок. Этот подъем интереса сохранялся до появления сканирующих зондовых микроскопов и привел к накоплению огромного массива результатов, в частности данных электронной спектроскопии с синхротронным рентгеновским источником излучения (см., например, [1,2]). После чего, вектор исследований изменился на визуально-видимые на атомном уровне нанобъекты: кластеры, фуллерены, нанотрубки и др. (см., например, библиографию J.H. Weaver [3]).

Этот огромный массив в своей интерпретации опирался на традиционные теории и модели роста пленок, которые продолжают использоваться до сих пор (см, например, [4]). Но эти теории, как правило, имеют отношение к равновесным или близким к ним условиям, не учитывают все факторы и весьма далекие от адекватности в случае нарушения условий равновесия. Для реальных условий, необходимо иметь более точные модели роста, в частности, модели, учитывающие формирование твердого смачивающего слоя (SWL), который адаптируется по структуре к подложке [5,6] в процессе осаждения из горячего пара и заморозки холодной подложкой до твердого агрегатного состояния.

Например, традиционная капиллярная теория роста пленки [7] предусматривает массоперенос в виде диффузии и/или растекания по поверхности или внутри пленки. В отличие от этого SWL, который обычно предшествует росту объемной фазы пленки, заморожен до твердого агрегатного состояния и в нем такого массопереноса нет. Поэтому модель формирования SWL должна быть иной. Кроме того, возникает вопрос: какой механизм формирования SWL дает старт зарождению объемной фазы (BP) в SWL при добавлении атомов на поверхность SWL извне и при увеличении его толщины?

Очевидно, что, в силу изменения степени адаптации SWL к подложке, при увеличении толщины изменяются его плотность, структура и его напряженное состояние. При этом изменение атомного окружения в SWL изменяет силы электронного взаимодействия, а они, в свою очередь, дальше перестраивают атомное окружение и т. д., пока не произойдет спонтанный переход к BP. Кроме того, в процессе перехода к ВР, выделяется скрытая тепловая энергия, которая активирует взаимодиффузию, образование соединения на интерфейсе с подложкой и вызывает агломерацию пленки в островки.

Впервые гипотеза о механизме инициации перехода SWL к BP металла, вызванной формированием коллективного электронного взаимодействия атомов при пороговой толщине, изменением атомной плотности, накоплением напряжений в пленке, их релаксацией и, в результате этого, активацией перемешивания металла с кремнием, была предложена в 1984 г., при исследовании плазмонных потерь в процессе роста нескольких монослоев Cr на Si(111) и SiO_x [8,9]. Более поздняя (1986 г.) формулировка В.К. Адамчук, И.В. Любинецкого и А.М. Шикина, основанная на исследовании роста благородных металлов на кремнии [10], подчеркнула роль перехода электронного взаимодействия к коллективному, но не рассматривала все эти процессы. Их формулировка состояла в том, что в основе "...перемешивания ... лежат эффекты ..., обусловленные гибридизацией dэлектронов металла с sp-электронами полупроводника ... при переходе от изолированных атомов к структуре, характерной для твердого тела" (т.е. при переходе к коллективному взаимодействию атомов). При этом они отмечали, что отличия валентных *d*-зон различных переходных металлов приводят к разной степени их гибридизации с sp-зонами кремния и к различной их степени перемешивания на интерфейсе.

Действительно роль коллективного взаимодействия атомов в изменении плотности электронных зон на границе раздела металл-полупроводник (кремний) и обменно-корреляционного потенциала на этой границе была известна ранее [11–13]. Но то, что это взаимодействие проявляется и в изменении пространственной электронной и атомной плотности, а также в создании напряжений в тонкой пленке металла на кремнии, при ее толщине в несколько монослоев и то, что это приводит к перемешиванию металла с кремнием было неожиданным, не предсказывалось теорией и не имело ранее объяснений.

На вышеупомянутую гипотезу натолкнуло представление о плазмонах в тонкой пленке, как о результате коллективного взаимодействия электронов валентных подзон, а также о зависимости энергии плазмонов от плотности пленки. Одинаковый характер изменения интенсивности и энергии этих плазмонов с увеличением толщины в пленке Cr, а также пороговое (после нескольких монослоев) перемешивание на Si(111) и агломерация на SiO_x указывали на то, что формирование объемной электронной структуры — причина и перемешивания и агломерации и, что этот процесс изменяет плотность и напряжения в пленке до критической величины, при которой происходят эти процессы.

Но потребовалось систематическое исследование роста SWL переходного 3*d*-металла на кремнии, поскольку в литературе условия роста металла на кремнии, которые влияли на механизм перемешивания SWL с кремнием, были неоднозначными и неопределенными. Для окончательного подтверждения гипотезы требовались повторяемые (в одинаковых условиях) и идеальные условия роста металла на кремнии (без термическиактивируемой диффузии). Кроме того, необходимо было обобщение (с учетом SWL) на другие переходные 3*d*металлы на кремнии [5]. Все эти задачи целенаправленно решались Н.И. Плюсниным и в его группе (см., например, ссылки в работах [14,15]).

В настоящей работе проведено исследование из первых принципов роста SWL металла на кремнии и его перехода к BP, которое развивает вышеупомянутую гипотезу и показывает, что увеличение толщины SWL изменяет координацию атомов, а это, в свою очередь, изменяет электронную структуру валентных зон SWL.

1. Рост SWL и его переход к ВР

Здесь мы рассматриваем эволюцию замороженного при 0 К SWL Fe на Si(001) после мгновенного осаждения слоев Fe. При этом слои Fe состоят из атомных цепочек, которые ложатся в потенциально-выгодные положения — верхние ряды междоузлий на поверхности растущего слоя.

На каждом шаге осаждения добавляется слой из атомных цепочек Fe с общей толщиной в один атомный диаметр (1 a.d. = 1.6 ML). При этом после каждого шага осаждения система за счет электронного взаимодействия в самом SWL и между SWL и подложкой свободно эволюционирует в течение необходимого количества времени, в состояние с минимумом свободной энергии. В конечном итоге, при определенной толщине SWL достигается его вертикальный размер, равный минимальной критической толщине (MCT), при которой формируется трехмерный кластер — зародыш из нескольких атомов, и после которой происходит переход от SWL к BP.

В отсутствие когерентности решеток адсорбата (Fe) и подложки (Si) в условиях заморозки и для идеальногладкой поверхности (001) подложки, вероятнее всего, что значение MCT лежит между двумя ML и двумя атомными диаметрами (a.d.). Таким образом, значение MCT может находиться в интервале от 2 до 3.2 ML (с учетом того, что 1 а.d. = 1.6 ML).

Вместе с тем электронное влияние подложки и вакуума на SWL начнет исчезать, когда толщина SWL превысит две длины экранирования валентных электронов. Эта длина экранирования в металле при плотной его упаковке приблизительно равна 1 а.d. Поэтому этот фактор будет работать после формирования объемного окружения в SWL, и интервал MCT может превысить 3.2 ML. Такое увеличение толщины MCT (до 4-х ML и более) согласуется с заключением, сделанным в работе [16], что "...если ... структура первого монослоя заметно отличается от структуры его собственного объема, то над первым монослоем может начаться трехмерный рост, и пленка будет расти в режиме Странски-Крастанова. Начало этого режима роста может быть замедлено на несколько монослоев, из-за воздействия подложки на большие расстояния...".

Если же адсорбция атомов на подложке происходит не в условиях заморозки и поверхность подложки не является атомно-гладкой (перестроена, неупорядочена, имеет дефекты упаковки, ступени и т.д.), то диапазон формирования SWL может начинаться и от долей ML.

Например, поверхность структуры Si(111)7 × 7 размером 49 атомов состоит из чередующихся ячеек "un-fault" и "fault", каждая из которых содержит по 6 адатомов Si. В ячейках "un-fault", упаковка атомов нормальная (типа ABC) и менее плотная как в Si(111). А в ячейках "fault" — дефектная (AB) и более плотная. Поэтому адсорбция атомов металла с большей вероятностью произойдет в ячейках "fault", либо адсорбция произойдет путем замещения адатомов Si атомами металла в ячейках "un-fault" и "fault". При этом благодаря поверхностной диффузии (если есть достаточный нагрев) произойдет равномерное заполнение этих ячеек адсорбантом, что приведет к образованию при субмонослойных покрытиях так называемых "магических" кластеров, упорядоченных в структуру 7 × 7 [17,18].

С другой стороны, когда есть соответствие (хотя бы сверхструктурное) решеток адсорбата и подложки, то, несмотря на их разнородность, возможен случай, когда SWL будет эпитаксиально стабилизирован до толщины больше чем 4 ML. Так, в условиях умеренного нагрева подложки потоком атомов металла осаждение металла на кремний приведет к его перемешиванию с подложкой и сформируется SWL силицидного состава. Этот SWL даже может вырасти эпитаксиально, если в системе металл-кремний имеется объемный силицид близкого состава, растущий на кремни эпитаксиально.

Пример — это SWL Cr со сверхструктурным сопряжением ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- $R30^{\circ}$, который образуется в системе Cr-Si(111) при напылении нескольких монослоев на умеренно-нагретую подожку [19,20]. Это происходит потому, что в системе Cr-Si(111) наблюдается эпитаксиальный рост объемного силицида CrSi [21]. Интересно, что в этой же системе при осаждении Cr на нагретую до 100°C подложку Si(111)7 × 7 наблюдается и формирование "магических" 7 × 7 кластеров [22].

Система Fe-Si(001) подобна системе Cr-Si(111) в том плане, что в ней тоже наблюдается эпитаксиальный рост метастабильного FeSi со структурой CsC1 [23]. А аналогия в части "магических" кластеров Cr на Si(111) со структурой 7×7 только качественная, поскольку на Si(001) кластеры могут проявляться только в виде цепочек из атомов Fe, что приведет к структуре 2×1 .

Таким образом, основная задача настоящей работы выявить и описать основные стадии роста SWL в системе Fe-Si(001) в условиях заморозки. Проведенные исследования позволили определить толщину осажденного слоя, при которой происходит переход SWL-BP в этой системе и показать роль атомного окружения и коллективных электронных состояний в этом переходе.

2. Методика моделирования и расчета

В настоящей работе, несмотря на то что первоначальные эксперименты (как указывалось выше) были выполнены в системе Cr-Si(111), в качестве тестовой системы была выбрана система Fe-Si(001). Это связано с тем, что Fe по своей химической реактивности близок к Cr. Кроме того, по системе Fe-Si(001) имеется значительное количество данных, в том числе экспериментальные результаты группы Плюснина. (см., например, [14,15,24]). Более того, эта система представляет большой практический интерес, поскольку некоторые из ее силицидов имеют уникальные магнитные и фотонные свойства и растут на Si(001) эпитаксиально, что важно для создания гибридных кремниевых приборов спинтроники и оптоэлектроники.

Расчет проводился в суперъячейке, содержащей слойцепочку осажденных атомов Fe (серые шарики на рис. 1, 2) и подложку из атомов Si (черные шарики на рис. 1, 2). Эта суперъячейка периодически транслировалась в плоскости подложки в двух направлениях вдоль и поперек фронтальной плоскости суперъячейки, а ее размер пошагово увеличивался после осаждения слоев адсорбата (рис. 1, 2: от *а* до *f*).

Осаждение цепочки из 8 атомов Fe на верхние 5 атомов Si в суперъячейке производилось шагами. При этом атомы в цепочке располагались равномерно. Шаг осаждения атомов Fe был одинаковый — 1.6 ML $(1.2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2)$. Количество шагов осаждения Fe увеличивалось до тех пор, пока не произошел переход от SWL к BP. После каждого шага осаждения производился поиск равновесного состояния системы, и затем вычислялись ее атомная и электронная структуры. Условия заморозки SWL были выполнены путем проведения компьютерного моделирования эволюции системы Fe-Si(001) при нулевой температуре Кельвина (0 K) под действием квантово-механических сил. При этой температуре эта система трансформировалась, и атомы Fe находили равновесные состояния.

Для того чтобы проверить роль подложки в формировании электронной структуры пленки и выявить влияние толщины пленки, был проведен дополнительный эксперимент, в котором подложка Si в ориентации (001) была подогнана по параметру решетки к решетке объемного Fe (рис. 2). Для этого она была сжата на одну треть по одной оси (в направлении (011)) поперек направления рядов верхних атомов и подогнана к решетке *bcc* Fe. Это привело к утолщению подложки во фронтальной и боковой плоскости (рис. 2, *a*). Благодаря чему изменения в электронной структуре при переходе SWL к BP не были подвержены влиянию структурной перестройки осажденного Fe и были обусловлены только формированием в нем объемного атомного окружения.



Рис. 1. Атомное строение нормальной суперьячейки на различных шагах осаждения Fe на Si(001): на фрагментах *a*-*f* толщина осажденного Fe: 0, 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 ML соответственно. Серые, черные и фиолетовые шарики — это соответственно атомы: Fe, Si и H.

Вычисления были выполнены с помощью пакета FHI96spin [25], работающего на базе теории функционала плотности [26,27], а также в рамках метода псевдопотенциалов [28] и набора плоских волн с использованием одной *k*-точки зоны Бриллюэна (0,0,0). Псевдопотенциалы генерировались с помощью пакета FHI98PP [29], энергия обрезания набора плоских волн составляла 50 Ry, а обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенных градиентов. Атомную систему с трансляционной симметрией задавали в суперъячейке и при расчете транслировали в трех направлениях с периодами a(X), b(Y), c(Z) для двух вариантов суперъячейки: А — рис. 1 и В — рис. 2. Величины параметров a(X), b(Y) и c(Z) суперьячеек были равны, соотвественно: А — 3.846, 10.166 и 20.109 Å и В — 2.883, 10.166 и 20.109 Å.

В качестве подложки использовали пластину Si с поверхностью (001), которая содержала четыре атомных слоя по 5 атомов. При этом оборванные связи нижнего слоя пластины насыщали атомами водорода (на рис. 1 и 2 они показаны фиолетовыми шариками). Позиции самых нижних атомов Si подложки были фиксированы. Остальные атомы, включая атомы водорода, могли смещаться под действием межатомных сил в процессе движения к равновесному положению.

Вначале проводили расчет системы со слоем железа толщиной в 1 а.d. Fe. А после достижения в нем равновесия, наносили второй слой такой же толщины и так далее.... Атомы Fe наносили на некотором расстоянии от подложки в виде линейных цепочек в промежуток между верхними рядами поверхности (001) Si. В варианте B, из-за того что кремний был искусственно сжат в 1.33 раза по одной оси (перпендикулярно атомным цепочкам в направлении $\langle 011 \rangle$), атомы железа в цепочке упаковывались, как в кристалле bcc-Fe.

Были получены равновесные величины полной энергии, равновесные конфигурации атомов и наборы величин энергии и плотности электронных состояний (DOS). При этом уровни DOS размывали с помощью функции Гаусса, которая имела полуширину 0.1 eV. Кроме того, для сравнения данных были вычислены DOS для кристаллов *bcc*-Fe и *fcc*-Fe.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Изменение атомной структуры по мере осаждения слоев Fe

Эксперимент А. Как видно из рис. 1, *a*, *b*, на первом шаге цепочка из 8 атомов Fe легла на подложку в виде "змейки" из смещенных поочередно вверх и вниз



Рис. 2. Атомное строение сжатой суперьячейки на различных шагах осаждения Fe на Si(001): на фрагментах *a*-*f* толщина осажденного Fe: 0, 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 ML соответственно. Серые, черные и фиолетовые шарики — это соответственно атомы: Fe, Si и H.

атомов и расположилась в углублениях между верхними атомными рядами Si. В результате этого, атомы Fe сформировали слой 2D-SWL среднего состава Fe₂Si_{1+x} (x = 0.25), в котором атомы Fe имели 2-х кратную координацию с ближайшими соседними атомами Si. При этом атомы Fe сместили соседние атомы Si, образовали с ними боковую связь и оставили один атом Si (посредине ячейки) несвязанным. Отметим, что к составу Fe₂Si_{1+x} близок состав Fe₅Si₃ в слое Fe (толщиной 1.5 ML), полученном в работе [30] электронно-лучевым осаждением Fe на Si(001) при комнатной температуре. Это, с одной стороны, подтверждает результат настоящего моделирования, а с другой — свидетельствует о соблюдении условий заморозки в работе [30].

На следующих 2-м (рис. 1, c), 3-м (рис. 1, d) и 4-м (рис. 1, e) шагах, 2-я, 3-я и 4-я цепочки атомов Fe располагались также "змейками" посредине между уже осажденными "змейками". При 3.2 ML 1-я цепочка легла более плотно над верхним рядом атомов Si, сформировав 2D-SWL Fe с 2-х кратной координацией атомов. А 3-я и 4-я цепочки при 4.8 и 6.4 ML сформировали с нижележащими слоями 3D-SWL Fe, в котором координация атомов возросла до шести и соответственно до десяти.

В 3D-SWL уже имелось 3-х мерное окружение ряда атомов Fe другими рядами атомов Fe, а также координация, типичная для объемных фаз. По расположению атомов, как видно из сопоставления рис. 1 и 2 на этом шаге, решетка Fe этого 3*D*-SWL была похожа на *bc*моноклинную: она была сжата по толщине, расширена по горизонтальной оси и деформирована, образовав наклон одной из граней к этой оси.

Отметим, что пленке Fe при толщине 3.2–6.4 ML не соответствует состав FeSi, полученный осаждением пяти ML Fe на Si(001) из накаленной нити Fe [31]. Возможно, высокая температура нити в настоящей работе обеспечила высокую тепловую мощность пара, а это, как было показано в работе [32], способствует перемешиванию. В отличие от этого в работе [32] перемешивания удалось избежать и была получена пленка Fe за счет пониженной температуры источника Fe (брусок Fe, обернутый W проволокой). А этот результат согласуется с результатом настоящего моделирования.

На 5-м шаге (рис. 1, f), осаждение Fe сделало неустойчивой bc-моноклинную решетку, и она перестроилась: расширилась по толщине и "выправилась" по наклону. В результате, сформировалась bc-тетрагональная решетка с координаций в 10 атомов, похожая на этом шаге на bcc-решетку в эксперименте B, но расширенная по отношению к ней по глубине (перпендикулярно фронтальной плоскости).



Рис. 3. Электронная структура нормальной суперьячейки на различных шагах осаждения Fe на Si(001): на фрагментах *a*-*f* толщина осажденного Fe: 0, 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 ML соответственно.

При этом произошла коренная перестройка атомов в подложке Si: они поменяли тип упаковки, и перешли в такое же фронтальное положение, как в случае эксперимента B, где подложка было сжата перпендикулярно фронтальному направлению (рис. 2, f). Этот тип упаковки атомов Si вероятнее всего соответствует гексагональной фазе высокого давления кремния [33], у которой базовая плоскость совпадает с фронтальной плоскостью, но которая искажена напряжениями между пленкой Fe и фиксированными нижними атомами Si.

То, что стабильная фаза Fe с *bcc*-решеткой еще не формируется на Si(001) при восьми ML, подтверждает и фазовая диаграмма системы Fe-Si(001), приведенная в [34]. Вместе с тем исследование многослойных структур Fe/FeSi показывает, что под влиянием соседних слоев FeSi существует метастабильная фаза Fe [35]. Возможно, что тип упаковки в фазе Fe, образованной при восьми ML, подобен упаковке в этой фазе (тип упаковки CsCl). Отметим, что исследования роста Pb на Si(111) при 150 K также показали, что объемная фаза Pb формируется, только начиная с десяти ML Pb [36]. Отметим, также, что двухстадийное поведение системы в данном эксперименте похоже на двухстадийный рост Fe на Si(001) с эпитаксиальной прослойкой CoSi2 [37]. В этом случае решетка Fe претерпевала тетрагональное искажение на первой стадии, а на второй стадии (в более толстых слоях) релаксировала к своей естественной f cc-решетке.

Эксперимент В. В этом случае фронтальное сжатие подложки Si(001), как следует из рис. 2, *a*, привело к ее разуплотнению за счет того, что ее верхние слои изменили тип упаковки по толщине — на менее плотный тип и оторвались от нижнего (фиксированного) слоя атомов Si.

Поэтому, как видно из рис. 2, b, на первом шаге атомы Fe проникли глубже в подложку и перемешались (во фронтальной плоскости) с верхними двумя слоями Si, образовав с ними состав FeSi. А самый нижний из верхних слоев Si увеличил свой состав до семи и сблизился с фиксированными самыми нижними атомами Si.

Отметим, что в обоих экспериментах A и B силицидный состав 2D-SWL на 1-м шаге осаждения (рис. 1, *b*,



Рис. 4. Электронная структура сжатой суперьячейки на различных шагах осаждения Fe на Si(001): на фрагментах *a*-*f* толщина осажденного Fe: 0, 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 ML соответственно.

2, b) реализовался за счет погружения Fe в междоузлия кремния. Но в эксперименте В произошло перемешивание до состава FeSi и одновременно потеря упорядоченного расположения атомов Fe. Очевидно, сжатие решетки способствовало этому и формирование неупорядоченной смеси FeSi стало энергетически более выгодным.

На следующих 2-м (рис. 2, c), 3-м (рис. 2, d), 4-м (рис. 2, e) и 5-м (рис. 2, f) шагах атомы Fe ложились почти как в случае A, но менее плотно и более разупорядоченно, формируя слой за слоем тип упаковки объемного bcc-Fe с координацией в 10 атомов. При этом промежуточный слой 2D-SWL FeSi сохранялся неизменным, а трехмерное окружение рядов Fe и уплотнение атомов подложки Si завершились на 4-м шаге.

На 5-м шаге (рис. 2, f) атомы Fe упорядочились в рядах фронтально и сформировалась bcc-решетка стабильной фазы объемного Fe. При этом подложка Si приобрела более плотную упаковку слоев в виде деформированной гексагональной фазы высокого давления Si (см. выше). В экспериментах A (рис. 1, f) и B (рис. 2, f) сформированные на этом шаге решетки Fe и Si были похожи во фронтальной плоскости, но они оказались зеркальными по отношению к друг к другу. Очевидно, это отличие связано с тем, что в эксперименте A в отличие от эксперимента B сформировалась метастабильная фаза. Об этом говорит то, что энергия системы на этом шаге в эксперименте A была в среднем на 1.73 Ry выше, чем в эксперименте B.

3.2. Изменение электронной структуры по мере осаждения слоев Fe

Отличие структуры DOS подложек Si в экспериментах A (рис. 3, a) и B (рис. 4, a) состояло в том, что в эксперименте B фронтальное сжатие решетки Si(001) и ее разуплотнение по толщине (см. выше) привело к дегибридизации DOS и появлению в них выраженной линейчатой структуры.

Как видно из рис. 3, *b* и 4, *b*, на первом шаге DOS возросла по краям валентной и свободной зон, а также по разным сторонам уровня Ферми. Это связано с

образованием связывающих и антисвязывающих состояний d-состояний металла и *sp*-состояний кремния при их гибридизации [1,38] и коррелирует с образованием силицидных 2D твердых смачивающих слоев (SWLs) со средним составом Fe₂Si_{1+x} и соответственно FeSi (см. разд. 3.1). В эксперименте В это привело, кроме устранения линейчатой структуры DOS, к сдвигу минимума DOS за уровень Ферми. Этот сдвиг соответствует данным работы [39], где приведена электронная структура FeSi с минимумом DOS, расположенным на 0.81 eV выше уровня Ферми.

На следующих 2-м, 3-м и 4-м шагах (соответственно рис. 3, c, 4, c; 3, d, 4, d; 3, e, 4, e) вклад d-состояний металла возрастал пропорционально толщине Fe, а вклады гибридизированных d- и sp-состояний убывали. При этом запрещенная зона вблизи уровня Ферми исчезла уже на 2-м шаге, а силицидная электронная структура полностью исчезла на 4-м шаге. Это соответствует рассмотренному выше росту силицидных прослоек в виде 2D-SWLs и росту поверх них SWL Fe. Отличия структуры DOS для экспериментов A (рис. 3) и B (рис. 4) на 1-м, 2-м и 3-м шагах могут быть связаны с формированием на 1-м шаге различных типов силицидных связей (Fe₂Si и FeSi).

На 4-м шаге, как показало сравнение с электронной структурой fcc- и bcc-Fe и как видно из сопоставления рис. 3 и 4, сформировалась электронная структура, подобная таковой для объемной фазы bcc-Fe. Очевидно, что это произошло благодаря 10-ти кратной координации атомов в решетках 3D-SWLs (разд. 3.1).

Поэтому на 5-м шаге (рис. 3, f и 4, f), 3D-SWLs Fe стали нестабильны, и произошел переход к более стабильному типу упаковки Fe (bcc-Fe) с формированием соответствующей DOS. Тем не менее в эксперименте A структура DOS на этом шаге существенно отличалась от структуры DOS bcc-Fe в эксперименте B. Это отличие характеризовалось наличием острого пика, повышенной величиной DOS и обрывом DOS в диапазоне энергий, соответственно: от -0.25 до -2.25 eV; от -3.5 до -5 eV и от 3.5 до 4 eV. Эти отличия связаны с формированием объемных фаз (BP) Fe: в эксперименте A — метастабильной BP с bc-тетрагональной решеткой Fe и в эксперименте B — стабильной BP с bcc-решеткой (для которой характерен минимум DOS вблизи энергии 1 eV).

Сопоставление полученных результатов в эксперименте A с данными по росту Fe на Si(001) в условиях заморозки (комнатная температура подложки и пониженная температура пара — см. [14]) показало их хорошее совпадение. В частности, переход к BP Fe происходил между 7.5 и 15 ML Fe, что соответствует диапазону в настоящем моделировании от 6.4 до 8 ML.

Заключение

Методом квантово-механического моделирования обнаружено, что независимо от нормального (А) или

сжатого (В) по оси (011) состояния подложки кремния рост твердого смачивающего слоя железа происходит с формированием на первой стадии 2D-силицида. После 2D-силицида последовательно формируются 2D- и 3Dсмачивающие слои и затем объемные фазы железа. Найдено, что объемным фазам предшествует увеличение в смачивающем слое координации атомов железа до величины, соответствующей объемному окружению в железе, и формирование в нем валентных зон, близких по структуре и электронной плотности к соответствующим зонам в объемной фазе железа. Формирование валентных зон усиливает электронное взаимодействие внутри смачивающего слоя железа, а также между ним и подложкой кремния, и создает напряжения в системе пленка (смачивающий слой)-подложка. Релаксация последних вызывает трансформацию этой системы, которая сопровождается переходом смачивающего слоя к метастабильной и стабильной объемной фазе, для Аи соответственно В-типов подложки, а также сопровождается формированием в этих подложках фаз высокого давления кремния.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- J.H. Weaver. Studies of Silicon-Refractory Metal Interfaces: Photoemission Study of Interface Formation and Compound Nucleation. Final report No AD-A-150075/0/XAB (Minnesota Univ., Minneapolis, USA, 1984). https://doi.org/10.21236/ada135340
- [2] J.H. Weaver. Phys. Today, **39** (1), 24 (1986). https://doi.org/10.1063/1.881062
- [3] J.H. Weaver. http://jhweaver.matse.illinois.edu/JHW.pdf
- [4] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ, 74 (10), 1 (2004).
 [М.V. Gomoyunova, I.I. Pronin. Tech. Phys., 49 (10), 1249 (2004). https://doi.org/10.1134/1.1809696]
- [5] Н.И. Плюснин, А.В. Костюк (ред.). Твердый смачивающий слой (Большая российская энциклопедия, М., 2024) (в печати)
- [6] Н.И. Плюснин. ФТТ, **61** (12), 2421 (2019). https://doi.org/10.21883/ftt.2019.12.48567.07ks [N.I. Plyusnin. Physics Solid State, **61** (12), 2431 (2019). https://doi.org/10.1134/s1063783419120394]
- J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken. Reports Progr. Phys., 47 (4), 399 (1984). https://doi.org/10.1088/0034-4885/47/4/002
- [8] В.Г. Лифшиц, Н.И. Плюснин. Электронная структура и силицидообразование в тонких пленках переходных металлов на кремнии (ИАПУ ДВНЦ АН СССР, Владивосток, 1984), препринт № 18, вып. 127, 35 с.
- [9] В.Г. Лифшиц, Н.И. Плюснин. Поверхность. Физика, химия и механика, 9, 78 (1984). [V.G. Lifshits, N.I. Plusnin. Phys., Chem. Mechan. Surf., 3, 2669 (1985).]
- [10] В.К. Адамчук, И.В. Любинецкий, А.М. Шикин. Письма в ЖТФ, 12 (17), 1056 (1986).

- [11] P.W. Anderson. In: Elementary Excitations in Solids, Molecules, and Atoms. Part A (Springer US, Boston, MA, 1974). https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2820-9_1
- [12] F. Flores, J. Ortega, R. Pérez. Surf. Rev. Lett., 6 (03–04), 411 (1999). https://doi.org/10.1142/s0218625x99000421
- [13] J.C. Inkson. J. Phys. C: Solid State Phys., 6 (8), 1350 (1973). https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/8/004
- [14] Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.А. Китань, С.В. Крылов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 9, 86 (2009). [N.I. Plyusnin, V.M. Il'yashchenko, S.A. Kitan', S.V. Krylov. J. Surf. Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 3, 734 (2009). https://doi.org/10.1134/s1027451009050139]
- [15] Н.И. Плюснин. Конденсированные среды и межфазные границы, **25** (4), (2023).
- [16] H. Brune, K. Kern. Chem. Phys. Solid Surf., 8, 149 (1997). https://doi.org/10.1016/s1571-0785(97)80008-9
- [17] U.K. Köhler, J.E. Demuth, R.J. Hamers. Phys. Rev. Lett., 60 (24), 2499 (1988). https://doi.org/10.1103/physrevlett.60.2499
- [18] St. Tosch, H. Neddermeyer. Phys. Rev. Lett., 61 (3), 349 (1988). https://doi.org/10.1103/physrevlett.61.349
- [19] В.Г. Лифшиц, В.Г. Заводинский, Н.И. Плюснин. Поверхность. Физика, химия и механика, 3, 82 (1983).
 [V.G. Lifshits, V.G. Zavodinskii, N.I. Plyusnin. Phys., Chem. Mechan. Surf., 2, 784 (1984).]
- [20] Н.Г. Галкин, В.Г. Лифшиц, Н.И. Плюснин. Поверхность. Физика, химия и механика, **12**, 50 (1987).
- [21] P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner. Solid State Commun., 65 (10), 1217 (1988). https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90926-x
- [22] O.A. Utas, T.V. Utas, V.G. Kotlyar, A.V. Zotov,
 A.A. Saranin, V.G. Lifshits. Surf. Sci., 596 (1-3), 53 (2005). https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.004
- [23] H. Von Känel, K.A. Mäder, E. Müller, N. Onda, H. Sirringhaus. Phys. Rev. B, 45 (23), 13807 (1992).
- [24] Н.И. Плюснин. ЖТФ, 93 (1), 155 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57077.199-23 [N.I. Plusnin. Tech. Phys., 68 (1), 146 (2023). https://doi.org/10.21883/tp.2023.01.55449.191-22]
- [25] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Comp. Phys. Commun., 107 (1–3), 187 (1997).
- Comp. Phys. Commun., **107** (1–3), 187 (1997). https://doi.org/10.1016/s0010-4655(97)00117-3 [26] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136** (3B), B864 (1964).
- https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864
- [27] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev., 140 (4A), A1133 (1965). https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133
- [28] M.L. Cohen, V. Heine. In: *Solid State Physics*, 24. Ed.
 H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. (Academic Press, NY., 1970), 37. https://doi.org/10.1016/s0081-1947(08)60070-3
- [29] M. Fuchs, M. Scheffler. Comp. Phys. Commun., 119 (1), 67 (1999). https://doi.org/10.1016/s0010-4655(98)00201-x
- [30] M. Hasegawa, N. Kobayashi, N. Hayashi. Surf. Sci., 357, 931 (1996). https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00294-4
- [31] K. Konuma, J. Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, J.W.M. Frenken, E. Vlieg, J.F. van der Veen. J. Appl. Phys., 73 (3), 1104 (1993). https://doi.org/10.1063/1.353273
- [32] Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.В. Крылов, С. Китань. Письма в ЖТФ, 33 (11), 79 (2007). https://doi.org/10.21883/pjtf.2018.21.46857.17439
 [N.I. Plyusnin, V.M. Il'yashchenko, S.V. Krylov, S.A. Kitan'. Tech. Phys. Lett., 33 (6), 486 (2007).

[33] L. Fan, D. Yang, D. Li. Materials, 14 (14), 3964 (2021). https://doi.org/10.3390/ma14143964

https://doi.org/10.1134/s1063785007060132]

- [34] J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segovia, E.G. Michel, R. Miranda. Surf. Sci., 371 (2-3), 297 (1997). https://doi.org/10.1016/s0039-6028(96)01013-8
- [35] R. Moons, S. Degroote, J. Dekoster, A. Vantomme,
 G. Langouche. Nucl. Instrum. Methods Phys. Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 136, 268 (1998). https://doi.org/10.1016/s0168-583x(97)00695-2
- [36] Y.F. Zhang, J.F. Jia, Z. Tang, T.Z. Han, X.C. Ma, Q.K. Xue. Surf. Sci., **596** (1–3), L331 (2005). https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.006
- [37] P. Bertoncini, P. Wetzel, D. Berling, G. Gewinner, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron Bohnes. Phys. Rev. B, 60 (15), 11123 (1999). https://doi.org/10.1016/s0039-6028(00)00180-1
- [38] A. Franciosi, J.H. Weaver. Surf. Sci., 132 (1-3), 324 (1983). https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90545-9
- [39] H. Wu, P. Kratzer, M. Scheffler. Phys. Rev. B, 72 (14), 144425 (2005). https://doi.org/10.1103/physrevb.72.144425