

08,10

## Моделирование атомного и электронного строения твердого смачивающего слоя Fe на Si(001), полученного послойным осаждением

© Н.И. Плюснин<sup>1</sup>, В.Г. Заводинский<sup>2</sup>, О.А. Горкуша<sup>2</sup><sup>1</sup> Военная академия связи,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Хабаровское отделение Института прикладной математики ДВО РАН,  
Хабаровск, Россия

E-mail: nikolayplusnin@gmail.com

Поступила в Редакцию 22 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2023 г.

Принята к публикации 30 декабря 2023 г.

Методом квантово-механического моделирования в рамках теории функционала электронной плотности изучена атомная и электронная структура твердого смачивающего слоя (SWL) Fe в процессе его роста при послойном нанесении (монослой за монослоем) на Si(001). Показано, что атомы Fe в SWL занимают промежутки между атомными рядами вдоль димерных цепочек Si(001)– $2 \times 1$ , а рост Fe происходит путем стратификации SWL двумерными (2D) слоями, верхний из которых имеет структуру и состав, соответственно, при толщине: 1–2 ML —  $(1 \times 1)$ -FeSi; 3 ML —  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Fe<sub>3</sub>Si; 3 ML, 4 ML и 5 ML —  $(1 \times 1)$ -Si,  $(1 \times 1)$ -FeSi и  $(2 \times 1)$ -Fe<sub>2</sub>Si; и 6–7 ML —  $(1 \times 1)$ -Fe. В то же время, начиная с толщины  $d = 2$  ML, атомы подложки изменяют свою упаковку на гексагональную (с дефектами упаковки). В электронной структуре все это приводит к гибридизации состояний, изменению формы и положения полос с удалением их от уровня Ферми по энергии, заполнению состояний на этом уровне, и, при 2–3 ML, — нивелированию запрещенной зоны на нём до полного ее исчезновения.

**Ключевые слова:** стратификация, упаковка атомов, плотность электронных состояний, квантово-механическое моделирование.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57251.273

### 1. Введение

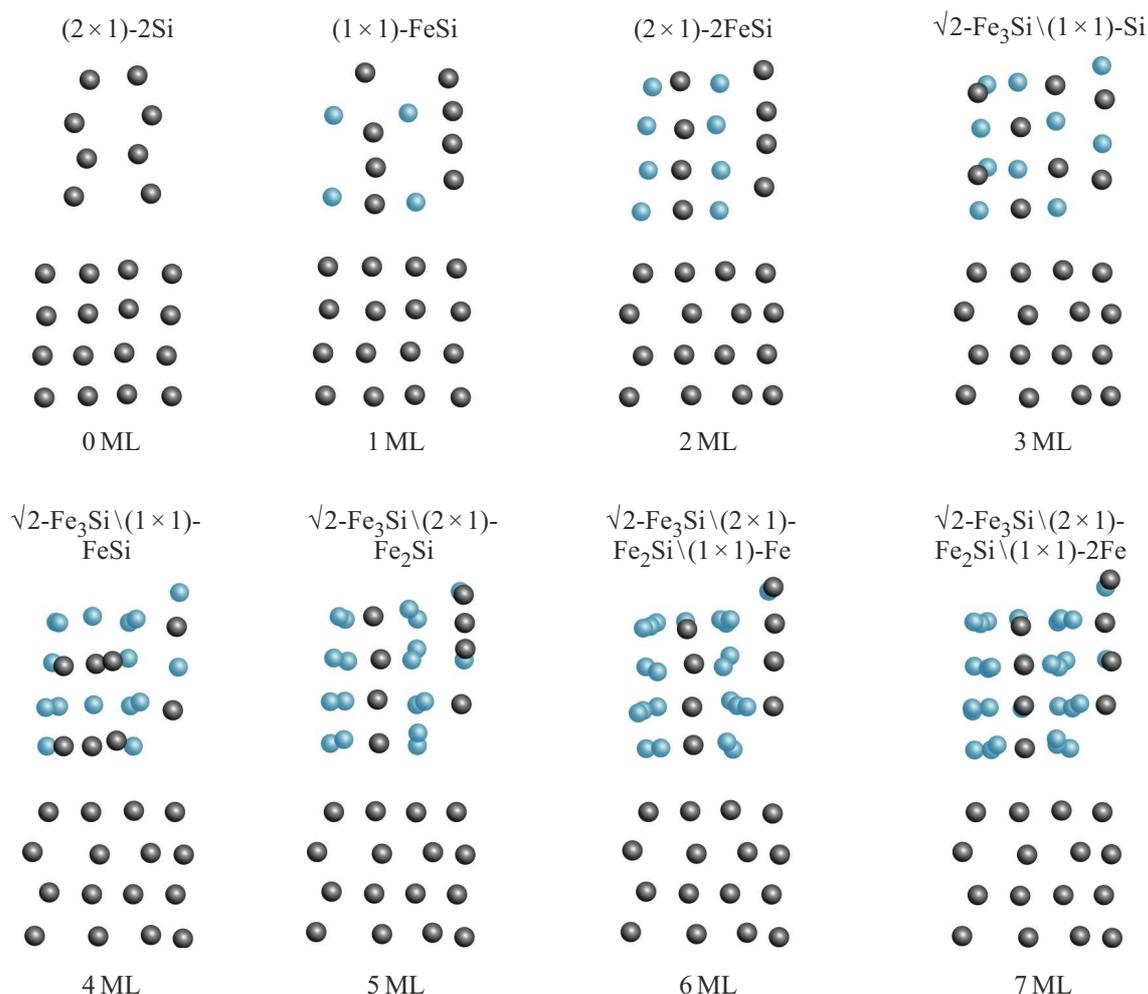
Идеальность интерфейса „ферромагнитный металл–полупроводник“ имеет большое значение для наноэлектроники и спинтроники и зависит от метода его формирования. В связи с этим, формированию интерфейса Fe–Si было посвящено достаточно большое число работ не только при комнатной [1–9], но и при более низкой [10–12] температуре подложки. Однако понижению температуры пара не придавалось значения, а пониженная температура подложки не привела к росту твердого (замороженного) смачивающего слоя (SWL) Fe, который может рассматриваться как „затравочный слой“ для формирования совершенного интерфейса Fe–Si. Поэтому, с учетом необходимости понижения температуры пара, были проведены эксперименты (см. [13–16]), в которых был сформирован SWL Fe. Оказалось, что его формирование сопровождалось сегрегацией Si и одновременной перестройкой приграничного слоя подложки Si в металлическую фазу Si (см. [15]). Недавно мы провели моделирование роста SWL в системе Fe–Si(001), используя осаждение металла в виде плотных „атомных цепочек“ [17], и обнаружили, что в этой модели механизм роста отличается от полученного в экспериментах: перемешивание и перестройка Si происходили значительно позже и без сегрегации Si.

По-видимому, причина этого различия — осаждение Fe „атомными цепочками“.

Мы предположили, что если осуществлять осаждение Fe в виде двумерного (2D) слоя атомов, а не „атомных цепочек“, то механизм роста SWL Fe на Si(001) будет другим. Как оказалось, в новых условиях, механизм роста SWL лучше соответствует эксперименту [13]: уже до 3 ML формируется смесь Fe–Si. Более того, рост SWL сопровождается его стратификацией, что проявляется в специфических особенностях электронной структуры, и другими особенностями.

### 2. Методика моделирования и расчета

Расчет проводили на суперъячейке размером  $7.69 \times 7.69 \times 21.16 \text{ \AA}^3$ , которая содержала шесть монослоев (каждый из четырех атомов) ячейки Si(001) —  $2 \times 1$  с нижним фиксированным слоем, насыщенным атомами водорода. Атомы железа осаждали монослоями ( $1 \text{ ML} = 0.68 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) из 4-х атомов, расположенных близко к наиболее выгодным позициям. Шаг осаждения был один монослой, а общее количество шагов было равно 7. После каждого осаждения производили поиск равновесного состояния системы Fe–Si(001) в процессе ее эволюции при нуле Кельвина (0 K) под действием



**Рис. 1.** Расположение атомов Fe (шарики стального цвета) и Si (шарики черного цвета) в SWL, а также атомов Si в нижних 4-х слоях подложки Si. Количество атомов Fe увеличивается с толщиной: 1 ML — 4; 2 ML — 8; 3 ML — 12; 4 ML — 16; 5 ML — 20; 6 ML — 24; 7 ML — 28. Над картинкой каждого SWL приведено условное обозначение структурного типа SWL (см. текст).

квантово-механических сил. Вычисления были выполнены с помощью пакета FHI96spin [18], работающего на базе теории функционала плотности [19,20], а также в рамках метода псевдопотенциалов [21] и набора плоских волн — с использованием одной  $k$ -точки зоны Бриллюэна  $(0,0,0)$ . Псевдопотенциалы генерировались с помощью пакета FHI98PP [22], энергия обрезания набора плоских волн составляла  $40 R_y$ , а обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенных градиентов. Кроме координат атомов, были вычислены суммарные и локальные плотности состояний (DoS), привязанные к отдельным атомным слоям. Полученные уровни (DoS) „размывали“ с помощью функции Гаусса с полушириной  $0.075$  eV.

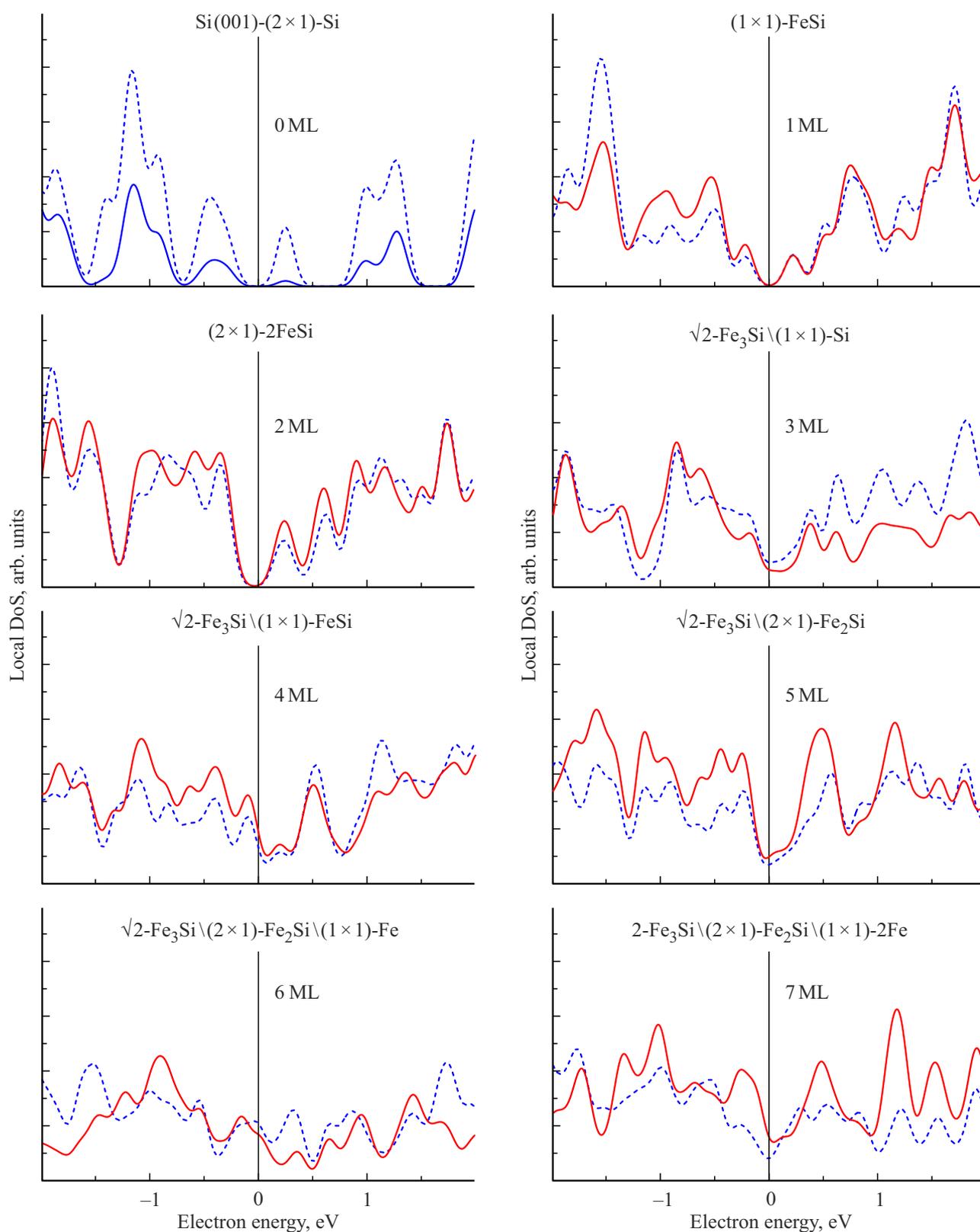
### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано расположение атомов Fe (шарики стального цвета) и атомов Si (шарики черного цвета)

в SWL (в верхней части соответствующих фрагментов) и в нижних 4-х слоях подложки Si(001)— $2 \times 1$ .

При покрытии 0 ML показаны два верхних монослоя атомов Si (димеры). Количество монослоев/атомов Si в подложке неизменно ( $4/16$ ), а монослоев/атомов Fe в SWL увеличивается с толщиной от  $1/4$  до  $7/28$ . На рис. 1 приведены обозначения структурных типов соответствующих SWL, учитывающих состав слоев, их количество и тип их упорядочения: „ $1 \times 1$ “, „ $2 \times 1$ “ и „ $\sqrt{2}$ “ (где „ $\sqrt{2}$ “ краткое обозначение структуры  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ). Эти типы были идентифицированы путем детального исследования строения супер-ячеек, включая виды сверху, снизу, сбоку и виды при различных поворотах.

На рис. 1 видно, что атомы Fe предпочитают позиции в междоузлиях вдоль направления димерных рядов Si(001)— $2 \times 1$ . Кроме того, видно, что структурный тип SWL каждый раз изменяется с толщиной. При 1–2 ML это 2D  $(1 \times 1)$ –FeSi, а после 2-х монослоев



**Рис. 2.** Зависимости локальной DoS в SWL (красные кривые) и в подложке (пунктир синего цвета) от энергии электронных состояний и количества монослоев осажденного Fe (различных структур SWL). Локальная DoS в SWL соответствует верхнему его слою, а в подложке Si — 4-му снизу ее слою.

это 2D ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45°–Fe<sub>3</sub>Si. И уже на Fe<sub>3</sub>Si растут 2D: (1 × 1)–Si ( $d = 3$  ML); (1 × 1)–FeSi ( $d = 4$  ML) и (2 × 1)–Fe<sub>2</sub>Si ( $d = 5$  ML). И далее, на (2 × 1)–Fe<sub>2</sub>Si, растет 2D: (1 × 1)–Fe ( $d = 6–7$  ML). Такой механизм роста можно назвать: „последовательный рост с перемешиванием и стратификацией“.

На рис. 1 также видна структурная перестройка нижних рядов подложки (не затронутых перемешиванием с Fe) в решетку с гексагональной упаковкой и с дефектами упаковки. Это произошло уже при 2-х ML, когда сформировалась двухмонослойная 2D фаза состава Fe–Si.

На рис. 2 показаны зависимости локальной электронной структуры SWL от количества ML осажденного Fe для верхних атомов SWL (пунктирные кривые, красный цвет) и верхнего (димеры) и четвертого снизу слоя атомов подложки (пунктирная и, соответственно, сплошные кривые; синий цвет). Прежде всего, очевидна схожесть DoS верхних слоев подложки и SWL, (независимо от толщины SWL) с DoS в объеме подложки. Это связано со структурным подобием SWL и подложки (рис. 1). Вместе с тем, в процессе роста Fe наблюдается изменение формы полос DoS, что очевидно связано, с регидризацией — гибридной состояний Si и Fe при росте различных 2D-структур Fe–Si.

С другой стороны, при одном ML и толщинах, больших 1 ML, электронная структура повела себя поразному. Объяснение этому дают эффекты эволюции электронной структуры переходных *d*-металлов при малых покрытиях [23]. Это: 1) эффект сужения/расширения *d*-полосы металла, из-за понижения/повышения координации атомов и, соответственно, меньшего/большого перекрытия их электронных оболочек и 2) эффект удаления/приближения *d*-полосы к уровню Ферми при увеличении/уменьшении реактивности покрытия, в частности, из-за изменения доли реагентов (в данном случае металла и кремния).

Подобные эффекты, очевидно, наблюдаются и в наших экспериментах. При 1-м ML полосы DoS сузились и приблизились к уровню Ферми из-за того, что димеры были разрушены, связь Si–Si в них была замещена на связь Fe–Si, и атомы Si расположились (см. рис. 1) так, как в объеме подложки — с понижением их координации (перекрытия их электронных оболочек). При этом зарядовый баланс уменьшил реактивность покрытия. При больших толщинах полосы расширялись с увеличением толщины и удалялись от уровня Ферми, благодаря а) обогащению Fe SWL, б) увеличению координации атомов и в) повышению реактивности покрытия. Кроме того, после 1-го ML подложка изменила свою упаковку атомов в гексагональную с дефектами упаковки. В целом, при 3-х ML, все это привело к нивелированию и исчезновению запрещенной зоны вблизи уровня Ферми.

Отметим, что в литературе имеются работы по эпитаксии объемных фаз Fe на Si(001), в том числе, на силицидных прослойках: например, работы [24–27].

Но SWL Fe — это низкоразмерная фаза, имеет толщину в несколько монослоев, и рост SWL Fe осуществляют в условиях заморозки [14–17]. Использование SWL Fe для двумерного шаблона (template) при эпитаксии Fe на Si(001) еще предстоит исследовать.

## 4. Заключение

Найдены особенности атомного строения SWL в процессе роста Fe на Si(001): 1) стратификация SWL по составу двумерных слоев и их структурному типу, 2) обогащение растущего SWL Fe с промежуточной стадией поверхностной сегрегации двумерного Si, 3) более плотное расположение атомов Fe в SWL, чем в чистой подложке Si, 4) расположение Fe в SWL атомными рядами, параллельными направлению димеризации поверхности Si(001), 5) подобие структуры SWL структуре подложки и 6) гексагональный с дефектами тип упаковки подложки Si после 1-го ML. Выявлены также особенности электронной структуры SWL: 1) расширение, после 1-го ML, гибридных полос Fe и Si с их перекрытием на уровне Ферми и удалением их центра от этого уровня и 2) исчезновение, при 2–3-х монослоях, запрещенной зоны вблизи уровня Ферми.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобороны Российской Федерации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.M. Gallego, R. Miranda. *J. Appl. Phys.* **69**, 3, 1377 (1991).
- [2] Q.-G. Zhu, H. Iwasaki, E.D. Williams, R.L. Park. *J. Appl. Phys.* **60**, 7, 2629 (1986).
- [3] X. Wallart, H.S. Zeng, J.P. Nys, G. Delmai. *Appl. Surf. Sci.* **56–58**, Part 1, 427 (1992).
- [4] M. Fanciulli, S. Degroote, G. Weyer, G. Langouche. *Surf. Sci.* **377**, 529 (1997).
- [5] Y. Ufuktepe, M. Onellion. *Solid State Commun.* **76**, 2, 1919 (1990).
- [6] N.G. Gheorghe, M.A. Husanu, G.A. Lungu, R.M. Costescu, D. Macovei, C.M. Teodorescu. *J. Mater. Sci.* **47**, 4, 1614 (2012).
- [7] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi. *Appl. Surf. Sci.* **65–66**, 800 (1993).
- [8] J. Alvarez, A.L. Vázquez de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda. *Phys. Rev. B* **47**, 23, 16048(R) (1993).
- [9] K. Rührschopf, D. Borgmann, G. Wedler. *Thin Solid Films* **280**, 1–2, 171 (1996).
- [10] F. Zavaliche, W. Wulfhekel, H. Xu, J. Kirschner. *J. Appl. Phys.* **88**, 9, 5289 (2000).

- [11] Z.H. Nazir, C.-K. Lo, M. Hardiman. *J. Magn. Magn. Mater.* **156**, 1-3, 435 (1996).
- [12] W.-T. Tu, C.-H. Wang, Y.-Y. Huang, W.-C. Lin. *J. Appl. Phys.* **109**, 2, 023908 (2011).
- [13] N.I. Plusnin, V.M. Il'yashchenko, S.A. Kitan', S.V. Krylov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **100**, 5, 052094 (2008).
- [14] Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.А. Китань, С.В. Крылов. *Поверхность. Рентген, синхротрон и нейтрон. исслед.* **9**, 86 (2009).
- [15] A.M. Maslov, N.I. Plusnin. In: *Physics and Technology of Nanostructured Materials IV. Ser. Defect and Diffusion Forum* **386** (2018). P. 15–20.
- [16] Н.И. Плюснин. *ЖТФ* **93**, 1, 155 (2023). [N.I. Plusnin. *Tech. Phys.* **93**, 1, 146 (2023)].
- [17] В.Г. Заводинский, Н.И. Плюснин, О.А. Горкуша. *ЖТФ* **94**, 1 (2024). В печати.
- [18] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **107**, 1–3, 187 (1997).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3B, B864 (1964).
- [20] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 4A, A1133 (1965).
- [21] M.L. Cohen, V. Heine. In: *Solid State Phys.* / Eds H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, N.Y. (1970). V. 24. P. 38–249.
- [22] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **119**, 1, 67 (1999).
- [23] A. Groß. *J. Computat. Theor. Nanosci.* **5**, 5, 894 (2008).
- [24] P. Bertoncini, D. Berling, P. Wetzel, A. Mehdaoui, B. Loegel, G. Gewinner, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron-Bohnes. *Surf. Sci.* **454–456**, 755 (2000).
- [25] P. Bertoncini, P. Wetzel, D. Berling, A. Mehdaoui, B. Loegel, J.C. Peruchetti, G. Gewinner, V. Pierron-Bohnes, J.F. Bézar, H. Renevier. *Phys. Rev. B* **65**, 15, 155425 (2002).
- [26] S.-F. Chen, H.-C. Chung, C.-P. Liu. *Cryst. Growth. Des.* **8**, 11, 3885 (2008).
- [27] L.C. Benetti, S.G. Alves, V.C. Zoldan, E. de Almeida Isoppo, C. Campos Plá Cid, Q. Lin, F.D.A. Araújo Reis, G. Zangari, A.A. Pasa. *Cryst. Growth. Des.* **23**, 11, 7958 (2023).

Редактор Е.В. Толстякова